

Влияние поверхностных химических обработок на свойства контактов $Ti-p-Si_{1-x}Ge_x$ и $Ni-p-Si_{1-x}Ge_x$

© И.Г. Атабаев[¶], М.У. Хажиев, Н.А. Матчанов, Т.М. Салиев, К.А. Бобожонов

Физико-технический институт им. С.В. Стародубцева Академии наук Республики Узбекистан, 100084 Ташкент, Узбекистан

(Получена 15 марта 2010 г. Принята к печати 29 апреля 2010 г.)

Исследовано влияние различных химических обработок поверхности твердого раствора на свойства контактов $Ti-p-SiGe$ и $Ni-p-SiGe$, полученных термическим напылением в вакууме при температуре подложки 350–400°C. Травление в различных режимах использовалось для формирования исходной поверхности с различной плотностью поверхностных состояний. Показано, что в структурах на основе никеля при термическом напылении контактов образуется промежуточный слой германосилицида никеля, оказывающего существенное влияние на вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики структур.

1. Введение

Как известно, состояние поверхности полупроводника, его однородность и фазовый состав перехода металл–полупроводник играют определяющую роль в формировании электрофизических свойств контактов.

Для управления свойствами поверхности применяют различные химические или физические обработки поверхности для сглаживания микрорельефа поверхности, уменьшения или увеличения концентрации поверхностных состояний N_{ss} , изменения спектра состояний N_{ss} в запрещенной зоне и управления другими свойствами поверхности. В работах [1–4] химические обработки применялись для управления свойствами поверхности кремния.

Ранее авторами при исследовании контактов металл (Au, Al)–полупроводник на основе твердых растворов кремний-германий выяснилось, что обогащение поверхности твердого раствора германием приводит к уменьшению концентрации поверхностных состояний, разумеется, при прочих равных условиях [5–8]. Взаимодействие металлов с поверхностью полупроводника при температуре формирования контактов (при вакуумном термическом напылении контактов температура подложки достигает 300–400°C) может существенно изменить свойства поверхности.

Так как в предыдущей работе [8] исследованы контакты с металлами, взаимодействие которых с полупроводником не приводит к образованию второй фазы, имеется определенный интерес исследовать контакты металлов, взаимодействие которых может привести к образованию второй фазы, например силицидов на границе раздела.

В связи с этим данная работа посвящена исследованию влияния различных химических обработок поверхности на свойства и характеристики барьеров Шоттки $M-SiGe$. Использовались различные металлы (титан и никель) для изготовления переходов $Ti-p-SiGe$ и $Ni-p-Si$.

2. Методика эксперимента

Слитки монокристаллов твердых растворов $Si_{1-x}Ge_x$ были выращены методом электронно-лучевой бестигельной зонной плавки в вакууме 10^{-5} – 10^{-7} Торр. Слитки разрезались на шайбы с толщиной 600–800 мкм, имели p - и n -тип проводимости. Удельное сопротивление ρ полученных слитков при комнатной температуре составляло ~ 50 – 200 Ом·см при холловской подвижности дырок 300 – 500 см²/(В·с). Состав образцов определяли методом гидростатического взвешивания и рентгеновским микроанализом и он соответствовал $0 < x < 0.10$.

Поверхность кристаллов проходила стандартную механическую и химическую обработку. Затем часть кристаллов травилась в смеси $HF:HNO_3:CHOO$ (1:3:1) с охлаждением при температуре $\sim 30^\circ C$ в течение 5 мин при активном перемешивании (I тип химической обработки). Этот режим травления позволяет получать поверхность с относительно малой плотностью поверхностных состояний [9]. Другая часть кристаллов для получения поверхности с увеличенной концентрацией поверхностных состояний травилась в смеси $HF:HNO_3:CHOO$ (1:3:1) при температуре $\sim 70^\circ C$ в течение 5 мин (II тип химической обработки).

Барьеры Шоттки изготавливались путем термического напыления титана и никеля в вакууме, температура подложки была около 350–400°C. Омические никелевые контакты изготавливались также путем вакуумного напыления на шлифованную поверхность структур.

Таким образом, были изготовлены структуры $Ti-p-SiGe$ и $Ni-p-SiGe$ на поверхностях, подвергнутых различной химической обработке с содержанием германия в кристаллах от 0 до 10 ат%.

