

К вопросу о модификации поверхности кремния при ее исследовании методом сканирующей туннельной микроскопии

© В.М. Корнилов[¶], А.Н. Лачинов

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук, 450075 Уфа, Россия

(Получена 7 февраля 2002 г. Принята к печати 10 сентября 2002 г.)

Представлены результаты исследования методом сканирующей туннельной микроскопии на воздухе поверхности кремния с тонким слоем окисла. Показано, что туннельный ток может представлять собой суперпозицию нескольких составляющих, что позволяет говорить о регистрации не истинного изображения поверхности, а псевдорельефа. Установлены основные закономерности модификации псевдорельефа. При положительной полярности на образце формируется изображение в виде впадин, при отрицательной — в виде возвышенностей. Сделано предположение об электронной природе наблюдаемой модификации, которое подтверждается возможностью осуществления циклов „запись–стирание–запись“ изображения на одном и том же участке поверхности. Обсуждается механизм модификации поверхности кремния в модели структуры диэлектрик–окисел–полупроводник, где роль диэлектрика может играть слой адсорбата.

1. Введение

Граница раздела кремний–(двуокись кремния) обладает набором уникальных электрофизических свойств, которые во многом обусловили бурное развитие кремниевой микроэлектроники. Особенности накопления и переноса заряда вблизи этой границы сделали возможной реализацию широкого круга полупроводниковых устройств: МДП транзисторы, приборы с зарядовой связью, энергонезависимые запоминающие устройства и т.д. [1]. Все это поддерживает постоянный интерес к исследованиям свойств границы самыми различными методами.

В связи с этим большой интерес представляет исследование процессов перераспределения заряда на гетерогранице Si–SiO₂ и регистрация их в нанометровом масштабе. Для решения поставленной цели одним из наиболее удобных представляется метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с учетом того факта, что каждой точке СТМ-изображения соответствует набор электрофизических параметров точки образца. При работе в сверхвысоком вакууме со специально очищенной поверхностью реализуется случай прямого туннелирования на незанятые состояния и полученное СТМ-изображение наилучшим образом соответствует морфологии поверхности.

Уже в первых работах по СТМ-исследованию кремния на воздухе было отмечено, что наличие окисла на поверхности кремния сильно затрудняет измерение и поддержание туннельного тока [2], что заставляет использовать различные методы травления и пассивации поверхности кремния [3–5]. В любом случае необходимым этапом является удаление слоя SiO₂, в результате чего можно получить информацию только о геометри-

ческих параметрах исследуемой поверхности. Однако позднее в работе [6] была теоретически обоснована возможность исследования физических свойств границы Si–SiO₂ методами СТМ.

В работе [7] экспериментально исследовано электрополевое индуцирование токового контраста на поверхности кремния с тонкими слоями окисла. Используемая методика (режим постоянной высоты) требует очень высокого качества поверхности, что ограничивает возможности метода небольшими участками с неровностями не выше атомарных.

В работах [8,9] показана возможность модификации пассивированной поверхности кремния при СТМ-исследованиях на воздухе. Модифицированные участки имели вид впадин на поверхности. Предполагалось, что ионы кислорода из слоя адсорбата мигрируют по поверхности и химически соединяются с кремнием в месте локализации туннельного тока. В то же время в работе [10] было показано, что локальное окисление поверхности кремния в сверхвысоком вакууме приводит к появлению возвышенностей. Работы последних лет [11,12] показывают, что механизм процессов, протекающих на поверхности кремния при СТМ-исследованиях, выяснен не до конца, хотя сам эффект весьма интересен с точки зрения возможности сверхплотной записи информации.

В связи с этим была поставлена задача исследования механизма процессов, приводящих к модификации поверхности при СТМ-исследовании кремния на воздухе в зависимости от параметров сканирования.

