

Е. Л. ЖАВЖАРОВ, д. ф.-м. н. В. М. МАТЮШИН

Украина, Запорожский национальный технический университет
E-mail: jin@zntu.edu.ua

Дата поступления в редакцию
13.04 2006 г.

Оппонент к. т. н. В. Е. КУТНИЙ
(ННЦ "ХФТИ", г. Харьков)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Определена стабильность во времени потенциала поверхности кристаллов кремния после их модификации, выявлена зависимость механизма взаимодействия атомарного водорода с кристаллами от их параметров.

Развитие современной науки и техники неразрывно связано с переходом к нанoeлектронике, что обуславливает уменьшение размеров элементов до субмикронных. Это приводит к усилению роли поверхности применяемых материалов, и к повышению требований к поверхности.

Особый интерес вызывают структуры, образованные разнородными материалами, например металлом и полупроводником. Электрические свойства таких гетеросистем зависят от состояния контактирующей поверхности материалов, а значит, и от среды, с которой взаимодействовала поверхность в процессе изготовления структуры.

К таким средам относится и водород, который не только является фоновой примесью, постоянно контактирующей с поверхностью полупроводниковых кристаллов, но и активной технологической средой, используемой для модификации тех или иных свойств поверхности кристалла. В связи с этим становится важным изучение влияния атомарного водорода на параметры поверхности полупроводника как части будущей интегральной схемы в условиях, при которых проводится модификация гетерограницы "металл—полупроводник".

Данная работа посвящена изучению процессов взаимодействия атомарного водорода с монокристаллами кремния.

Методика проведения эксперимента

Исследовались кристаллы кремния *n*-типа, легированные фосфором, с удельным сопротивлением 0,3 Ом·см, ориентацией (100); кристаллы кремния *p*-типа, легированные бором, с удельным сопротивлением 1,0 Ом·см, ориентацией (111); кристаллы кремния *n*-типа, легированные фосфором, с удельным сопротивлением 10 Ом·см и ориентацией (100) и (111). Поверхность кристаллов — химически полированная.

Проведено три варианта исследований. Первый вариант: влиянию атомарного водорода подвергались кристаллы кремния со слоем состаренного природ-

ного окисла. Второй вариант: перед обработкой в H образцы кристаллов подвергались очистке от окисла путем химического травления в HF с последующей кратковременной промывкой в деионизованной воде. Толщина окисла оценивалась эллипсометрическим методом и составляла 3—4 нм для состаренного окисла и примерно 1 нм для свежепротравленной поверхности. Третий вариант: определялось влияние обработки в H свежепротравленной поверхности кремния на параметры изготовленных из них структур "металл—полупроводник". Опытные образцы подвергались травлению в HF, после чего часть кристалла обрабатывалась атомарным водородом. Путем термического испарения в вакууме через маску проводилось нанесение одного из контактов — пленки никеля. Для создания второго электрического контакта с обратной стороны на всю площадь механически втиралась паста галлия. ВАХ структур "металл—полупроводник" исследовались на промышленно изготовленной автоматизированной установке.

Атомарный водород получали путем диссоциации молекулярного водорода в высокочастотной плазме. Молекулярный водород выделялся из раствора KOH (20%) в дистиллированной воде путем электролиза. Далее водород пропускать через форбаллон для улавливания капель KOH, осушительный столбик, заполненный гранулированной щелочью KOH, и поступал в рабочую камеру. Концентрация атомов водорода измерялась калориметрическим методом и составляла примерно 10^{19} м^{-3} при давлении в рабочей камере 20 Па.

Использование магнитной ловушки и расположение исследуемых образцов в камере на расстоянии 25 см от области разряда позволило исключить попадание радикалов гидроксила и ионов водорода на образцы [1]. Таким образом, над поверхностью образцов находилась атомарно-молекулярная смесь водорода. Время обработки образцов варьировалось от 30 до 720 секунд.

Величина работы выхода электрона определялась на основе измерений контактной разницы потенциалов (КРП) методом динамического конденсатора [2]. Точность измерения контактной разницы составляла $\pm 0,005$ эВ. Перед измерениями КРП кристаллы выдерживались при комнатных условиях с целью установления равновесного с окружающей средой состояния. По поверхности образцов наблюдался раз-

брос КРП ($\pm 0,01$ эВ) вдоль поверхности, поэтому результирующее значение находилось как среднее арифметическое серии измерений. Измерение КРП кристаллов осуществлялось перед обработкой, после обработки атомарным водородом, а также через некоторое время после выдержки образцов при комнатных условиях.

