

Si(100) 表面 Se 薄膜生长及其在 Ti/Si 欧姆接触中的应用*

潘书万 元东峰 陈松岩[†] 李成 黄巍 赖虹凯

(厦门大学物理系半导体光子学研究中心, 厦门 361005)

(2010年11月13日收到; 2010年12月20日收到修改稿)

本文采用分子束外延(MBE)系统在Si(100)表面淀积Se薄膜. 通过控制衬底和固态Se束源炉的温度, 实现了Se材料在Si(100)表面上的自限制超薄薄膜生长; 在Se超薄层钝化的Si(100)表面上制备的Ti金属电极具有低的欧姆接触电阻特性, 且热稳定性温度提升至400℃.

关键词: 硒, 钝化, 欧姆接触, 热稳定性

PACS: 81.15.-z, 81.15.Aa, 81.65.-b, 73.40.Cg

1. 引言

众所周知, 多数半导体器件的特性与半导体的表面性质有着密切的关系, 甚至表面效应可以对半导体器件特性起主导作用, 例如肖特基势垒二极管、金属-氧化物-半导体(MOS)器件、电荷耦合(CCD)器件、表面发光器件等^[1-3]. 为了改善器件表面性能, 有时需要对器件表面作钝化处理. 对金属-半导体接触而言, 半导体表面的钝化处理可以调节界面的肖特基势垒高度, 以获得理想的欧姆特性. 然而目前, 半导体表面的钝化主要通过淀积介质层的方法实现, 由于介质层的电学绝缘特性, 为了真正降低界面处的接触电阻, 介质层的厚度不宜过大, 这在工艺上有一定的难度.

相比之下, 利用VI族元素超薄层钝化半导体表面将会根本上解决这一难题. 近年来, VI族元素对半导体表面钝化及其对表面化学/电学性能的增强作用^[4-6], 得到研究者的广泛关注. 早在1987年Sandroff等人就提出了硫钝化GaAs表面的方法^[7], 发现硫化处理过的GaAs表面复合速率大大减小. 1991年, Kaxiras提出价态修复的概念^[8], 解释了VI族元素原子如硫(S)和硒(Se)对Si(100)表面的钝化

作用(如图1(a)所示). 自2003年以来, Tao等人^[5,9,10]采用MBE在Si(100)表面生长单原子层Se, 并应用于Ti, Ni等金属电极接触, 对所获得的金半接触势垒高度的分析表明S和Se可以有效消除接触界面的费米钉扎效应, 实现钝化作用. 我们认为, 在金属-半导体界面引入S和Se超薄层, 在实现半导体表面钝化的同时, 避免了由于自身电阻过大导致的电流限制作用, 是实现欧姆接触的有效途径.

本文利用分子束外延(MBE)系统研究了固态Se材料在Si(100)衬底上的生长条件. 发现改变生长时衬底和束源炉温度, Se材料在Si(100)表面上有薄膜生长和超薄薄膜生长两种模式. 对于所获得的Se超薄薄膜, 反射式高能电子衍射仪(RHEED)和XPS深度剖面分析表明Se超薄层主要以二价形式吸附于Si(100)表面. 利用Se超薄层钝化的Si(100)表面制得的金属Ti电极接触与HF处理的Si(100)表面样品相比欧姆接触电阻更低, 热稳定性也相应提升了200℃, 印证超薄层Se对Si(100)表面的钝化作用.

2. 实验

n型Si(100)衬底(电阻率为0.1—1.2 Ω·cm)

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB613404), 国家自然科学基金(批准号:61036003和60837001), 福建省自然科学基金(批准号:2008J0221)和福建省教育厅科技项目(批准号:JB08215)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: sychen@xmu.edu.cn

经过标准 RCA 清洗和氢氟酸漂洗 1 min 后用氮气吹干. 之后传入分子束外延 (MBE) 系统的生长室 (本底真空为 5×10^{-10} Torr, $1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2$ Pa). 在超高真空条件下, 衬底加热至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 30 min, 去除衬底表面吸附的 H 和其他杂质, 形成清洁的生长表面. 生长时所采用的 Se 源为纯度 99.999% 的固态源, 生长时的束源炉温度设定为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 而衬底温度分别选取了 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700 \text{ }^\circ\text{C}$, 以研究不同衬底温度对成 Se 膜生长特性的影响, 所采用的生长时间均为 5 min. 生长过程中采用 RHEED 进行原位监控. 取出样品后, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 对样品进行了形貌表征, 并利用 XPS 对样品进行了元素的深度分析.