2. Объекты и методы

Для эксперимента были использованы пластины монокристаллического кремния *n*-типа проводимости ориентации (100), предназначенные для изготовления инте-

[¶] E-mail: kornilov@anrb.ru
Факс: (3472) 313538

3. Результаты измерений

На рис. 1 представлено СТМ-изображение исходной поверхности кремния. Близкая к туннельной толщина окисной пленки на Si позволяла работать в режиме поддержания постоянного туннельного тока, однако каче-

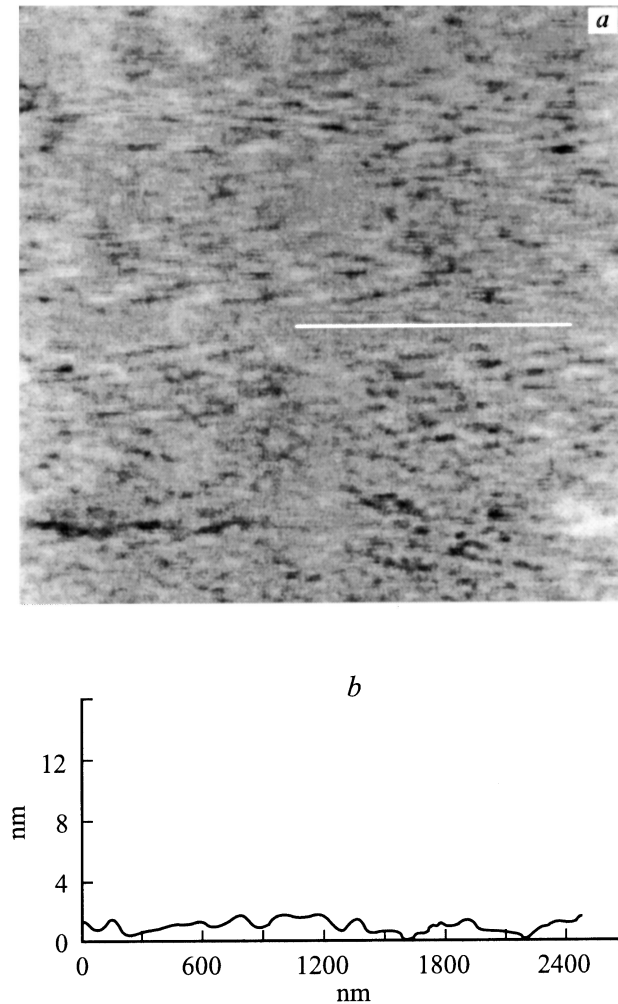


Рис. 1. Типичное изображение исходной (немодифицированной) поверхности кремния с естественным слоем окисла SiO_2 (a) и профиль поверхности (b), соответствующий линии на изображении. Кремний *n*-типа проводимости, ориентация (001), на образце отрицательная полярность, размер скана $5.7 \times 5.7 \text{ мкм}^2$. Параметры сканирования: $U = -3.54 \text{ В}$, $I = 0.08 \text{ нА}$.

гральных схем. Поверхность кремния, полированная в ходе технологического процесса, дополнительной обработке не подвергалась. Известно, что в этом случае на поверхности присутствует естественный слой двуокиси кремния толщиной порядка нескольких нанометров. Говоря в дальнейшем о поверхности кремния, мы будем иметь в виду именно эту ситуацию.

Работа была проведена на сканирующем мультимикроскопе СММ-2000Т [13], который позволяет получать на воздухе разрешение по координате вдоль поверхности до 0.3 нм, а по оси z , перпендикулярной поверхности, до 0.1 нм. Диапазон изменения туннельного тока I — от 0.01 до 160 нА, диапазон напряжения U в зазоре игла-образец — от 0 до $\pm 10 \text{ В}$. Острие иглы формировалось методом косого среза платиновой проволоки.

