

ΠΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΡΑΓΜΑΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΟΠΩΝ ΣΕ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΟΞΕΙΔΙΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ / ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ

Γ. Σκουλατάκης^{1*}, Μ. Μποτζακάκη², Σ. Γεωργιά², Χ. Κροντηράς², Σ. Κέννου¹

¹Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα, Ελλάδα

²Τμήμα Φυσικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, 26504 Πάτρα, Ελλάδα

(*skoulatakis@chemeng.upatras.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι δομές MOS (Metal Oxide Semiconductor) αποτελούν εδώ και χρόνια τον ακρογωνιαίο λίθο στον τομέα της μικροηλεκτρονικής. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι διεπιφάνειες Al_2O_3 / p-Ge και Al_2O_3 / p-Si με φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων από ακτίνες X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS). Προσδιορίστηκε το πάχος και η στοιχειομετρία του οξειδίου Al_2O_3 , τα οποία είναι σε ικανοποιητική συμφωνία με αυτό που προκύπτει από την τεχνική απόθεσης. Επίσης προσδιορίστηκαν τα φράγματα ηλεκτρονίων και οπών των διεπιφανειών Al_2O_3 / p-Ge ($\Delta E_c=2.90.2\pm eV$ και $\Delta E_v=2.9\pm 0.2eV$) και Al_2O_3 / p-Si ($\Delta E_c=2.9\pm 0.2eV$ και $\Delta E_v=3.2\pm 0.2eV$) δίνοντας σημαντικές πληροφορίες για τις ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το πυρίτιο (Si) συνεχίζει να παραμένει ένας από τους πιο σημαντικούς ημιαγωγούς για την μικροηλεκτρονική. Η έρευνα για την αντικατάστασή του τόσο του από το γερμάνιο (Ge) όσο και του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2), το οποίο χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικό πύλης (gate dielectric), από οξειδία υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (High-k oxides) όπως είναι το διοξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) έχει αποσπάσει ένα μεγάλο μέρος του τεχνολογικού ενδιαφέροντος^[1-2]. Η γνώση των ενεργειακών διαγραμμάτων της διεπιφάνειας High-k Oxide / Semiconductor είναι εξαιρετικά σημαντική για την μελέτη, κατανόηση και βελτίωση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των δομών MOS.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

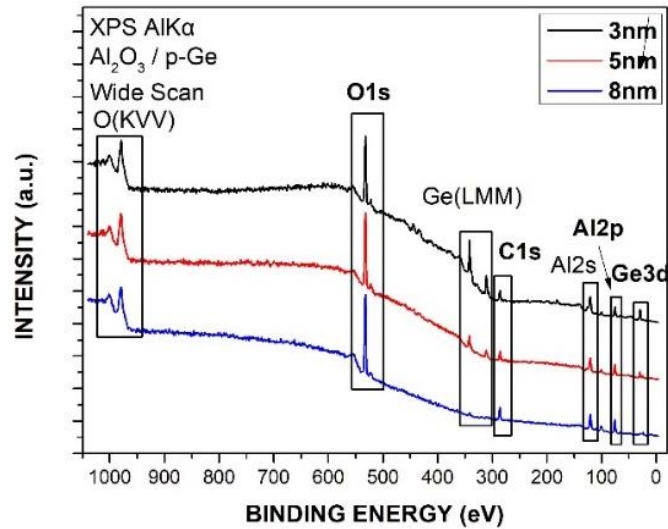
Η ανάπτυξη των υμενίων Al_2O_3 πραγματοποιήθηκε ex-situ πάνω σε ημιαγωγικά υποστρώματα (100) p-Ge και (100) p-Si. Επειδή τα υποστρώματα έχουν την τάση να αναπτύσσουν οξείδιο (native oxide, GeO_x και SiO_x) ακόμα και στον ατμοσφαιρικό αέρα, το οποίο δεν είναι επιθυμητό στις διατάξεις MOS, πριν την εναπόθεση, πραγματοποιήθηκε ο κατάλληλος χημικός καθαρισμός. Μετά την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων οξειδίων αλλά και των οργανικών υπολειμμάτων από την επιφάνεια των υποστρωμάτων εναποτέθηκε, με την τεχνική ατομικής εναπόθεσης στρώματος Atomic Layer Deposition -ALD (Savannah-100 ALD system by Cambridge-Nanotech/USA), το οξείδιο του αλουμινίου (Al_2O_3) σε τρία διαφορετικά πάχη (3nm, 5nm και 8nm) στους 250°C.