Для измерения сопротивления кристаллов кремния во время обработки атомарным водородом были созданы тестовые структуры: по краям пластинок кремния $5 \times 60 \times 0,3$ мм после снятия в HF окисла наносилась галлиевая паста, играющая роль омических контактов. На пасту с помощью прижимных контактов подсоединялся электрический контакт, место контакта покрывалось компаундом.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование потенциала поверхности кристаллов кремния показало, что обработка атомарным водородом приводит к увеличению работы выхода всех образцов. Изменение потенциала поверхности образцов *n*-Si и *p*-Si от времени обработки атомарным водородом представлено на **рис. 1**. Как видно, потенциал поверхности изменяется уже после 30 с взаимодействия с атомарным водородом, а после 180—300 с взаимодействия потенциал поверхности достигает некоторого равновесного состояния. Для последующих исследований было выбрано время взаимодействия 180 с.

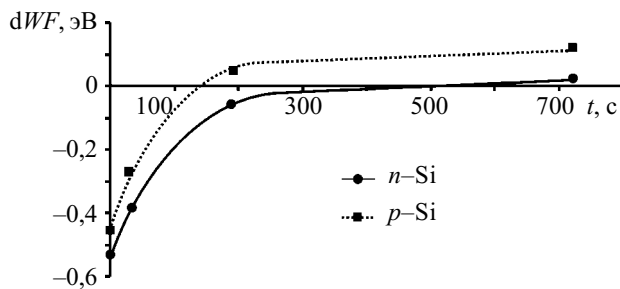


Рис. 1. Изменение потенциала поверхности образцов от времени обработки атомарным водородом

Как видно из рис. 1, потенциал поверхности *dWF*, а значит, и работа выхода *n*- и *p*-Si, до обработки атомарным водородом отличаются незначительно ($0,06 \pm 0,01$ эВ), что объясняется явлением так называемого „пиннинга” уровня Ферми за счет наличия поверхностных состояний и „загрязнений” [3, с. 32—33]. Взаимодействие атомарного водорода с поверхностью как *n*-, так и *p*-Si приводит к увеличению потенциала поверхности, т. е. работы выхода. При этом экспериментально зафиксировано, что большее влияние испытывает *p*-Si (111). Наблюдаемое отличие во взаимодействии атомарного водорода с опытными кристаллами может быть связано как с разной кристаллографической ориентацией, так и с типом проводимости кристаллов (за счет процессов комплексообразования водорода с атомами примеси бора и фосфора [4, 5]).

Измерения, выполненные *in-situ*, показали, что сопротивление образцов изменяется во время обработки до 20%, а после прекращения обработки сопротивление возвращается к своему первоначально-

му значению за считанные секунды. Это явление объясняется явлением генерации носителей заряда [6] во время рекомбинации атомарного водорода на поверхности кристалла и процессами адсорбции. Поскольку сопротивление обработанного образца в равновесном состоянии не отличается от необработанного, то можно принять, что при условиях проведения эксперимента комплексообразования с атомами примеси не происходит. Таким образом, несколько разная реакционная способность опытных образцов должна быть связана с разной ориентацией образцов. Согласно [7, с. 480—481], плотность разорванных связей на поверхности кремния (111) больше, чем на поверхности (100), а следовательно, удельная активность поверхности (111) к взаимодействию с водородом тоже больше.

Исследования воздействия атомарного водорода на поверхность кристаллов *n*-Si (100) и (111) с одинаковым удельным сопротивлением подтвердили предположение о разной реакционной способности поверхностей ориентации (100) и (111). Изменение потенциала для Si (111) оказалось на 0,07 эВ больше, чем для Si (100). Следовательно, взаимодействие атомарного водорода с поверхностью полупроводника не зависит от типа проводимости и определяется состоянием поверхности — количеством разорванных связей, адсорбированными частицами и т. д.