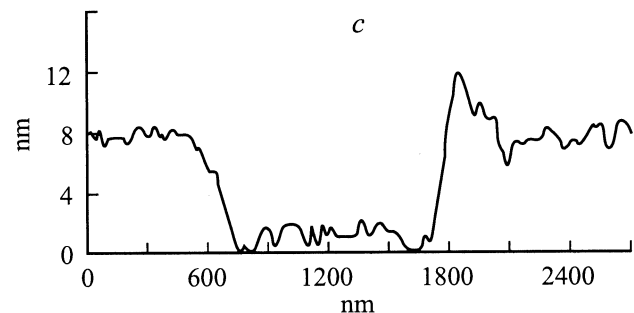
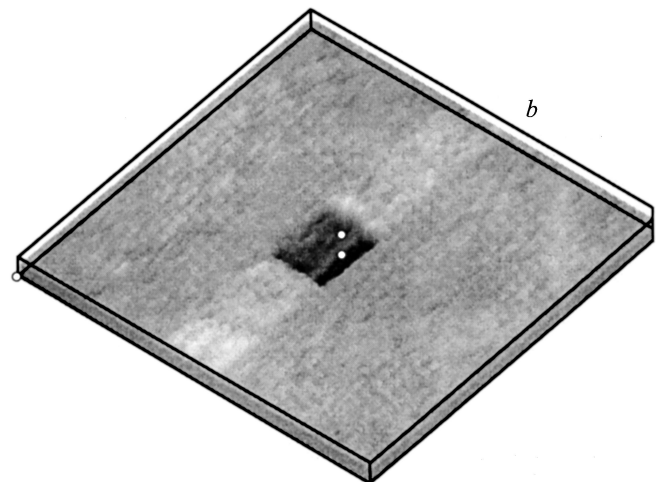
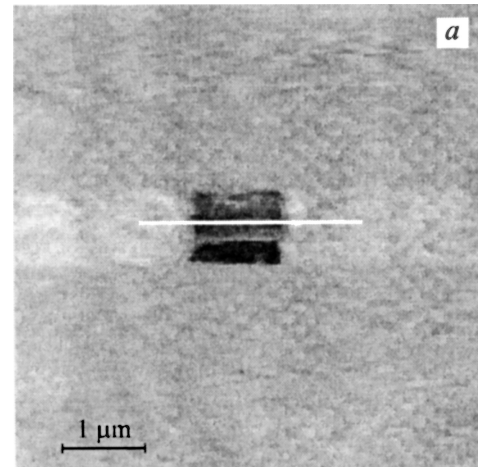


Рис. 2. Изображение поверхности кремния, модифицированной при положительной полярности на образце: морфология (a), трехмерное представление (b) и профиль (c). Напряжение модификации +4.5 В, напряжение воспроизведения +3.26 В. Размер всего скана $5.86 \times 5.86 \text{ мкм}^2$, размер модифицированного участка $0.9 \times 0.9 \text{ мкм}^2$, средняя глубина 6–8 нм.