确定了 Se 超薄层生长条件之后, 我们选取了 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 衬底温度生长的 Se 超薄层样品来制备器件以测试电学特性. 为了便于比较, 我们还制备了 HF 漂洗的相同 Si(100) 衬底样品, 由于 HF 处理之后的样品表面的 Si 悬挂键主要被 H 原子饱和, 以下称之为“H 钝化样品”. 利用金属掩膜版作图形限定, 在以上两种 Si(100) 样品的表面溅射了金属钛 (Ti) 作为接触电极, 以制备肖特基二极管, 电极的直径为 0.8 mm , Ti 金属层厚度为 100 nm . 两种样品的背面都溅射了 300 nm 的铝 (Al) 作为欧姆接触的背电极. 测试样品 I - V 特性曲线所采用的是 Keithley 4200-CSC 半导体特征分析系统. 为了研究接触特性的热稳定性, 我们还对这两种样品在氮气氛围中进行快速热退火处理, 所选取的退火温度分别为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $500 \text{ }^\circ\text{C}$, 时间均为 1 min.

3. 结果与讨论

清洗之后的 Si(100) 衬底表面在 MBE 生长室内经过 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 下脱氢 0.5 h 后, RHEED 图像出现明锐的 2×1 衍射条纹, 如图 1 (b) 所示, 说明衬底表面的氢完全脱附, 表面 Si 原子发生 2×1 的重构.

Se 生长时所采用的束源炉温度固定为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 而衬底温度分别控制在 60 — $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间. 我们发现采用不同的衬底温度, Se 的生长模式有很大区别. 图 1 (b) 给出了衬底为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生长 Se 后的 RHEED 图像, 图中未观测到明显的衍射条纹. 这样弥散的 RHEED 图像在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的样品中也非常相似, 说明在衬底温度小于 Se 的束源炉温度 ($T_{\text{sub}} < T_{\text{Se}}$)

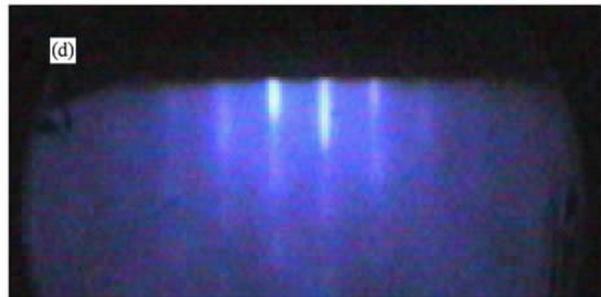
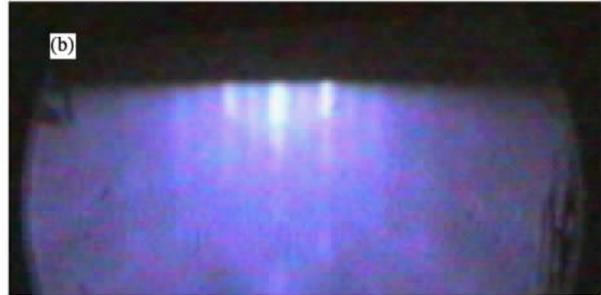
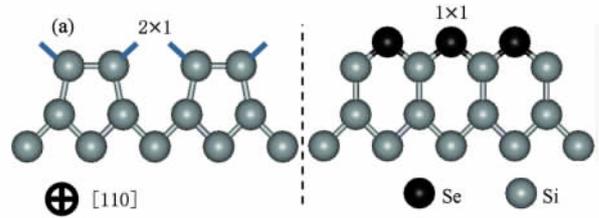