Исследование процессов релаксации потенциала поверхности образцов при выдержке в комнатных условиях показало, что их поведение существенно зависит не только от обработки в H, но и от предыдущих процессов обработки кристаллов. На всех опытных образцах наблюдается уменьшение работы выхода во времени. Релаксация потенциала поверхности образцов с состаренным естественным и свежим тонким слоем SiO₂ представлена на **рис. 2**. Потенциал поверхности образцов с состаренным окислом уменьшается почти до начального состояния за 36—48 ч. На образцах, протравленных непосредственно перед обработкой в H, потенциал поверхности значительно отличается от необработанного даже после 240 ч выдержки (разница потенциалов обработанного и контрольного образцов составляет 0,180 эВ). То есть наблюдаются бесповоротные изменения потенциала

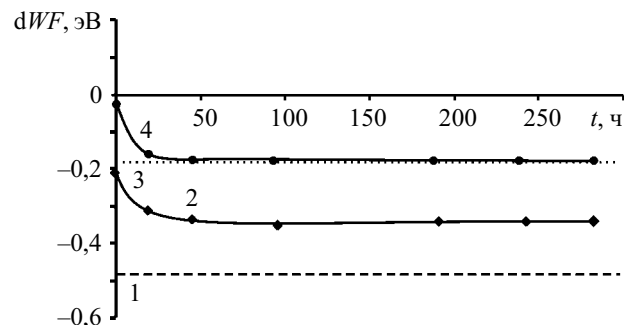


Рис. 2. Релаксация потенциала поверхности обработанных в H образцов (300 с) при выдержке в комнатных условиях:

1, 2 — образец Si со свежепротравленной поверхностью соответственно до обработки в H и после нее; 3, 4 — образец Si с состаренным слоем естественного окисла соответственно до обработки в H и после нее

поверхности, а следовательно, и модификация поверхности и приповерхностных слоев полупроводника после обработки в Н.

Исходя из картины изменения потенциала разных поверхностей можно предположить, что изменение потенциала на образцах с состаренным окислом происходит преимущественно за счет физической адсорбции. Поскольку потенциал поверхности образцов с тонким свежим слоем окисла при выдержке в комнатных условиях изменяется незначительно и остается на уровне, который существенно отличается от состояния до обработки, то для такой поверхности наиболее вероятной является модификация потенциала поверхности за счет химической адсорбции.

Для объяснения экспериментальных зависимостей можно предположить следующую модель взаимодействия атомарного водорода с поверхностью Si. Атомарный водород адсорбируется на поверхности полупроводника и увеличивает тем самым потенциал поверхности. При этом если поверхность была покрыта слоем состаренного природного окисла, то наиболее вероятной оказывается физическая адсорбция водорода. Потенциал поверхности таких образцов при выдержке в комнатных условиях уменьшается до первоначального за 36—48 ч или, как показывает эксперимент, еще быстрее — при нагревании. На поверхности свежепротравленных образцов может реализоваться механизм хемосорбции, при котором водород вступает во взаимодействие с разорванными связями на поверхности полупроводника. Потенциал поверхности таких образцов остается отличным от необработанных образцов в течение длительного времени. При этом в результате взаимодействия атомарного водорода с Si потенциал поверхности с ориентацией (111) изменяется больше, чем с ориентацией (100), в результате большего количества разорванных связей [7].

Исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур "металл—полупроводник" подтвердили предложенную модель. На всех опытных образцах наблюдается отличие ВАХ структур, которые были изготовлены из обработанного атомарным водородом полупроводника, от ВАХ структур, изготовленных из необработанного полупроводника. Типичные вольт-амперные характеристики контакта "металл—полупроводник" (Ni—Si) представлены на рис. 3. Обработка поверхности полупроводника атомарным

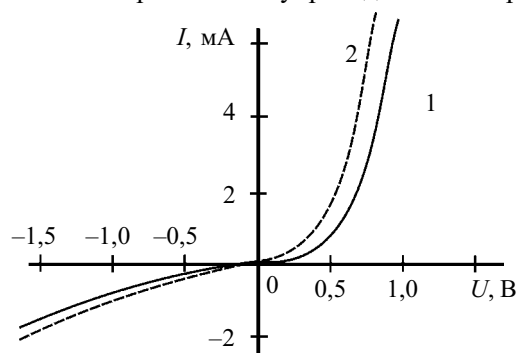


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики структур Ni—Si, изготовленных с Si, обработанным в Н (1) и не обработанным в Н (2)

водородом приводит к увеличению так называемой „пятки” прямой ветви ВАХ. Отличие характеристик сохраняется даже после 3 мес выдержки, что свидетельствует о необратимых изменениях параметров поверхности. Расчеты, выполненные на основе анализа ВАХ [7, с. 178—197] по экспериментальным данным, показали, что в среднем величина барьера после обработки атомарным водородом увеличивается на поверхности Si (111) на 0,22—0,25 эВ (с 0,53 до 0,77 эВ) и на 0,1—0,13 эВ (с 0,66 до 0,78 эВ) на поверхности (100). Таким образом, исследования ВАХ контактов "металл—полупроводник" подтвердили возможность долговременной модификации потенциала поверхности Si под действием атомарного водорода в достаточно широких границах, а также зависимость эффекта от кристаллографической ориентации поверхности кристалла.