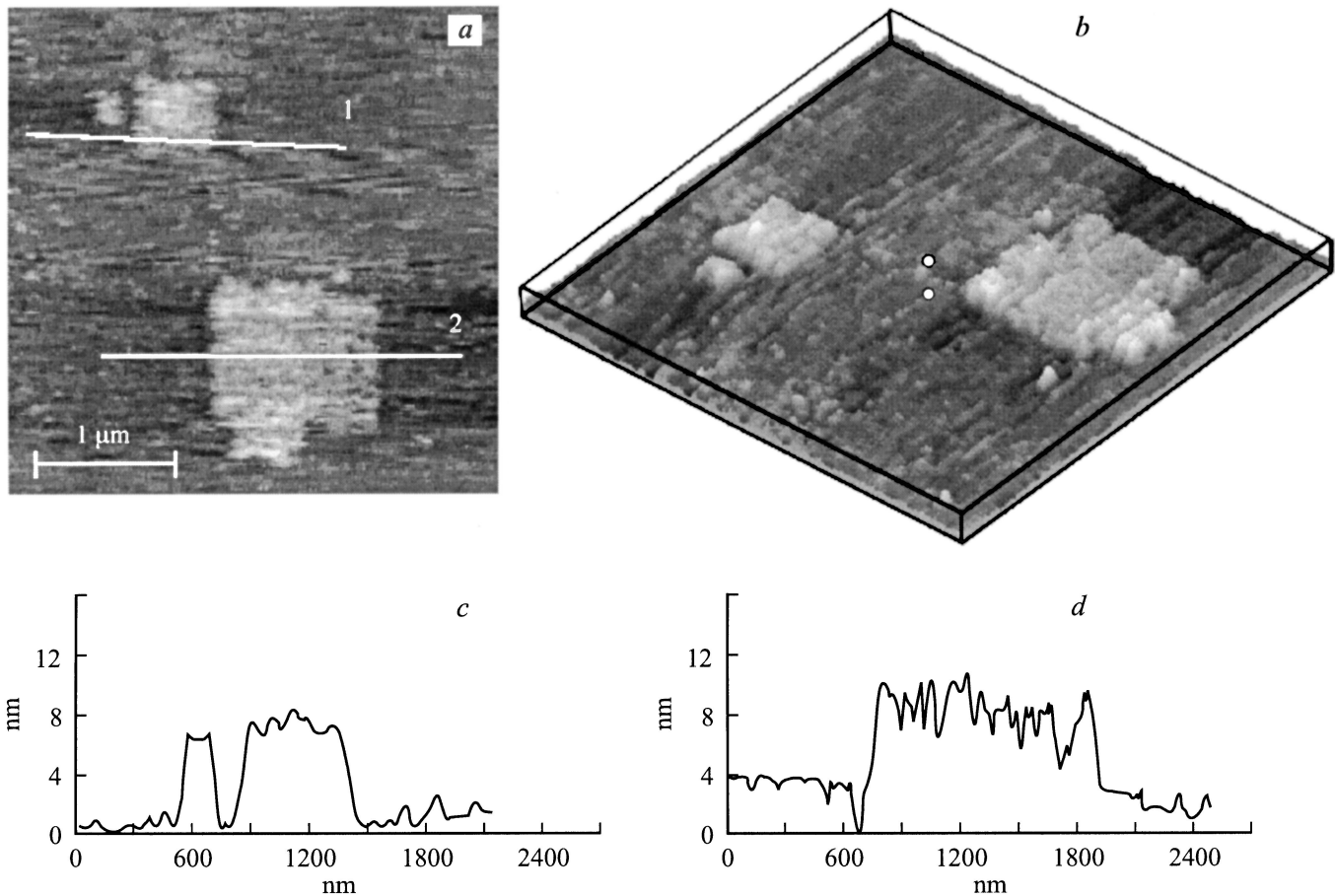


Рис. 3. Изображение поверхности кремния при отрицательной полярности на образце: морфология (а), трехмерное представление (b), профиль вдоль линии 1 (c) и профиль вдоль линии 2 (d). Напряжение модификации -4.5 В, напряжение воспроизведения -3.34 В. Размер всего скана 3.5×3.5 мкм², размер модифицированных участков 0.2×0.2 мкм², 0.5×0.5 мкм² и 1×1 мкм², средняя глубина 5–8 нм.

ство получаемого изображения поверхности невысокое. Анализ многочисленных измерений показал, что, по-видимому, имеет смысл говорить о регистрации своеобразного псевдорельефа. При этом ток, протекающий через систему, можно представить в виде суперпозиции нескольких составляющих. Во-первых, — это ток прямого туннелирования; во-вторых (в относительно больших полях), — туннелирование по Фаулеру–Нордгейму; в-третьих (при малых заданных токах), — токи утечки по поверхности образца. Меняя параметры сканирования, можно выделить ту или иную составляющую регистрируемого тока в виде особенности на изображении псевдорельефа. Возможность формирования псевдорельефа подтверждается существованием протяженного участка (плато) на кривой отвода при СТМ-исследованиях на воздухе [14].