图 1 (a) Si(001) 表面 2×1 重构示意图 (左) 和单原子层 Se 吸附在 Si(001) 表面引起 1×1 重构的示意图 (右); (b) Si(100) 衬底 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 脱氢后的 RHEED 图; (c) 衬底为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 和束源炉 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生长 Se 5 min 后的 RHEED 图; (d) 衬底为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 和束源炉 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生长 Se 5 min 后的 RHEED 图

的时候, Se 以非晶态聚集于衬底表面. 当温度采用了 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 (大于 Se 的束源炉的温度, $T_{\text{sub}} > T_{\text{Se}}$), RHEED 原位监控观测到 Si 衬底的 2×1 衍射条纹逐渐消失并转变为明锐的 1×1 衍射条纹 (如图 1 (d) 所示衬底为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生长 Se 后的 RHEED 衍射图像). 我们认为这些明锐的 1×1

衍射条纹,表明超薄的 Se 层吸附在 Si 表面,饱和了悬挂键,形成 1×1 再构.

图 2(a) — (c) 给出了不同衬底温度和生长时间外延 Se 的 SEM 图. 图 2(a) 是衬底温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ Se 生长 5 min 后的 SEM 表面形貌,发现 Se 团聚在衬底

表面,大小形状不一;随着生长时间增加,如图 2(b) 所示相同条件 Se 生长 15 min 样品,岛彼此交联,形成了连续的薄膜,厚度约为 130 nm. 当衬底温度提高至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, Se 生长 5 min 后样品的 SEM 表面形貌如图 2(c) 所示,样品表面非常平整.

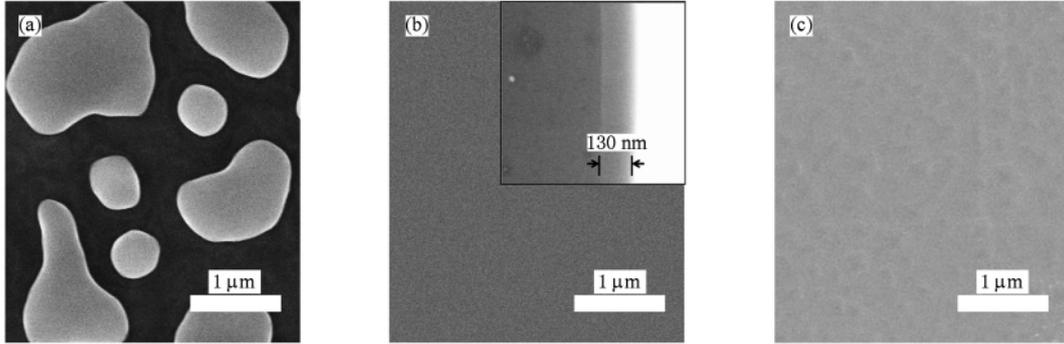


图 2 束源炉温度都为 $150\text{ }^\circ\text{C}$,不同衬底温度和时间生长 Se 后的 SEM 图 (a) $60\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min; (b) $60\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 插图为其截面图; (c) $300\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min

对衬底温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时生长 Se 层 5 min 的两个样品,图 3(a) 和 (b) 分别给出了不同剥离深度的 XPS Se 3d 谱图. 图 3(a) $60\text{ }^\circ\text{C}$ 衬底温度样品的 Se 3d 峰为双峰,拟合得到的 55.4 eV 和 56.2 eV 分别对应于单质 Se 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 的结合能,表明样品中主要是单质 Se 成分. 峰的强度随着剥离深度的增加逐渐减弱,表明 Se 层的厚度为十几

个纳米. 对 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 衬底温度样品,图 3(b) 显示 Se 3d 峰位于 54.6 eV ,相对于单质 Se 的 3d 峰 (55.6 eV) 向低能移动了 1 eV ,这个峰来源于 Si—Se 键的 Se^{2-} 的信号. 随着剥离深度增加,该样品 Se3d 峰的强度迅速减弱,剥离深度为 2.7 nm 时,Se 的 3d 峰基本消失. 表明样品中 Se 超薄层厚度小于 2.7 nm ,主要以 $+2$ 的价态吸附于 Si(100).