Στη συνέχεια τα δείγματα εισήχθησαν σε θάλαμο υπερυψηλού κενού ($\approx 3,0 \cdot 10^{-9}$ mbar) όπου πραγματοποιήθηκε η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των διεπιφανειών Al_2O_3 / p-Ge και Al_2O_3 / p-Si με την τεχνική XPS. Οι μετρήσεις XPS πραγματοποιήθηκαν με ομοκεντρικό ημισφαιρικού τύπου αναλύτη (Leybold EA-11) χρησιμοποιώντας μη μονοχρωματικές ακτίνες $\text{AlK}\alpha$ (1486.6eV) και $\text{MgK}\alpha$ (1253.6eV). Για την διόρθωση της ηλεκτροστατικής φόρτισης, στον άξονα των ενεργειών σύνδεσης (BINDING ENERGY, BE), χρησιμοποιήθηκε η φωτοκορυφή του $\text{C}1s$ (284.8eV).

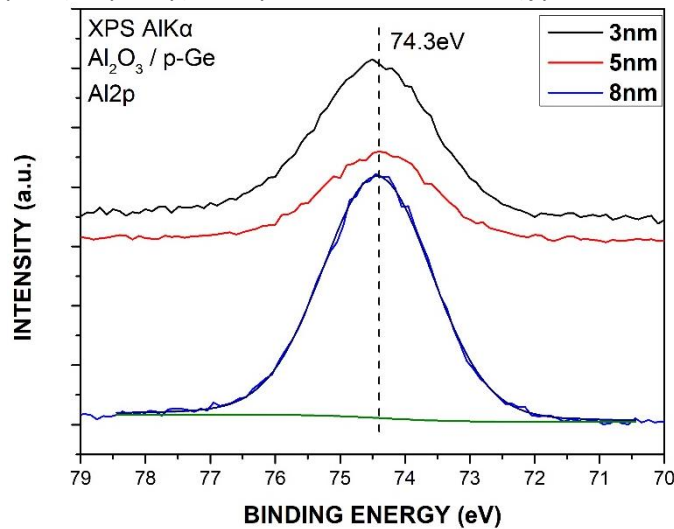
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα φάσματα XPS ευρείας σάρωσης (Wide Scan) τα οποία ελήφθησαν χρησιμοποιώντας την γραμμή $\text{AlK}\alpha$ (1486.6eV) και είναι παρόμοια για τα τρία πάχη υμενίων. Οι φωτοκορυφές που παρατηρούνται είναι αυτές του γερμανίου (Ge) και του αλουμινίου (Al) λόγω

του υποστρώματος και του διηλεκτρικού στρώματος αντίστοιχα, του οξυγόνου (O) λόγω των οξειδίων Al_2O_3 και του άνθρακα (C) λόγω της έκθεσης του δείγματος στην ατμόσφαιρα.

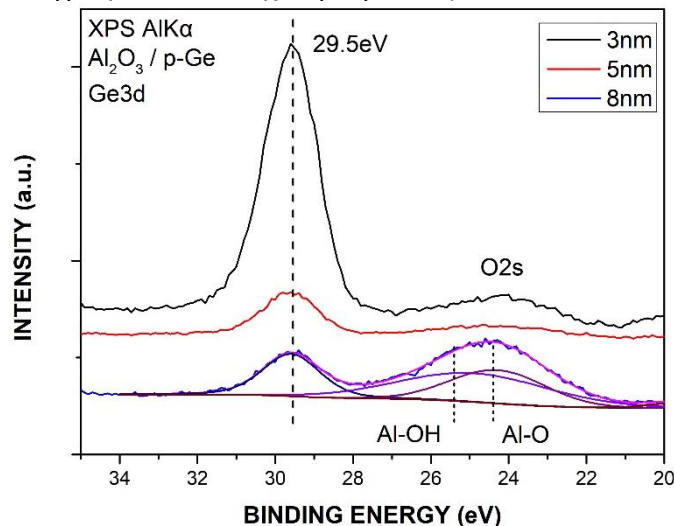


Σχήμα 1. Φάσματα XPS ευρείας σάρωσης του υμενίου Al_2O_3 στα 3 πάχη εναπόθεσης σε υπόστρωμα p-Ge.