На рис. 2 представлено типичное изображение модифицированного участка поверхности кремния. Последовательность операций при его получении следующая. Предварительно сканировался относительно небольшой участок поверхности (режим модификации). Затем про-

изводилось сканирование площадки увеличенного размера, включающей в себя модифицированный участок (режим воспроизведения). Было установлено, что существует соотношение параметров сканирования, при которых возможно устойчивое наблюдение изображения: напряжение $3 < U_{\text{vis}} < 6$ В, ток $10 < I < 100$ пА. Модификация рельефа поверхности образца происходила при условии превышения приложенным напряжением некоторой пороговой величины $U_{\text{thr}} \approx 2.8\text{--}3.0$ В. Наилучшие результаты получались при том условии, что напряжение модификации превышало напряжение воспроизведения не менее чем на $\Delta U \approx 0.4$ В.

В процессе проведения измерений было установлено, что формирование впадины на СТМ-изображении происходило при положительном напряжении на образце и напряжении сканирования $U_s > U_{\text{thr}}$. Наблюдение полученной особенности осуществлялось при сканировании участка поверхности большей площади при напряжении U_{vis} той же полярности и условии, что $U_s > U_{\text{vis}} > U_{\text{thr}}$.

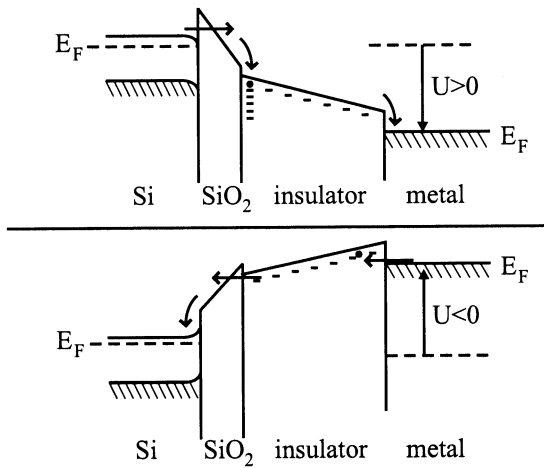


Рис. 4. Зонные диаграммы, построенные для многослойной экспериментальной конфигурации при разной полярности напряжения U на образце. Верхний рисунок соответствует случаю отрицательной полярности на образце, нижний — положительной полярности. Стрелками показано направление движения носителей заряда. E_F — уровень Ферми.

При перемене полярности (минус на образце) участок, где проводилось сканирование при повышенном напряжении, воспроизводился как возвышенность. На рис. 3 представлен конечный результат последовательной модификации нескольких участков разного размера. Изображение трех меток на рис. 3 является результатом осуществления поэтапной модификации поверхности. Во время каждого этапа „рисовалась“ только одна метка, изображение которой затем контролировалось при последующем сканировании большей площади, как то описано выше. Таким образом, сначала было получено изображение одной, а затем двух и трех меток.

Необходимо отметить, что параметры сканирования были близкими (по абсолютной величине) при работе с разной полярностью на образце. Однако существенное различие состояло в характере получаемого изображения. При отрицательной полярности модифицированный

рельеф проявляется в виде возвышения над поверхностью и в определенной степени структурирован, т.е. наблюдаемые возвышения обычно состоят из более мелких элементов (рис. 3, профиль). При положительной полярности возникает изображение в виде углубления и подобное структурирование отсутствует (рис. 2, профиль).

По-видимому, можно говорить о записи и воспроизведении графической информации на поверхности кремния при помощи СТМ, причем характер модификации поверхности зависит от полярности рабочего напряжения.

4. Обсуждение результатов

Очевидно, что при работе с СТМ-изображениями, полученными на воздухе, необходимо учитывать наличие слоя адсорбированных на поверхности образца молекул. По-видимому, слой адсорбата на поверхности окисленного кремния представляет собой дополнительный потенциальный барьер, так что в общем случае мы имеем дело со структурой металл–диэлектрик–окисел–полупроводник (зонд СТМ — слой адсорбата — слой SiO_2 -Si). Хорошо известно, что такие структуры используются как элементы энергонезависимых запоминающих устройств, основанных на захвате инжектированного заряда в слое диэлектрика [1]. Заряд, захваченный в диэлектрике, может существенно повлиять на параметры туннелирования через всю систему, что соответствующим образом должно отразиться на СТМ-изображении.

