

Исследование вольт-амперных характеристик наноструктурированных пленок Pd на Si-подложке после вакуумного отжига

© С.В. Томили[†], А.С. Яновский, О.А. Томили[†], Г.Р. Микаелян

Запорожский национальный университет (кафедра физики полупроводников),
69600 Запорожье, Украина

(Получена 6 августа 2012 г. Принята к печати 28 августа 2012 г.)

Представлены результаты исследований вольт-амперных характеристик наноструктурированных пленок Pd на Si-подложке. Формирование наноструктур (наноостровки) производилось методом вакуумного отжига сплошных сверхтонких пленок Pd напыленных на подложку. Показано, что форма вольт-амперных характеристик исследуемой системы „Si-подложка–Pd-пленка“ существенно зависит от степени наноструктурированности пленки. Исследование поверхностной морфологии пленок производилось с использованием растровой электронной микроскопии.

1. Введение

В последнее время большое внимание уделяется вопросам получения наноструктурированных покрытий для целей нанокатализа, хемовольтаики, микро- и наноэлектроники, медицины и т.д. Одним из наиболее известных и доступных методов является термический отжиг сверхтонких пленок, нанесенных на подложку.

В работах [1–3] показано, что в результате отжига тонких пленок палладия на кремнии происходит образование силицида. В частности, данное свойство используется при производстве диодов Шоттки.

В работе [4] авторами были представлены результаты по получению наноструктурированных тонкопленочных покрытий методом вакуумного отжига сплошных сверхтонких пленок палладия, нанесенных на кремниевую подложку. При этом не рассматривался вопрос о процессах, происходящих на границе раздела „пленка–подложка“.

В настоящей работе для исследования свойств контактов наноструктурированных пленок Pd с Si-подложкой, полученных методом вакуумного отжига при различных режимах, были проведены измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) соответствующих образцов.

2. Методика эксперимента

2.1. Схема и методика измерения ВАХ

Исходя из условия наноразмерности структур, получаемых в результате отжига сплошных сверхтонких пленок металла на полупроводниковых подложках [4,5], для измерения ВАХ было предложено использование двух разнородных контактов. Один в виде вольфрамового иглычатого зонда (W зонд), а второй в виде гладкой алюминиевой поверхности (Al-пленка) [6].

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для измерения ВАХ, а также электрическая

схема ее включения. Она состоит из установленных на платформе 1 предметного столика 2 и системы позиционирования 3 с иглычатым зондом 4. На рабочей плоскости предметного столика с помощью прижимных держателей 5 устанавливается пластина 6 из полированного ситалла (Al_2O_3 , шероховатость поверхности менее 10 нм) с напыленной тонкой пленкой алюминия 7 (форма пленки задается через шаблон, как показано на рисунке).

Система позиционирования позволяет осуществлять перемещение зонда по трем степеням свободы. Зонд выполнен в виде вольфрамовой иглы с микронной заточкой в форме тригональной пирамиды и содержит спиральный пружинный участок с направляющей для регулирования и воспроизведения силы прижатия к поверхности исследуемого образца.

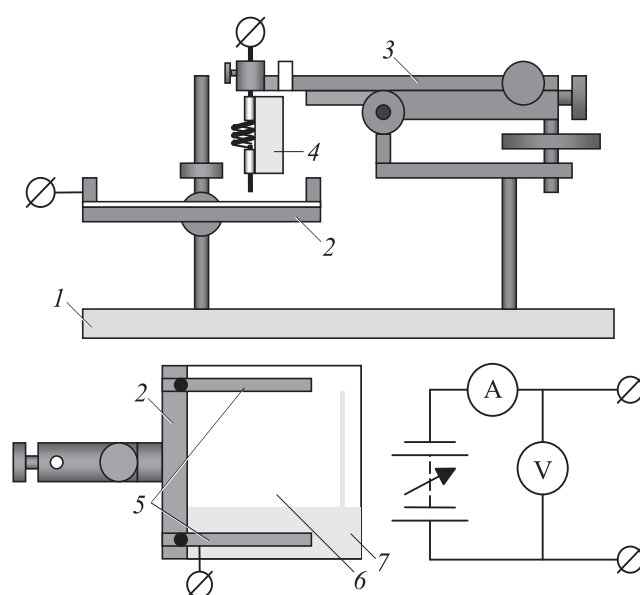


Рис. 1. Установка для измерения вольт-амперных характеристик (конструкционная схема и электрическая схема включения).