Для определения параметров барьеров Шоттки $M-Si_{1-x}Ge_x$ применялись измерения статической вольт-амперной характеристики (ВАХ) и импеданса структур при трех частотах (1, 5 и 15 кГц), при различных приложенных напряжениях. Измерения импеданса при этих частотах позволяют получить информацию о поверхностных состояниях со времени жизни $\tau \approx 10^{-3}$ – 10^{-5} с, а также оценить их концентрацию.

[¶] E-mail: sirmornur@uzsci.net

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Вольт-амперные характеристики

Прежде чем рассмотреть экспериментальные результаты, проведем оценки высоты барьера для Ti и Ni с *p*-SiGe по известному выражению для контактов металл–полупроводник [10]. Оценка для никеля и титана показывает, что при концентрации поверхностных состояний $D_{ss} \rightarrow \infty$ должен наблюдаться определенный барьер, а при $D_{ss} \rightarrow 0$ величина барьера близка к нулю, т.е. в данном случае нелинейность ВАХ должна наблюдаться для образцов, подвергнутых II типу химической обработки. Однако у всех структур (как с Ni-, так и с Ti-контактами), подвергнутых II типу химической обработки, наблюдалась линейная ВАХ — контакты были омическими. И наоборот, нелинейность ВАХ наблюдалась для структур, подвергнутых I типу химической обработки.

Прямая ветвь ВАХ контактов Ni–*p*-SiGe не имеет экспоненциального характера и не описывается известным выражением для барьеров Шоттки, приведенным далее (1). А прямая ветвь ВАХ структур Ti–*p*-SiGe удовлетворительно описывалась выражением (1) с коэффициентом неидеальности $n = 1.2–5.0$. В связи с этим для структур Ti–*p*-SiGe проведены оценки высоты барьера и концентрации поверхностных состояний по данным ВАХ.

Высота барьера оценивалась по прямой ветви ВАХ. Как известно [9]:

$$I = I_{s0} \left(e^{\frac{qV_x}{nkT}} - 1 \right), \quad (1)$$

$$I_{s0} = A^* T^2 S \exp \left(-\frac{V_b}{kT} \right), \quad (2)$$

где I — плотность тока; V_x — напряжение на барьере, равное $V_x = V_{\text{appl}} - IR_{b,c}$; V_{appl} — напряжение, приложенное к образцу; $R_{b,c}$ — последовательное сопротивление базы и контактов; n — коэффициент неидеальности; V_b — высота барьера; T — температура; A^* — эффективная постоянная Ричардсона. Для оценки использовались значения для кремния $A^* = 110 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ для *n*-типа, $A^* = 30 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ для *p*-типа, S — площадь контакта.

Для проведения компьютерной подгонки выражение (1) записывалось в виде

$$V_x = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{I_{s0}} + 1 \right), \quad (3)$$

приложенное напряжение к образцу равно

$$V_{\text{appl}} = V_b + IR_{b,c}$$

или

$$V_{\text{appl}} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{I_{s0}} + 1 \right) + IR_{b,c}. \quad (4)$$

Выражение (4) легко подгоняется к экспериментальным данным, в качестве подгоночных параметров берутся n , I_{s0} и $R_{b,c}$ (см. рис. 1 и 2).

Далее по величине I_{s0} , используя выражение (2), оценили высоту барьера структур V_b (см. таблицу).

Концентрация D_{ss} оценивалась также по коэффициенту неидеальности прямой ветви ВАХ. Согласно [11], коэффициент неидеальности

$$n = 1 + d\epsilon_s [W_c(\epsilon_d + eN_{ss})]^{-1}, \quad (5)$$

где N_{ss} — плотность поверхностных состояний, ϵ_d — диэлектрическая проницаемость и толщина естественно-го слоя окиси кремния на поверхности образцов, ϵ_s — диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Полагая, что толщина $d \approx 10$ нм (слой естественно-го окисла кремния) [9], оценили величину D_{ss} , которая также приведена в таблице.