Σχήμα 2. Φάσματα XPS της κορυφής $\text{Al}2p$.

Η φωτοκορυφή του $\text{Al}2p$ όπως φαίνεται στο Σχήμα 2 εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης $74.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ με εύρος (FWHM) $\approx 2.0 \text{ eV}$ σε όλα τα δείγματα, η οποία βρίσκεται μέσα στην περιοχή που αποδίδεται από την βιβλιογραφία στο στοιχειομετρικό οξείδιο Al_2O_3 ^[1,3].



Σχήμα 3. Φάσματα XPS της κορυφής $\text{Ge}3d$.

Στο Σχήμα 3 δίνεται το φάσμα XPS στην περιοχή της φωτοκορυφής του Ge3d για τα τρία πάχη εναπόθεσης. Στα φάσματα εμφανίζονται δύο κύριες κορυφές με μέγιστες τιμές ενεργειών σύνδεσης $\approx 25\text{eV}$ και $\approx 30\text{eV}$. Η κορυφή που εμφανίζεται σε μικρότερη ενέργεια σύνδεσης, είναι η φωτοκορυφή O2s η οποία αποδίδεται σε δεσμούς αλουμινίου-οξειδίου (Al-O) και αλουμινίου με υδροξυλομάδες (Al-OH)^[2]. Η φωτοκορυφή Ge3d εμφανίζεται με ενέργεια σύνδεσης $29.5 \pm 0.1\text{eV}$, έχει πλάτος (FWHM) $\approx 1.7\text{eV}$ και αποδίδεται σε στοιχειακό γερμάνιο (Ge⁰)^[2,4].

Για την εκτίμηση του πάχους του οξειδίου του αλουμινίου χρησιμοποιούμε τις εξισώσεις (1) και (2) θεωρώντας ότι έχουμε ομοιόμορφη στρωματική ανάπτυξη του οξειδίου του αλουμινίου με πλήρη κάλυψη του υποστρώματος. Οι εντάσεις XPS των χαρακτηριστικών κορυφών του Ge και της Al₂O₃ δίνονται από:

$$I_{Al2p} = I_{Al2p}^{\infty} * \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Al2p}^{Al_2O_3} * \cos\theta}\right) \right) * \exp\left(-\frac{d_c}{\lambda_{Al2p}^c * \cos\theta}\right) \quad (1)$$

$$I_{Ge3d} = I_{Ge3d}^{\infty} * \left(1 - \exp\left(-\frac{d_{Ge}}{\lambda_{Ge3d}^{Ge} * \cos\theta}\right) \right) * \exp\left(-\frac{d_{Al_2O_3}}{\lambda_{Ge3d}^{Al_2O_3} * \cos\theta}\right) * \exp\left(-\frac{d_c}{\lambda_{Ge3d}^c * \cos\theta}\right) \quad (2)$$