Рассмотрим схематическое изображение структуры энергетических барьеров в такой системе, представленное на рис. 4 [1]. При отрицательной полярности на полупроводнике поверхность кремния n -типа проводит работу в режиме обогащения. Сканирование при повышенном напряжении приводит к тому, что носители заряда (в данном случае электроны) туннелируют через окисный слой по закону Фаулера–Нордгейма и частично захватываются на ловушках в слое адсорбата, а частично участвуют в формировании сквозного туннельного тока.

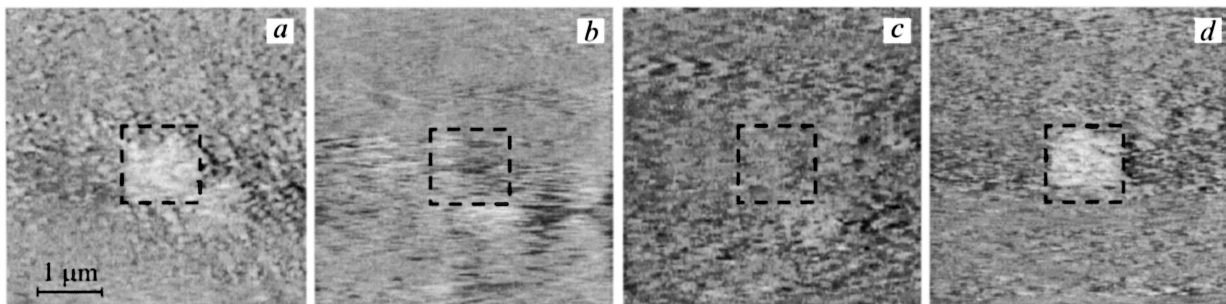


Рис. 5. Иллюстрация возможности перезаписи информации на одном и том же участке поверхности образца. Размер скана $5.8 \times 5.8 \text{ мкм}^2$, место модификации обведено штриховой линией. *a* — изображение модифицированного участка поверхности кремния, напряжение записи -4.5 В , напряжение воспроизведения -3.14 В . *b* — тот же участок, напряжение воспроизведения $+3.3 \text{ В}$. *c* — тот же участок, напряжение воспроизведения -3.14 В . *d* — изображение новой метки, созданной на месте предыдущей при условиях, аналогичных *a*.

Обращает на себя внимание тот факт, что напряжение сканирования как в режиме модификации, так и в режиме воспроизведения должно быть выше потенциального барьера на границе Si–SiO₂ (3.2 эВ).

При положительной полярности на образце поверхность полупроводника переходит в режим обеднения или даже инверсии, что может привести к существенному уменьшению вероятности туннелирования из зонда в образец.

Из предложенной модели модификации зарядового состояния границы раздела следует возможность его изменения при разной полярности на образце. Другими словами, предполагается возможность управления записанной информацией путем осуществления циклов „запись–считывание“, „запись–стирание“, „запись–считывание“ со сменой полярности и, соответственно, изменения формы рельефа. Следует отметить, что циклы „запись–воспроизведение“ каждый раз проводились в пределах одной полярности. Попытка воспроизвести участок изображения, сканированный при другой полярности, обычно приводила к искажению изображения или сбою в работе микроскопа.

Реализовать возможность перезаписи информации со сменой полярности удалось в следующем режиме (рис. 5). Сначала было получено изображение модифицированного участка поверхности при отрицательной полярности (квадратная метка на рис. 5, *a*). Затем этот участок сканировался при положительной полярности (рис. 5, *b*). Было установлено, что при этом происходит постепенное „разрушение“ метки. Последующее сканирование вновь при отрицательной полярности (рис. 5, *c*) показало, что метка отсутствует. На рис. 5, *d* представлено изображение новой метки, записанной на месте предыдущей (см. рис. 5, *a*).