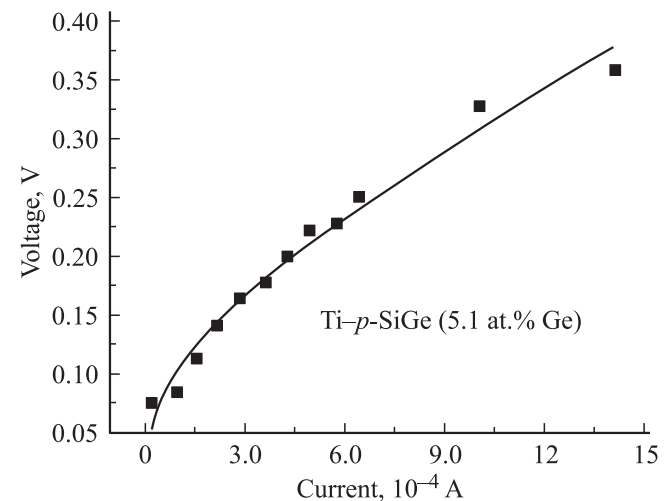


Рис. 1. Определение n , I_{s0} и $R_{b,c}$ путем компьютерной подгонки ВАХ для образца № 34Ti (см. таблицу).

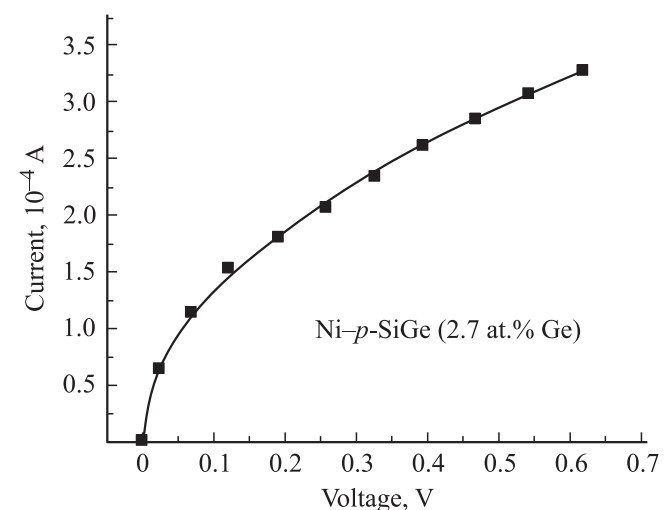


Рис. 2. Обратная ветвь ВАХ структуры № 10Ni (см. таблицу).

Характеристики структур Ni, Ti-p-SiGe, подвергнутых обработке I

№ образца	8Ti	14Ti	24Ti	34Ti	10Ni	17Ni	28Ni	38Ni
Состав, ат% Ge	0.8	0.8	3.5	5.1	2.7	1.2	2.2	6
<i>n</i>	2.71	5.37	2.4	1.18	Нет экспоненты		Не подчиняется (1)	
<i>R_{b,c}</i> , Ом	13	~ 0	85	148	230	250	209	130
<i>I_{s0}</i> , А/см ²	4 · 10 ⁻⁵	1.5 · 10 ⁻⁴	2 · 10 ⁻⁵	5.7 · 10 ⁻⁶				
<i>S</i> , см ²	0.101	0.101	0.096	0.096	0.096	0.096	0.101	0.096
<i>V_b</i> по ВАХ	0.64	0.61	0.66	0.70				
<i>V_b</i> по низкочастотной <i>C</i> ⁻² (<i>V_x</i>)	Не определяется по пересечению с осью ординат							
<i>D_{ss}</i> (0.1 В)см ⁻² эВ ⁻¹ по прямой ВАХ	2 · 10 ¹³	1.9 · 10 ¹³	10 ¹³	10 ¹³	1.6 · 10 ¹⁴	4.7 · 10 ¹³	4.2 · 10 ¹³	6.5 · 10 ¹³
<i>N_{ss}</i> (из коэффициента неидеальности ВАХ), см ⁻²	2 · 10 ¹²	0.8 · 10 ¹²	2.3 · 10 ¹²	1.8 · 10 ¹³	—	—	—	—

Ток обратной ветви ВАХ контактов Ni-SiGe при малых обратных напряжениях до -1 В подчиняется закономерности $|V|^{-1/2}$. Для контактов с титаном, золотом и алюминием такой зависимости нет.