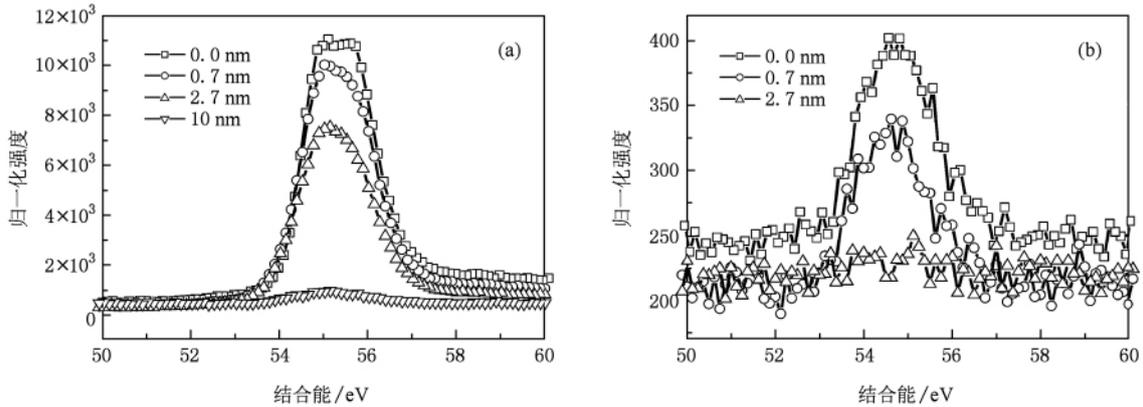


图 3 束源炉温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$,不同衬底温度生长 Se 层的不同剥离深度的 Se 3d 谱图 (a) $60\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $300\text{ }^\circ\text{C}$

以上测试结果说明,当 Si 衬底温度时小于 Se 束源炉温度时 ($T_{\text{sub}} < T_{\text{Se}}$), Se 在 Si 衬底表面开始先形成大小不一的单质 Se 非晶岛状颗粒,随着生长时间增加,这些岛相互交联形成薄膜,符合岛状生长模型 (Volmer-Weber 生长模型, V-W). 当 Si 衬底温度高于 Se 束源炉的温度时 ($T_{\text{sub}} > T_{\text{Se}}$), Se 的束源

炉温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 即 Se 的裂解温度,在 Si 衬底表面 Se 与 Se 并不能稳定成键 ($E_{\text{Se-Se}} = 2.46\text{ eV/atom}$); 而 Si—Se 键的键能则比较大 ($E_{\text{Si-Se}} = 2.97\text{ eV/atom}$)^[11],有一定的热稳定性,这样 Se 在衬底表面的吸附率小于脱附率,由此导致 Se 的生长受温度限制,只允许几个原子层的 Se 以二价键的形式吸附于

Si(100) 衬底表面. 根据这种自限制生长机理, 只要选择合适的生长温度就可以在 Si(100) 衬底表面获得 Se 超薄层.

为了研究 Se 对 Si(100) 面的钝化作用, 我们在超薄层 Se 钝化的 Si 样品和 H 钝化的样品表面淀积了 Ti 金属电极, 并作了比较.

根据金半接触的肖特基模型, 理想的 Ti/n-Si 接触的势垒高度为 0.04 eV^[12], 然而由于界面的费米能级钉扎效应, 实际测得的 Ti/n-Si 接触的势垒高度通常为 0.5 eV^[13]. 在 Se 超薄层的钝化作用下, 由于界面态的 Si 表面悬挂键被饱和(图 1(a)), 就有可能消除接触界面的费米能级钉扎效应, 使得 Ti/n-Si 的接触势垒高度更接近理想值而表现出极低势垒的欧姆接触特性.