[†] E-mail: tomilin_znu@mail.ru

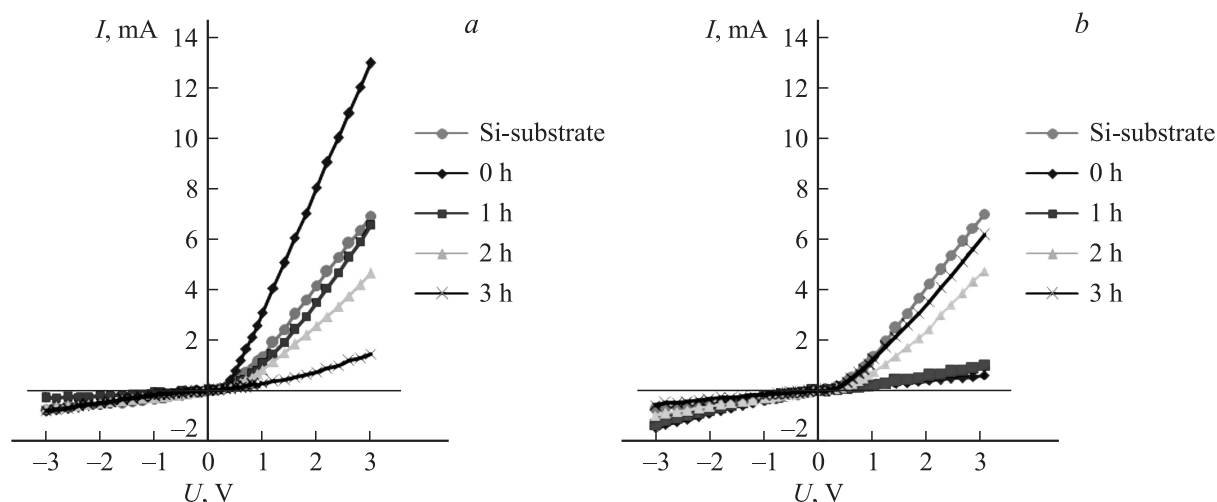


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики образцов пленки Pd на Si-подложке (в легенде указано время отжига соответствующего образца): *a* — зондирование со стороны подложки, *b* — зондирование со стороны пленки.

Для проведения измерений ВАХ исследуемый образец помещался на ситалловую пластину и зажимался между тонкой полосой алюминия и вольфрамовым зондом.

Параметры экспериментальной установки позволяют создавать на противоположных поверхностях исследуемого образца два контакта, один из которых (пленка алюминия) имеет значительную площадь ($\sim 10^{-2} \text{ см}^2$), а второй контакт (вольфрамовый зонд) имеет очень малую площадь ($\sim 10^{-6} \text{ см}^2$).

Измерения ВАХ производились в трех точках зондирования на поверхности образца, после чего результат усреднялся. Зондирование осуществлялось с обеих сторон образца.

2.2. Подготовка образцов

Для создания образцов были использованы пластины полупроводникового кремния (Si-подложка) толщиной $400 \pm 20 \text{ мкм}$, полированные с обеих сторон (шероховатость поверхности менее 10 нм), с ориентацией поверхности (111) марки КЭФ-0.35 (бездислокационный с однородным легированием по толщине). Пластины перед напылением обрабатывались в концентрированной плавиковой кислоте (HF) для снятия естественного окисла.

Нанесение пленок палладия (Pd-пленка) осуществлялось методом вакуумного осаждения при остаточном давлении $\sim (8 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$. Металл наносился путем термического распыления палладия с вольфрамового испарителя. Контроль толщины получаемых пленок осуществлялся по методу полного испарения заданного количества вещества с учетом модели точечного испарителя [7]. Перед напылением подложки прогревались до температуры $+300^\circ\text{C}$ для удаления поверхностных загрязнений, а затем охлаждались до $+50^\circ\text{C}$.