3.2. Вольт-фарадные характеристики

Зависимость $C^{-2}(V_{app})$, измеренная при низких частотах, имела нелинейный характер и экстраполяция ее до пересечения с осью абсцисс не давала возможности определить высоту барьера. Обычно это связано с влиянием поверхностных состояний на границе металл-полупроводник. Для оценки концентрации поверхностных состояний были проведены измерения емкости при различных частотах. Концентрация поверхностных состояний оценивалась по данным измерения импеданса при частоте 1000, 5000, 15 000 Гц. В работе [10] показано, что поверхностные состояния могут учитываться в эквивалентной схеме путем введения емкости и проводимости, связанных с ними. На рис. 3 приведена эквивалентная схема, по которой оценивалась концентрация поверхностных состояний. Здесь

$$C = C_b + \frac{C_s}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad G_{ss} = \frac{C_s\omega^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

C_b, *G_x* — емкость и проводимость барьера; *C_s*, *G_{ss}* — емкость и проводимость, связанные с поверхностными состояниями; $\tau = C_s R_s$, $\omega = 2\pi\nu$.

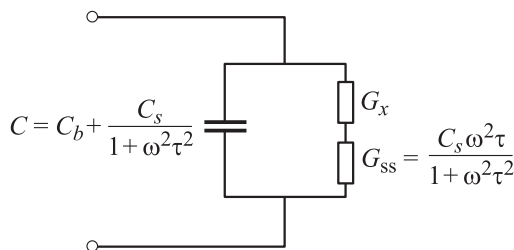


Рис. 3. Эквивалентная схема для оценки концентрации поверхностных состояний.

Концентрация поверхностных состояний оценивалась по выражению

$$D_{ss} = C_s/eS, \tag{6}$$

где *S* — площадь контакта, *e* — заряд электрона. Результаты оценок приведены в таблице.

Приведенные выше экспериментальные оценки концентрации поверхностных состояний, а также ВАХ и ВФХ структур убедительно свидетельствуют, что титан и никель довольно активно взаимодействуют с поверхностью твердого раствора кремний-германий при температурах подложки 350–400°С. Титан и никель резко увеличивают концентрацию поверхностных состояний поверхности, подвергнутой I типу обработки. Это находится в соответствии с известными данными по контактам Ni-Si, Ti-Si. Однако в отличие от контактов с кремнием на границе контакта Ni-SiGe, непосредственно во время вакуумного напыления контакта, образуется вторая фаза германосилицида никеля. Об этом свидетельствуют данные прямой и обратной ВАХ при небольших приложенных напряжениях (±1 В). А на границе титан-твердый раствор, по-видимому, вторая фаза не образуется из-за высокой температуры синтеза германидов титана или из-за необходимости длительного отжига для образования второй фазы. Это согласуется с данными по исследованию образования германидов титана на поверхности кремния при быстрых термических процессах [12].

3.3. Германосилициды никеля

Для исследования влияния содержания германия в твердом растворе и температуры отжига на синтез и свойства германосилицидов использовалась технология, описанная в [13]: на поверхность пластин твердого раствора после механической и химической обработок наносился тонкий слой (~ 100 нм) никеля (99.999%) термическим напылением в вакууме с остаточным давлением 10⁻⁶–10⁻⁷ Торр. Отжиг производился в вакууме 10⁻⁶–10⁻⁷ при температурах 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 и 900°С в течение 10 ч. Для исследования

фазового состояния пленок германосилицида применяли метод дифракции рентгеновских лучей. На рис. 4 приведен спектр отражений от образца, полученного в результате твердофазной реакции никеля, и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ после отжига при температуре 600°C . Установлено, что образование германосилицидов начинается с 200°C . При повышении температуры синтеза наблюдаются повышение интенсивности образования германосилицидов, возникновение новых фаз и изменение фазового состава пленки.

Была изучена зависимость поверхностного сопротивления пленок $\text{Ni}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1-y}$ (рис. 5) от температуры отжига. Поверхностное сопротивление измерялось четырехзондовым методом [14] при комнатной температуре. Как видно из рис. 5, поверхностное сопротивление образцов изменяется в зависимости от температуры процесса образования и модификации $\text{Ni}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1-y}$,