图 4 给出了两种样品的电流-电压(I-V) 特性曲线以及两种样品 200 °C 下快速热退火后的 I-V 特性曲线. 退火前, 由于钝化作用, 两种样品都显示了欧姆接触的电学特性, 而且测得的 Se 钝化的样品的电阻低于 H 钝化的样品, 其电阻分别为 22.2 Ω 和 56.6 Ω. 这主要是因为 Se 钝化了 Si 表面的悬挂键, 减少了载流子通过钛硅界面时表面态造成的散射^[10]. 不过 Se 钝化的样品的欧姆接触更稳定, 当 H 钝化的样品经过 200 °C 快速热退火处理之后, 样品的 I-V 逐渐转变为肖特基整流特性.

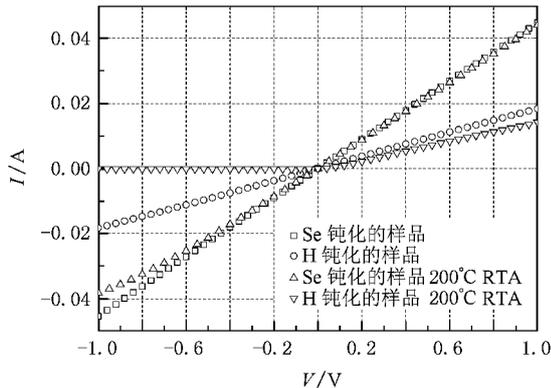


图 4 在 Se 钝化和 H 钝化的样品上制得 Ti/n-Si 接触的 I-V 特性曲线以及在 N₂ 中 200 °C 快速热退火 1 min 之后的结果

为了确定和比较两种样品从欧姆接触到肖特基接触的转变温度, 图 5 中给出了两种样品在不同退火温度下的整流比($I_f/I_r, V = \pm 0.3$ V). 从图中可以看出 H 钝化的样品的整流比 200 °C 退火之后

逐渐升高, 而 Se 钝化的样品的整流比从 400 °C 之后才开始大于 2. 这是由于 H 在 Si(100) 面的解吸附能为 $E_d = 2.22$ eV^[14], 低于 Se 的解吸附能 ($E_d = 2.97$ eV)^[11]; Nemanich 等人^[15]发现在 200 °C 退火时就能导致 Ti/Si 界面发生互扩散, 生成 TiSi 化合物, 因此 H 钝化的样品在 200 °C 就开始从欧姆接触向肖特基接触的转变; 而在 Si(100) 表面吸附一层超薄层的 Se 能有效阻挡 Ti/Si 的互扩散, 阻止 TiSi 化合物的生成, 即在 200 °C 快速退火后仍然保持表面钝化之后 Ti/n-Si 的欧姆接触. 如果以整流比大于 2 作为转变标志, 实验证明 Se 钝化的样品的转变温度比 H 钝化的样品的提高了 200 °C, 这说明 Se 对 Si(100) 表面的钝化具有较高的热稳定性, 更适合实际器件的应用.

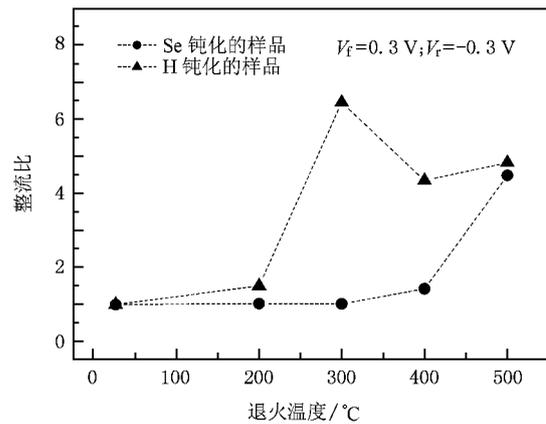


图 5 H 钝化和 Se 钝化的样品与金属 Ti 接触后在不同退火温度下的整流比($I_f/I_r, V = \pm 0.3$ V)