Пленки толщиной порядка 2 нм наносились при одинаковых условиях на серии из 4 образцов. Первый

образец не отжигался, а три остальных подвергались термообработке в вакууме $\sim (8 \pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$ при температуре $+450^\circ\text{C}$ в течение 1, 2 и 3 ч соответственно. Термообработка осуществлялась методом бесконтактного нагрева образцов (посредством излучения).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Измерения ВАХ

При измерениях ВАХ положительным направлением считалось то, при котором на W зонд подавался отрицательный потенциал, а на Al-пленку — положительный. Измерения ВАХ осуществлялись в диапазоне напряжений от -3 до $+3 \text{ В}$.

Результаты измерения ВАХ образцов пленок Pd на Si-подложке представлены на рис. 2.

Вид вольт-амперных характеристик свидетельствует о наличии выпрямляющих контактов. Для исследования свойств контактов W зонда и пленки Al с Si-подложкой были проведены измерения падения напряжения на этих контактах (в схему был добавлен третий контакт-зонд подключенный к вольтметру с большим входным сопротивлением). Результаты изменения сопротивления контактов показаны на рис. 3.

Как видно из рисунка сопротивление контакта W зонда с Si-подложкой не зависит от приложенного напряжения (невыпрямляющий контакт), а изменение сопротивления всей структуры в целом определяется изменением сопротивления контакта пленки Al с Si-подложкой (выпрямляющий контакт Шоттки).

При нанесении пленки Pd на Si-подложку контакт W зонда и Al-пленки с Pd-пленкой считаем омическим (контакт двух металлов).

Для выпрямляющего барьера Шоттки, согласно диодной теории [8], плотность тока:

$$j = j_0(e^{\frac{U}{\Phi_B}} - 1), \quad (1)$$

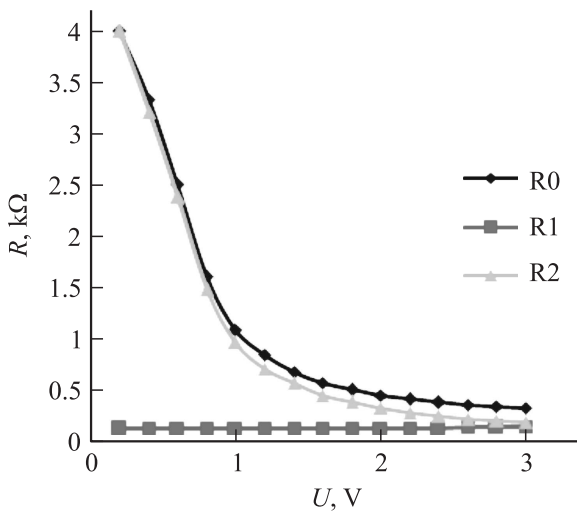


Рис. 3. Зависимость сопротивления контактов W зонда и Al-пленки с Si-подложкой от приложенного к системе напряжения (R_0 — сопротивление всей системы, R_1 — сопротивление контакта вольфрамового зонда с образцом, R_2 — сопротивление контакта алюминиевой пленки с образцом).

где $\beta = k_B T / q_e$ — тепловая энергия в В, j_0 — ток насыщения через барьер Шоттки, задается соотношением:

$$j_0 = \frac{1}{4} q_e n_s v_0, \quad (2)$$

где q_e — элементарный заряд, $v_0 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m^*}}$ — средняя тепловая скорость носителей, а n_s — приповерхностная концентрация носителей, определяется соотношением:

$$n_s = n e^{-\frac{\Delta\phi}{\beta}}, \quad (3)$$

где n — объемная концентрация носителей, $\Delta\phi$ — энергетический барьер Шоттки (в В). Подставляя (2) и (3) в (1) получим

$$j = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m^*}} q_e n e^{-\frac{\Delta\phi}{\beta}} \left(e^{\frac{U}{\beta}} - 1 \right). \quad (4)$$

Ток, текущий через контакт Шоттки площадью S , равен

$$I = jS = I_0 \left(e^{\frac{U}{\beta}} - 1 \right). \quad (5)$$

Сопротивление контакта W зонда с Si-подложкой определяется как сопротивление „растекания точечного контакта“ [5]:

$$R_W = \frac{\rho}{4r_W} = \frac{1}{4r_W\sigma} = \frac{1}{4r_W q_e n \mu}, \quad (6)$$

где ρ — удельное сопротивление подложки, r_W — радиус контакта W зонда с Si-подложкой, μ — подвижность носителей заряда.