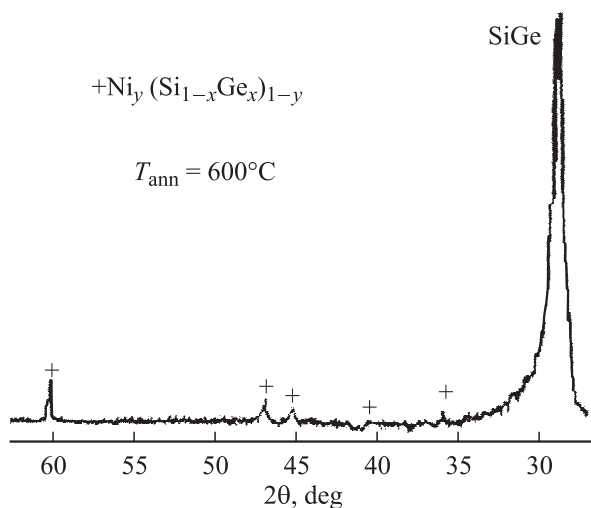


Рис. 4. Спектр отражения рентгеновских лучей от пленки $\text{Ni}-(\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07})$, сформированный на подложке $\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}$ при температуре отжига 600°C . Пики отражения, соответствующие германосилициду никеля, отмечены крестиками.

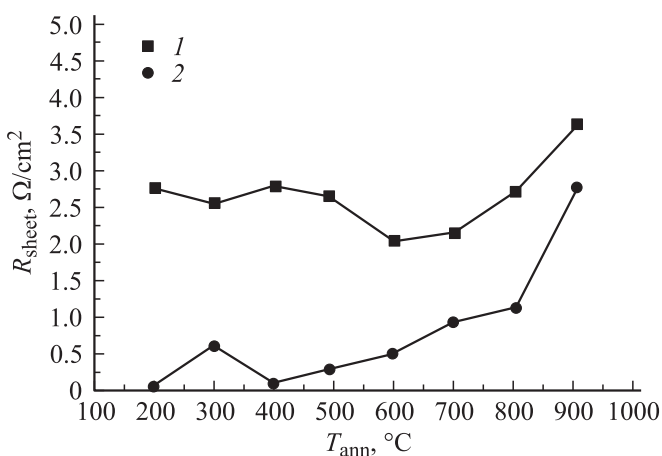


Рис. 5. Зависимости поверхностного сопротивления от температуры формирования пленок германосилицида никеля: 1 — $\text{Ni}_y(\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07})_{1-y}$, 2 — $\text{Ni}_y(\text{Si}_{0.90}\text{Ge}_{0.10})_{1-y}$.

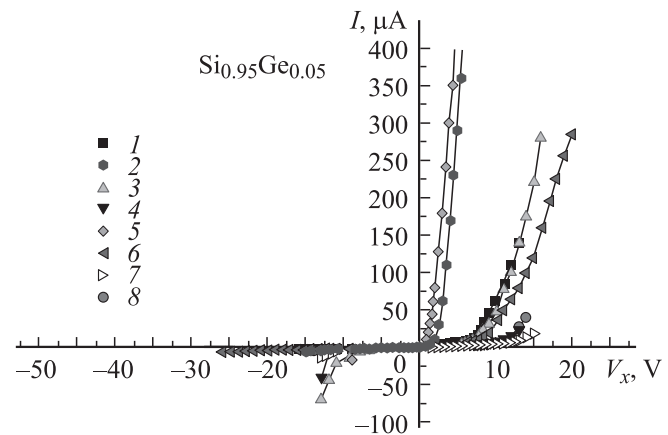


Рис. 6. Семейство ВАХ структур $p\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x/n\text{-Ni}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1-y}$, полученных на основе германосилицидов никеля отжигом при различных температурах. $T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$: 1 — 200, 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 600, 7 — 800, 8 — 900.

а также фазового состава пленки. Например, в интервале температур $200\text{--}600^\circ\text{C}$ с ростом температуры отжига снижается поверхностное сопротивление (R_{sheet}) пленки $\text{Ni}_y(\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07})_{1-y}$ до $2.0\ \Omega/\text{cm}^2$. Далее в интервале температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ R_{sheet} резко возрастает, так как после отжига при температуре $T_{\text{ann}} > 650^\circ\text{C}$ начинается интенсивное образование силицидов. Таким образом, по-видимому, R_{sheet} пленки $\text{Ni}_y(\text{Si}_{0.93}\text{Ge}_{0.07})_{1-y}$ зависит от сформированной химической фазы и морфологии пленки, а также определяется сильной агломерацией и образованием островков силицида никеля [15].

Также при комнатной температуре были измерены ВАХ структур $p\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и $n\text{-Ni}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1-y}$, полученных на основе пленок $\text{Ni}_y(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_{1-y}$, отожженных при различных температурах (рис. 6). Как видно из рис. 6, ВАХ характеризуется высоким коэффициентом выпрямления.