4. 结 论

通过分子束外延 (MBE) 系统在 Si(100) 表面淀积 Se 薄膜, 获得了 Se 材料的非晶薄膜生长和超薄层生长的条件. 当 Si 衬底温度时小于 Se 束源炉温度时 ($T_{sub} < T_{Se}$), Se 在 Si 衬底表面岛状生长, 相互交联形成薄膜; 当衬底温度高于 Se 束源炉的温度时 ($T_{sub} > T_{Se}$), 由于自限制作用, 超薄层 Se 主要以二价键的形式吸附于 Si(100) 衬底表面. 利用超薄层 Se 钝化 Si(100) 表面而制得的 Ti/n-Si 接触具有良好的低电阻的欧姆特性, 且热稳定性相对于 H 钝化的样品提高了 200 °C.

- [1] Zhu L B, Bao X 1992 *Physics of Surface and Interface* (Tianjin: Tianjin University Press) (in Chinese) [朱履冰、包兴 1992 表面与界面物理 (天津: 天津大学出版社)]
- [2] Han D D, Liu X Y, Kang J F, Xia Z L, D G, Han R Q 2005 *Chin. Phys.* **14** 1041
- [3] Zhang H M, Cui X Y, Hu H Y, Dai X Y, Xuan R X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3504 (in Chinese) [张鹤鸣、崔晓英、胡辉勇、戴显英、宣荣喜 2007 物理学报 **56** 3504]
- [4] Zhu C G, Xu P S, Lu E D, Xu F Q, Pan H B 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2212 (in Chinese) [祝传刚、徐彭寿、陆尔东、徐法强、潘海斌 2001 物理学报 **50** 2212]
- [5] Ali Muhammad Y, Tao M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 103708
- [6] Wong H S, Chan L, Samudra G, Yeo Y C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 072103
- [7] Yablonovitch E, Sandroff C J, Bhat R, Gmitter T 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 439
- [8] Efthimios Kaxiras 1991 *Phys. Rev. B* **43** 6824
- [9] Tao M, Udeshi D, Basit N, Maldonado E, Kirk W P 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1559
- [10] Udeshi D, Maldonado E, Xu Y Q, Tao M, Kirk W P 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4219
- [11] Papageorgopoulos A C, Kamaratos M 2000 *Surface Science* **466** 173
- [12] Tao M, Udeshi D, Agarwal S, Maldonado E, Kirk W P 2004 *Solid-State Electronics* **48** 335
- [13] Cowley A M, Sze S M 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3212
- [14] Lin D S, Chen R P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 8461
- [15] Nemanich R J, Fiordalice R, Jeon H 1989 *IEEE J. Quantum Electron.* **25** 997

Se ultrathin film growth on Si(100) substrate and its application in Ti/n-Si(100) ohmic contact*

Pan Shu-Wan Qi Dong-Feng Chen Song-Yan[†] Li Cheng Huang Wei Lai Hong-Kai
(Department of Physics, Semiconductor Photonics Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 13 November 2010; revised manuscript received 20 December 2010)

Abstract

We have investigated the growth of thin selenium layer on Si(100) substrate by molecular beam epitaxy (MBE). By controlling the temperatures of the silicon substrate and the selenium source during growth, an ultrathin film of Se is successfully grown on the Si(100) substrate. As the Si(100) surface is passivated by the ultrathin film of Se, the electrical property of the Ti/n-Si(100) contact is shown to be ideally ohmic, with low resistance and relatively high thermal stability.

Keywords: Se, passivation, ohmic contact, thermal stability

PACS: 81.15.-z, 81.15.Aa, 81.65.-b, 73.40.Cg

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2007CB613404), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61036003 and 60837001), and the Natural Science Foundation of Fujian Province of China (Grant No: 2008J0221).

[†] Corresponding author. E-mail: sychen@xmu.edu.cn