В случае инжекции носителей с зонда в Si-подложку толщиной d концентрация носителей равна

$$n = n_0 + n_i = n_0 + \frac{j_W \tau}{q_e d} = n_0 + \frac{I \tau}{\pi r_W^2 q_e d}, \quad (7)$$

где n_0 — равновесная концентрация носителей; n_i — концентрация инжектируемых носителей, создаваемая током j_W , текущим через контакт зонда с подложкой, за время жизни неравновесных носителей τ .

Ток, текущий через контакт зонда с подложкой, равен

$$I = \frac{U}{R_W} = 4r_W q_e n \mu U. \quad (8)$$

Пусть на контакте W зонда с подложкой падает напряжение U_1 , а на контакте пленки с подложкой — U_2 , тогда с учетом (7) ток, протекающий через образец при приложенном напряжении U , определяется из решения системы

$$\begin{cases} I = 4r_W q_e \left(n_0 + \frac{I \tau}{\pi r_W^2 q_e d} \right) \mu U_1, \\ I = S \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m^*}} q_e \left(n_0 + \frac{I \tau}{\pi r_W^2 q_e d} \right) e^{-\frac{\Delta\phi}{\beta}} \left(e^{\frac{U_2}{\beta}} - 1 \right), \\ U = U_1 + U_2. \end{cases} \quad (9)$$

Данная система содержит три неизвестных: $I(U)$, $U_1(U)$ и $U_2(U)$, описывающих вид ВАХ. Остальные параметры находят из независимых измерений.

Исходя из вышеизложенного, проведем анализ экспериментальных ВАХ образцов структурированных пленок Pd на Si-подложке. В случае размещения игольчатого зонда со стороны подложки (рис. 2, а) мы имеем невыпрямляющий контакт W зонда с Si-подложкой. Вид ВАХ определяется свойствами выпрямляющего контакта между металлической пленкой и Si-подложкой.

В случае чистой подложки мы имеем вид ВАХ, описывающей контакт Шоттки между Al-пленкой и Si-подложкой.

Для образца пленки Pd на Si-подложке, не подвергавшегося отжигу, вид ВАХ также соответствует типичному барьеру Шоттки, но за счет увеличения площади контакта (вся пленка Pd на подложке) и разницы в работах выхода Pd и Al, увеличивается прямой ток, протекающий через контакт. Для случая одночасового отжига характерен заметный спад прямого тока через барьер Шоттки, что свидетельствует об уменьшении проводящей площади контакта между пленкой Pd и Si-подложкой. Для образцов, отжигавшихся в течение 2 и 3 ч, наблюдается такой же характерный спад прямого тока. Причем, для 3-часового образца максимальное значение прямого тока становится на порядок меньше, чем для неотожженного образца. Такой результат дает основания предполагать, что после трехчасового отжига пленка палладия является полностью наноструктурированной (см. разд. 3.2), а степень покрытия поверхности подложки металлом составляет не более 10%. Для обратных токов наблюдается абсолютно противоположная тенденция. С увеличением времени отжига увеличивается обратный ток через барьер Шоттки. Такое поведение может быть связано с образованием в результате отжига промежуточного диффузионного слоя силицида палладия.