Όπου: I_{Al2p}^{∞} και I_{Ge3d}^{∞} οι εντάσεις των φωτοκορυφών του οξειδίου του αλουμινίου και του γερμανίου για χωριστά στρώματα απείρου πάχους, $d_{Al_2O_3}$ το πάχος του στρώματος του οξειδίου του αλουμινίου, d_{Ge} το πάχος του στρώματος του γερμανίου το οποίο θεωρείται άπειρο, $\lambda_{Al2p}^{Al_2O_3}$, $\lambda_{Ge3d}^{Al_2O_3}$, λ_{Ge3d}^{Ge} τα μήκη εξασθένησης των φωτοηλεκτρονίων της φωτοκορυφής Al2p και Ge3d καθώς διέρχονται μέσα από το οξειδίου του αλουμινίου και το γερμάνιο αντίστοιχα, $\cos\theta$ το συνημίτονο της γωνίας που σχηματίζεται από τη διεύθυνση ανάλυσης και την επιφάνεια του δείγματος (στην περίπτωση μας το δείγμα είναι παράλληλο με τη διεύθυνση ανάλυσης άρα $\theta=0^\circ$). Τα δείγματα εξαιτίας της έκθεσης τους στην ατμόσφαιρα παρουσιάζουν επιφανειακή ρύπανση (ύπαρξη άνθρακα), η οποία προσεγγίζεται με ένα ομοιόμορφο στρώμα πάχους d_c και λαμβάνεται υπόψη στις παραπάνω εξισώσεις.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών του πάχους του οξειδίου του αλουμινίου, για κάθε δείγμα, παρουσιάζονται στον πίνακα 1 με αβεβαιότητα $\pm 10\%$.

Πίνακας 1. Σύνοψη αποτελεσμάτων για τα πάχη των υμενίων Al₂O₃ πάνω σε p-Ge.

Ονομαστικό Πάχος Al ₂ O ₃	Υπολογισμένο Πάχος Al ₂ O ₃
3nm	2.9
5nm	4.9
8nm	8.7

Χρησιμοποιώντας τον λόγο των μετρούμενων εντάσεων I_{Al2p} και I_{Ge3d} και τις αντίστοιχες τιμές για τους σχετικού παράγοντες ευαισθησίας (RSF) για κάθε φωτοκορυφή προκύπτει ότι O/Al \approx 2.1 που επιβεβαιώνει την ύπαρξη πλήρως στοιχειομετρικού Al₂O₃.

Για τον προσδιορισμό των φραγμάτων ηλεκτρονίων και οπών της διεπιφάνειας Al₂O₃ / p-Ge χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Kraut^[5] σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$\Delta E_V = (E_{CL}^{Ge3d} - E_{VBM}^{Ge}) - (E_{CL}^{Al2p} - E_{VBM}^{Al2O3}) - \Delta E_{CL} \quad (3)$$

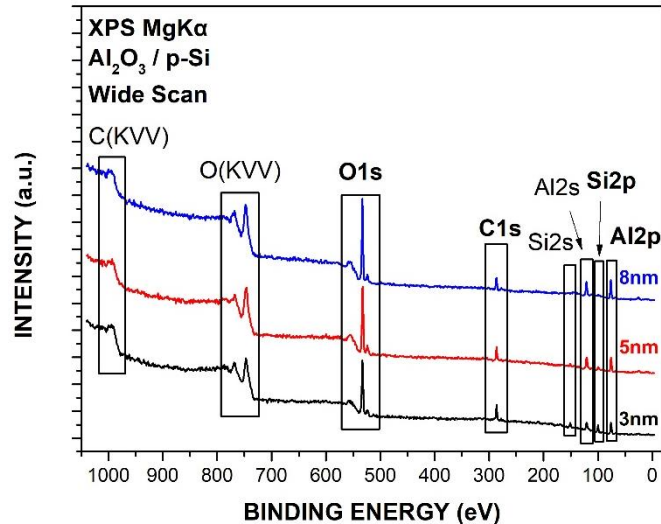
$$\Delta E_{CL} = E_{CL}^{Ge3d} - E_{CL}^{Al2p} \quad (4)$$

$$\Delta E_C = E_g^{Al2O3} - E_g^{Ge} - \Delta E_V \quad (5)$$

Όπου ΔE_V η μετατόπιση της ζώνης σθένους (Valence Band Offset), $E_{CL}^{Ge3d} - E_{VBM}^{Ge}$ και $E_{CL}^{Al2p} - E_{VBM}^{Al2O3}$ η ενεργειακή απόσταση ανάμεσα στις χαρακτηριστικές κορυφές Ge3d και Al2p με τα