Выводы

При взаимодействии атомарного водорода с кристаллами полупроводников происходит модификация свойств поверхности и приповерхностных слоев кристаллов. При этом наблюдаются следующие эффекты.

Обработка кристаллов кремния атомарным водородом приводит к изменению потенциала поверхности, которая соответствует увеличению работы выхода. При обработке кристаллов в Н с концентрацией $\approx 10^{19} \text{ м}^{-3}$ изменение потенциала составляет $\approx 0,3$ эВ как для *n*-Si, так и для *p*-Si. Это изменение происходит в первую очередь за счет адсорбции атомарного водорода.

Процессы взаимодействия атомарного водорода с кристаллами кремния разного типа проводимости при данных условиях эксперимента не отличаются, поскольку комплексообразования не наблюдается. Как показали измерения, на поверхности полупроводника уровень Ферми является закрепленным около середины запрещенной зоны, и эффект влияния на свойства приповерхностного слоя как *n*-Si, так и *p*-Si, оказывается одинаковым.

На взаимодействие атомарного водорода с поверхностью кристалла существенное влияние оказывает состояние поверхности. Так, для образцов кремния с состаренным слоем природного окисла при обработке их атомарным водородом наиболее вероятным является механизм физической адсорбции. Для свежепротравленных образцов реализуется еще и вариант химической адсорбции с образованием связей водорода с разорванными связками на поверхности кристалла. Потенциал такой поверхности остается отличным от потенциала контрольных образцов даже после 240 ч выдержки при комнатных условиях, а вольт-амперные характеристики структур, изготовленных на модифицированной поверхности, отличаются от контрольных в течение всего периода исследования.

Интенсивность взаимодействия атомарного водорода с поверхностью кремния зависит от плотности поверхностных состояний. Так, при одинаковых условиях взаимодействия с атомарным водородом поверхность Si с ориентацией (111) испытывает большие изменения потенциала, чем поверхность с ориентацией (100).

Таким образом, под действием атомарного водорода происходит необратимая модификация электрофизических параметров кристаллов Si, а следовательно, и влияние на параметры структур, которые изготавливаются на модифицированной поверхности. Это необходимо учитывать при разработке и использовании технологий модификации и управления параметрами гетероструктур на основе Si [8].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Волькенштейн Ф. Ф., Горбань А. Н., Соколов В. А. Радиалорекомбинационная люминесценция полупроводников.— М.: Наука, 1976.
2. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности.— М.: Мир, 1989.
3. Проблемы физики поверхности полупроводников / Под ред. О. В. Снитко.— К.: Наук. думка, 1981.

4. Феклисова О. В., Ярыкин Н. А. Взаимодействие водорода с радиационными дефектами в кремнии *p*-типа проводимости // Физика и техника полупроводников— 2001.— Т. 35, вып. 12.— С. 1417—1422.
5. Rizk R., P. de Mierry, Ballutaud D. et al. Hydrogen diffusion and passivation processes in *p*- and *n*-type crystalline silicon // Phys. Rev. B.— 1991.— Vol. 44.— P. 6141—6151.
6. Горбань А. Н., Савченко Н. М., Швец Ю. А. Вентильный эффект в полупроводнике с *p-n*-переходом при рекомбинации атомов водорода на его поверхности // Физика и техника полупроводников.— 1976.— Т. 10, вып. 12.— С. 2381—2384.
7. Малер Р., Кейминс Т. Элементы интегральных схем.— М.: Мир, 1989.
8. Жавжаров Е. Л., Матюшин В. М. Низкотемпературная модификация медных пленок под воздействием атомарного водорода // Технология и конструирование в радиоэлектронной аппаратуре (ТКЭА).— 2006.— № 1.— С. 50—53.

ВЫСТАВКИ. КОНФЕРЕНЦИИ