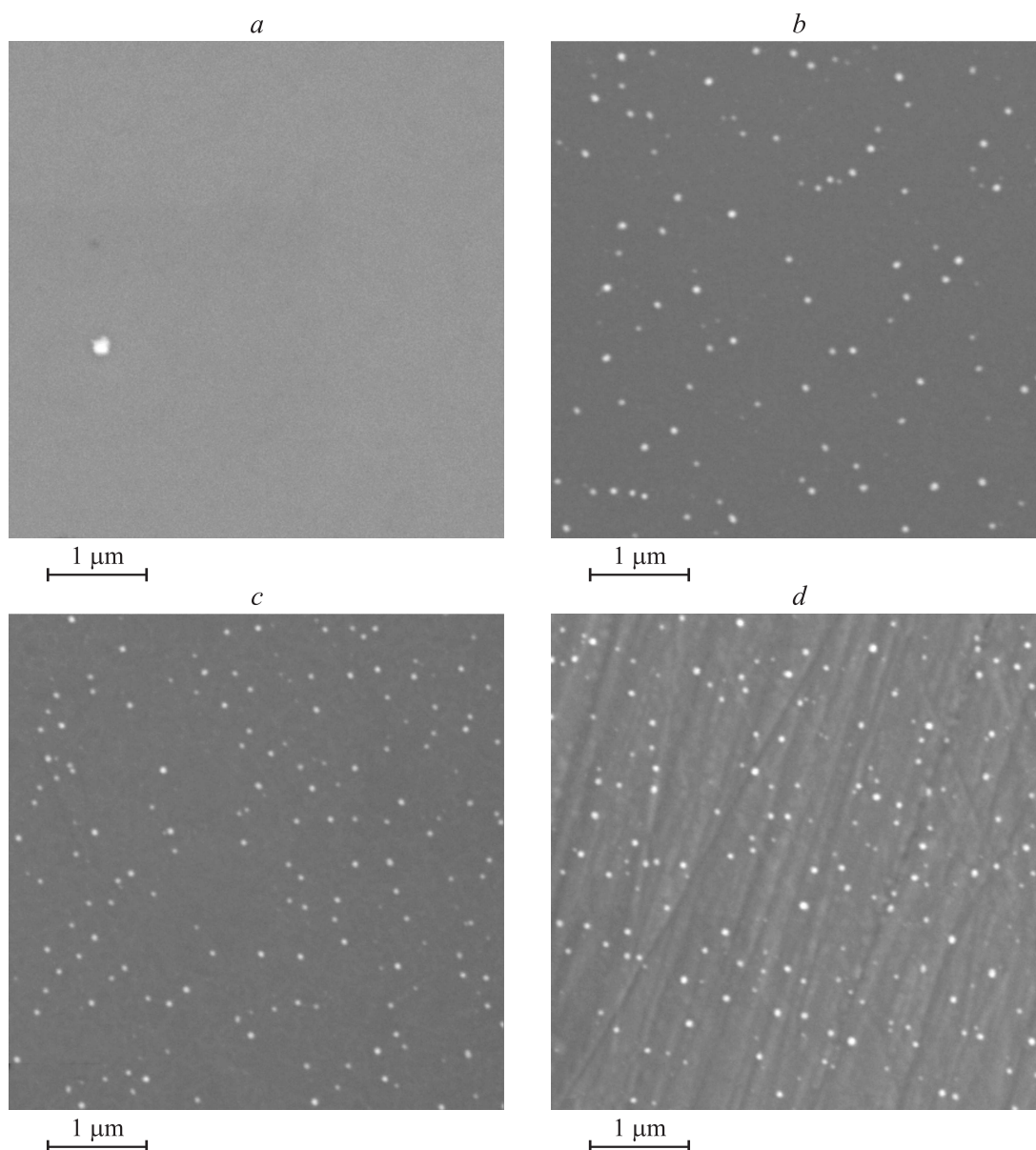


Рис. 4. РЭМ-исследование поверхностной морфологии образцов Pd-пленки на Si-подложке: *a* — неотожженная пленка, *b* — отжиг 1 ч, *c* — отжиг 2 ч, *d* — отжиг 3 ч.

В случае зондирования со стороны пленки Pd (рис. 2, *b*) имеем неизменяющийся по свойствам барьер Шоттки между Al-пленкой и подложкой, а также барьер Шоттки между пленкой Pd и подложкой, параметры которого изменяются в зависимости от степени структурированности пленки. Оба выпрямляющих контакта включены встречно. Как видно из рисунка, с увеличением времени отжига образцов, увеличивается прямой ток, т. е. вид ВАХ все больше определяется параметрами контакта Шоттки между пленкой Al и Si-подложкой, что свидетельствует о наноструктуризации пленки. При этом для 3-часового образца ВАХ практически полностью совпадает с ВАХ чистой подложки, что косвенно подтверждает предположение о полной наноструктурированности пленки палладия.

3.2. РЭМ-исследование

Для подтверждения предположений о связи между видом ВАХ и степенью наноструктурированности пленки были проведены исследования поверхностной морфологии образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Результаты исследования представлены на рис. 4.