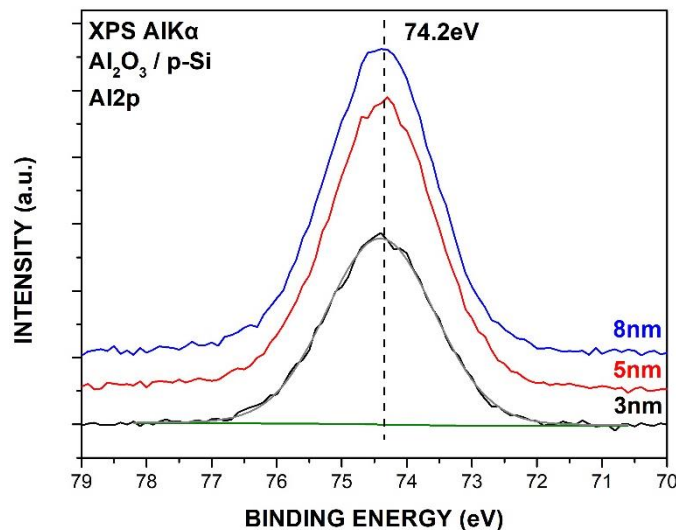
αντίστοιχα μέγιστα της ζώνης σθένους (Valence Band Maximum) δειγμάτων αναφοράς, ΔE_{CL} η ενεργειακή απόσταση ανάμεσα στις κορυφές Ge3d και Al2p της διεπιφάνειας και ΔE_C η μετατόπιση της ζώνης αγωγιμότητας (Conduction Band Offset). Από μετρήσεις XPS σε δείγματα αναφοράς Ge και Al₂O₃ προέκυψε ότι $E_{CL}^{Ge3d} - E_{VBM}^{Ge} = 29.5 \pm 0.2 \text{ eV}$ και $E_{CL}^{Al2p} - E_{VBM}^{Al2O3} = 72.8 \pm 0.2 \text{ eV}$. Χρησιμοποιώντας τις τιμές $E_g^{Al2O3} = 6.7 \text{ eV}$ και $E_g^{Ge} = 0.7 \text{ eV}$ από τη βιβλιογραφία^[6,7] υπολογίστηκε ότι: $\Delta E_V = 3.2 \pm 0.2 \text{ eV}$, $\Delta E_{CL} = -44.8 \pm 0.2 \text{ eV}$ και $\Delta E_C = 2.9 \pm 0.2 \text{ eV}$.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των υμενίων Al₂O₃ / p-Si με την τεχνική XPS (MgKα 1253.6eV).



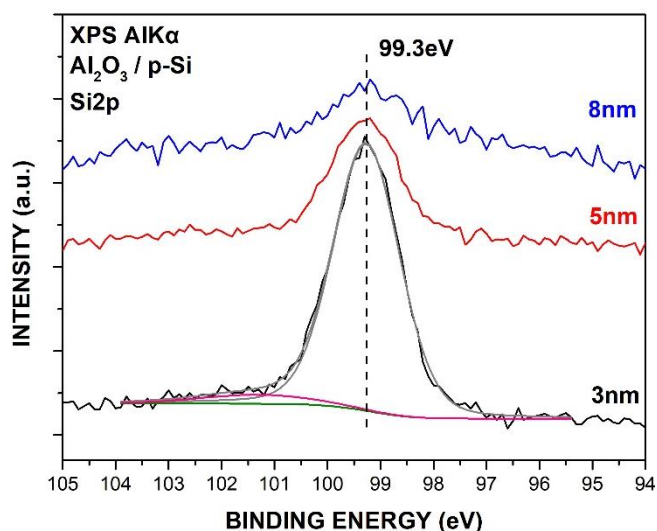
Σχήμα 4. Φάσματα XPS ευρείας σάρωσης του υμενίου Al₂O₃ στα 3 πάχη εναπόθεσης σε υπόστρωμα p-Si.

Οι φωτοκορυφές που παρατηρούνται (Σχήμα 4) είναι οι εξής: η κορυφή του πυριτίου (Si) λόγω του υποστρώματος, του αλουμινίου (Al) λόγω του διηλεκτρικού στρώματος, του οξυγόνου (O) λόγω των οξειδίων Al₂O₃ και του άνθρακα (C) λόγω της έκθεσης του δείγματος στην ατμόσφαιρα.