При температуре отжига 200°C зависимость обратного тока от напряжения имеет пологий характер, резко выраженного пробоя не наблюдается. С увеличением температуры отжига начинаются образование силицидов, изменение модификации германидов и силицидов, что приводит к росту обратного тока и уменьшению напряжения пробоя. При дальнейшем увеличении температуры отжига (свыше 650°C) начинает проявляться интенсивное образование силицидов никеля, сопровождающееся отжигом дефектов. В результате обратные токи начинают уменьшаться и напряжение пробоя растет.

4. Заключение

Исследовано влияние различных химических обработок поверхности твердого раствора на свойства контактов Ti-p-SiGe и Ni-p-SiGe , полученных термическим напылением в вакууме при температуре подложки $350\text{--}400^\circ\text{C}$. Травление в различных режимах использовалось для формирования исходной поверхности с

различной плотностью поверхностных состояний. Показано, что в структурах на основе никеля образуется промежуточный слой германосилицида никеля, оказывающего существенное влияние на ВАХ и ВФХ структуры. В связи с этим исследовано образование германосилицидов никеля в интервале температур 200–900°C.

Результаты данной работы могут быть использованы при изготовлении омических контактов для детекторов ядерного излучения, солнечных элементов и приборов с барьером Шоттки на основе объемных кристаллов $Si_{1-x}Ge_x$.

Список литературы

- [1] Zs.J. Horva'th, M.A'da'm, I. Szabo, M. Sere'nyi, Vo Van Tuyen. Appl. Surf. Sci., **190**, 441 (2002).
- [2] A. Keffous, M. Zitouni, Y. Belkacem, H. Menari, W. Chergui. Appl. Surf. Sci., **199**, 22 (2002).
- [3] H. Rahab, A. Kelous, H. Menari, W. Chergui, N. Boussaa, M. Siad. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A, **459**, 200 (2001).
- [4] G. Ottaviani, K.N. Tu, J.W. Mayer. Phys. Rev. B, **24**, 3354 (1981).
- [5] М.С. Саидов, Р.А. Муминов, И.Г. Атабаев и др. Атом. энергия, **81** (4), 270 (1996).
- [6] И.Г. Атабаев, Н.А. Матчанов, Э.Н. Бахранов, М.У. Хажиев. Неорг. матер., **44** (9), 775 (2008).
- [7] Н.А. Матчанов. ДАН АН УзР, № 6, 34 (2008).
- [8] И.Г. Атабаев, М.У. Хажиев. ДАН АН УзР, № 6, 43 (2009).
- [9] В.Т. Малаева. Автореф. канд. дис. (Ташкент, 1985).
- [10] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984) т. 1, с. 275, 285–287 и 395–397.
- [11] H.N. Hall. Phys. Rev., **87**, 387 (1952).
- [12] S.P. Ashburn, M.C. Öztürk, J.J. Wortman, G. Harris, J. Honeycutt, D.M. Maher. J. Electron. Mater., **21** (1), 81 (1992).
- [13] K.L. Pey, W.K. Choi, S. Chattopadhyay, H.B. Zhao, E.A. Fitzgerald, D.A. Antoniadis, P.S. Lee. J. Vac. Sci. Technol. A, **20** (6), 1903 (2002).
- [14] Л.П. Павлов. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов (М., Высш. шк., 1987).
- [15] L.J. Jin, K.L. Pey, W.K. Choi, E.A. Fitzgerald, D.A. Antoniadis, A.J. Pitera, M.L. Lee, D.Z. Chi, C.H. Tung. Thin Sol. Films, **462–463**, 151 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

The influence of various chemical treatments of a surface on properties of $Ti-p-SiGe$, $Ni-p-SiGe$ barriers

I.G. Atabaev, M.U. Hajiev, N.A. Matchanov, T.M. Saliev, K.A. Bobojonov

Physical-Technical Institute,
Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan,
100084 Tashkent, Uzbekistan

Abstract The influence of different chemical treatments on the properties of $Ti-p-SiGe$ and $Ni-p-SiGe$ Schottky contacts was studied. The chemical treatments was used to formation different density of surface states on the surface of $SiGe$ single crystals. It is shown that in the $Ni-p-SiGe$ structures the intermediate nickel-germanosilicide $Ni_y(Si_{1-x}Ge_x)_{1-y}$ layer is formed during thermal deposition of contacts in vacuum. This has been confirmed by X-ray diffraction spectra.