На рис. 4, *a* приведено РЭМ-изображение поверхности неотожженной пленки палладия (для наглядности виден единичный контрастный дефект). На рис. 4, *b* представлено РЭМ-изображение поверхностной морфологии пленки, отожженной в течение 1 ч. Пленка имеет достаточную морфологическую однородность с образованием отдельных nanoостровков на поверхности. На

Время отжига, ч	Диаметр островков, нм	Преобладающий диаметр островков, нм	Число островков на $\mu\text{м}^2$	Эквивалент толщины пленки, нм
1	30–85	70	4.5	0.283
2	30–85	70	6.85	0.474
3	30–85 (отдельные 100)	70	8.15	0.556

рис. 4, с представлено РЭМ-изображение пленки после 2-часового отжига. Видно увеличение числа наноструктур на поверхности пленки. Покрытие поверхности подложки сплошное. Рис. 4, d демонстрирует РЭМ-изображение образца, подвергнутого 3-часовому отжигу. Как видно из рисунка, сплошность пленки полностью нарушена, между островками четко виден рельеф полировки кремния. Параметры островковых образований приведены в таблице.

Следует отметить, что количество материала в объеме островков в пересчете на всю площадь подложки соответствует однородному покрытию поверхности толщиной: 0.283 нм для одночасового отжига, 0.474 нм для 2-часового отжига и 0.556 нм для 3-часового отжига. Заметим, что для образца, который отжигался в течение 3 ч, согласно результатам измерений ВАХ и снимкам РЭМ пленка являлась полностью структурированной. При этом первоначальная толщина пленки составляла порядка 2 нм, т.е. на долю островковых наноструктур приходится порядка 25% материала пленки. Предположительно, остальная часть материала пленки протиффундировала в подложку с образованием силицидов, что также подтверждается результатами анализа ВАХ.

4. Заключение

Экспериментально было показано, что контакт сверхтонкой Pd-пленки на Si-подложке *n*-типа является выпрямляющим (контакт Шоттки) и свойства контакта существенно зависят от степени наноструктурированности пленки. Таким образом, на основании анализа ВАХ возможна косвенная оценка степени наноструктурированности сверхтонких пленок металлов на Si-подложке.

РЭМ-исследования поверхностной морфологии сверхтонких Pd-пленок на Si-подложке после вакуумного отжига показали, что наноструктурирование происходит посредством формирования отдельных наноструктур на поверхности сплошной пленки металла.

На основании анализа ВАХ и РЭМ-изображений показано, что в результате отжига сверхтонких пленок палладия на Si-подложке часть материала пленки образует наноструктуры в виде наноструктур металла, а часть диффундирует в подложку с образованием силицидов.

Список литературы

[1] K.T. Ho, C.-D. Lien, M.-A. Nicolet. *J. Appl. Phys.* **57** (2), 232 (1985).

- [2] Risa Suryana, Osamu Nakatsuka, Shigeaki Zaima. *Jpn J. Appl. Phys.*, **50**, 05EA09-1 (2011).
- [3] Л.П. Ануфриев, В.В. Баранов, Я.А. Соловьев, М.В. Тарасков. *Технология и конструирование в электрон. аппаратуре*, **4**, 55 (2005).
- [4] S.V. Tomilin, A.S. Yanovsky. *J. Nano- and Electronic Phys.*, **4** (1), 01013 (2012).
- [5] В.Б. Лобода, С.Н. Хурсенко. *ЖЭТФ*, **5** (11), 911 (2006).
- [6] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов* (М., Высш. шк., 1987) § 1.5, с. 32.
- [7] Л. Майссел, Р. Глэнг. *Технология тонких пленок (справочник)* (М., Сов. радио, 1977) т. 1, с. 664.
- [8] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников* (М., Энергия, 1976) гл. 10, с. 276.

Редактор Т.А. Полянская

Study of current-voltage characteristics of nanostructured Pd films on Si substrate after vacuum annealing

S.V. Tomilin, A.S. Yanovsky, O.A. Tomilina, G.R. Mikaelyan

Zaporizhzhya National University
(Semiconductor Physics Department),
69600 Zaporizhzhya, Ukraine

Abstract The paper presents the results of current-voltage (*I*–*V*) characteristics study of nanostructured Pd films on Si substrate. Formation of nanostructure (nanoislands) was carried out by vacuum annealing of ultrathin solid Pd films deposited on the substrate. It is shown that the form of *I*–*V* characteristics of the „Si substrate–Pd film“ system depends on the degree of the films nanostructuring. The study of the films surface morphology was carried out by scanning electron microscopy.