Σχήμα 5. Φάσματα XPS της κορυφής Al2p.

Στο φάσμα της φωτοκορυφής Al2p (Σχήμα 5) εμφανίζεται η μέγιστη τιμή της σε ενέργεια σύνδεσης $74.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ με εύρος (FWHM) $\approx 2.0 \text{ eV}$ και αποδίδεται από την βιβλιογραφία στο οξείδιο Al₂O₃^[1,3].



Σχήμα 6. Φάσματα XPS της κορυφής Si2p.

Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η φωτοκορυφή του Al2p η οποία εμφανίζεται σε ενέργεια σύνδεσης $99.3 \pm 0.1 \text{ eV}$ με εύρος (FWHM) $\approx 1.5 \text{ eV}$ και αποδίδεται σε στοιχειακό πυρίτιο (Si^0)^[8]. Στην περιοχή των υψηλών ενεργειών σύνδεσης ($\approx 101 \text{ eV}$) παρατηρείται μια ασυμμετρία της φωτοκορυφής η οποία οφείλεται πιθανόν στην ύπαρξη υποξειδίου του πυριτίου (SiO_x) το πάχος του οποίου είναι στα όρια της ανίχνευσης (0.1-0.2nm).

Τα υπολογισμένα πάχη που προέκυψαν, όπως και στην περίπτωση των υμενίων Al_2O_3 / p-Ge με βάση τις μετρούμενες εντάσεις των παραπάνω φωτοκορυφών, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Η αβεβαιότητα στο πάχος είναι $\pm 10\%$.

Πίνακας 2. Σύνοψη αποτελεσμάτων για τα πάχη των υμενίων Al_2O_3 πάνω σε p-Si.

Ονομαστικό Πάχος Al_2O_3	Υπολογισμένο Πάχος Al_2O_3
3nm	2.7
5nm	5.1
8nm	8.5

Ο λόγος O/Al είναι περίπου ίσος με 2 και επιβεβαιώνει την ύπαρξη πλήρως στοιχειομετρικού Al_2O_3 στην επιφάνεια του Si.

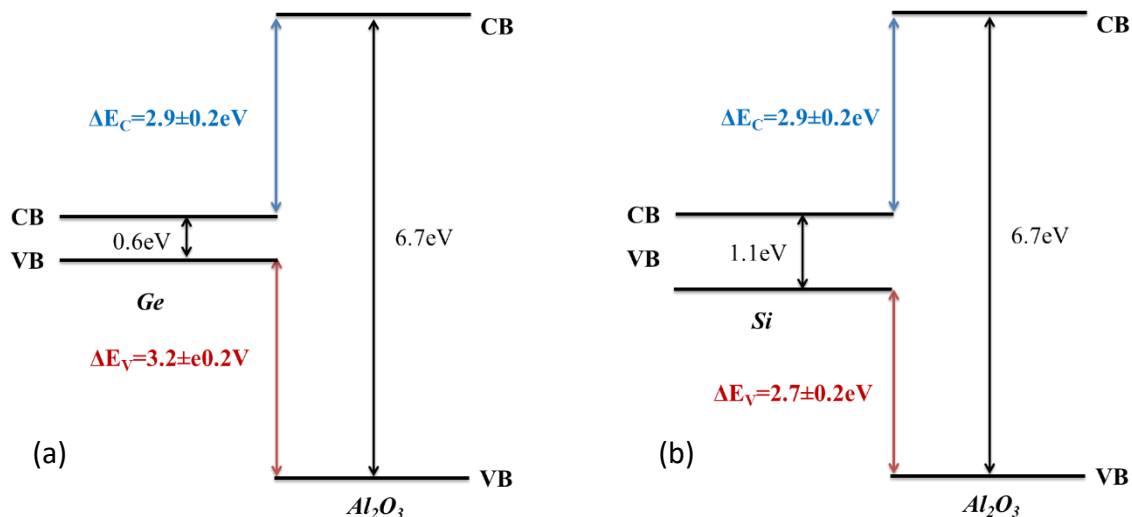
Τέλος, χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις της μεθόδου του Kraut^[5], πραγματοποιήθηκε υπολογισμός των φραγμάτων ηλεκτρονίων και οπών της διεπιφάνειας Al_2O_3 / p-Si και προέκυψε ότι: $\Delta E_V = 2.7 \pm 0.2 \text{ eV}$ και $\Delta E_C = 2.9 \pm 0.2 \text{ eV}$.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκε η μελέτη, με την τεχνική XPS, των υμενίων πάχους 3nm, 5nm και 8nm Al_2O_3 τα οποία αναπτύχθηκαν σε θερμοκρασία εναπόθεσης 250°C πάνω σε χημικά καθαρισμένα υποστρώματα p-Ge και p-Si με την μέθοδο ALD.

Αρχικά προσδιορίστηκε η στοιχειομετρία και υπολογίστηκε το πάχος των αναπτυσσόμενων υμενίων Al_2O_3 . Επίσης, διαπιστώθηκε ότι μεταξύ του αναπτυσσόμενου διηλεκτρικού υλικού (Al_2O_3) και των υποστρωμάτων Ge και Si δεν αναπτύσσεται οποιασδήποτε μορφής υποξείδιο ή ενδιάμεσο στρώμα διαφορετικής στοιχειομετρίας.

Τέλος, από τον υπολογισμό της μετατόπισης της ζώνης σθένους (Valence Band Offset) και της ζώνης αγωγιμότητας (Conduction Band Offset) μας δίνεται η δυνατότητα να σχεδιάσουμε το ενεργειακό διάγραμμα των διεπιφανειών Al_2O_3 / p-Ge (Σχήμα 7a) και Al_2O_3 / p-Si (Σχήμα 7b).



Σχήμα 7. Ενεργειακό διάγραμμα της διεπιφάνειας (a) Al_2O_3 / p -Ge και (b) Al_2O_3 / p -Si.

Από τα ενεργειακά διαγράμματα βλέπουμε ότι το φράγμα των ηλεκτρονίων είναι ίσο (2.9eV) για τις δύο διεπιφάνειες ενώ υπάρχει διαφορά 0.5eV στο φράγμα των οπών με αποτέλεσμα την πιο εύκολη μεταφορά οπών στην διεπιφάνεια Al_2O_3 / p -Si.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού έργου «Υποστήριξη ερευνητών με έμφαση στους νέους ερευνητές», και συγχρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και εθνικούς πόρους μέσω του Ε.Π. Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση (ΕΣΠΑ 2014-2020), (κωδικός έργου: 80427).



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] M. Botzakaki, G. Skoulatakis, S. Kennou, S. Ladas, C. Tsamis, S. Georga, C. Krontiras J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 385104.
- [2] M. Botzakaki, G. Skoulatakis, N. Xanthopoulos, V. Gianneta, A. Travlos, S. Kennou, S. Ladas, C. Tsamis, E. Makarona, S. Georga, C. Krontiras J. Vac. Sci. & Technol. A 36, (2018) 01A120.
- [3] J. Rotoleand, P. Sherwood Surf. Sci. Spec. 5 (18) (1998).
- [4] M. Matsui, H. Murakami, T. Fujioka, A. Ohta, H. Higashi, S. Miyazaki Microel. Engin. 88 1549 (2011).
- [5] E. Kraut, R. Grant, J. Waldrop, S. Kowalczyk Phys. Rev B 28(4) (1983) 1965-1977.
- [6] H. Nohira, W. Tsai, W. Besling, E. Young, J. Petry, T. Conard, W. Vandervorst, S. De Gendt, M. Heyns, J. Maes, M. Tuominen J. Non-Cryst. Sol. 303 (2002) 83-87.
- [7] C. B. Geller, W. Wolf, S. Picozzi, A. Continenza, R. Asahi, W. Mannstadt, A. J. Freeman, E. Wimmer Appl. Phys. Lett. 79 (3) (2001) 368-370.
- [8] C. Anandan, P. Bera Appl. Surf. Sci. 283 (2013) 297-303.