5. Заключение

Таким образом, в данной работе показано следующее. Во-первых, характер модификации зависит от полярности приложенного напряжения (при отрицательной полярности на образце формируется возвышение, при положительной — впадина). Во-вторых, проявление эффекта сильно зависит от соотношения параметров записи и воспроизведения, что свидетельствует о зарядовой природе наблюдаемых изменений. В-третьих, показана возможность перезаписи информации, что маловероятно в случае электрохимической модификации поверхности, так как процесс образования двуокиси кремния в таких условиях необратим.

По-видимому, модификация поверхности кремния при исследовании методом СТМ не может быть объяснена только электрохимическими процессами типа депассивации и окисления. На исследуемой поверхности образуется структура типа диэлектрик–окисел–полупроводник, где роль диэлектрика играет слой адсорбата. Носители, инжектированные сквозь слой окисла, захватываются и локализуются в слое диэлектрика. Методы СТМ дают возможность стимулировать инжекционные процессы и регистрировать возникшие изменения

в распределении заряда в приповерхностной области системы Si–SiO₂.

Список литературы

- [1] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1, 2.
- [2] А.А. Бухараев, А.В. Назаров, В.Ю. Петухов, К.М. Салихов. Письма ЖТФ, **16**, 8 (1990).
- [3] М.С. Хайкин, А.М. Трояновский, В.С. Эдельман, В.М. Пудалов, С.Г. Семенчинский. Письма ЖЭТФ, **44**, 193 (1988).
- [4] V.V. Levenets, V.I. Beklemishev, E.P. Kirilenko, I.I. Makhonin, A.Yu. Trifonov, V.A. Loginiv, V.V. Protasenko. Jap. J. Appl. Phys., **34**, 1723 (1995).
- [5] Д.В. Вялых, С.И. Федосеев. ФТП, **33**, 708 (1999).
- [6] M.I. Sumetskii, H.U. Baranger. Appl. Phys. Lett., **66**, 1352 (1995).
- [7] А.В. Юхневич, О.П. Лосик, В.Л. Кузнецов, А.В. Паненко. Поверхность, № 8, 95 (2001).
- [8] J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek, J. Bennett. Phys. Lett., **56**, 2001 (1990).
- [9] Л.Н. Болотов, В.А. Козлов, И.В. Макаренко, А.Н. Титков. ФТП, **27**, 1375 (1993).
- [10] J.W. Lyding, T.-C. Shen, J.S. Hubacek, J.R. Tucker, G.C. Abeln. Appl. Phys. Lett., **64**, 2010 (1994).
- [11] J.A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama. Appl. Phys. Lett., **73**, 271 (1998).
- [12] G. Abadal, F. Perez-Murano, N. Barniol, X. Aymerich. Appl. Phys. A, **66**, 791 (1998).
- [13] *Сканирующий мультимикроскоп СММ-2000Т* (М., ЗАО „КПД“, Технопарк МИЭТ, Зеленоград; 1997).
- [14] С.Ю. Васильев, А.В. Денисов. ЖТФ, **70**, 100 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

On the silicon surface modification during studying by scanning tunneling microscopy

V.M. Kornilov, A.N. Lachinov

Institute of Molecular and Crystal Physics,
Ufa Research Center,
Russian Academy of Sciences,
450075 Ufa, Russia

Abstract The paper presents the results of the STM investigation of the Si–SiO₂ system in the room temperature atmosphere. It was established that under certain conditions the tunnel current is a superposition of a number of components. Thus a „pseudorelief“ instead of a true one is observed as the STM image. The pseudorelief can be modified in the electric field. When the positive voltage is applied to the sample, the features that look like indentations are formed; under opposite polarity „protrusions“ appear. The electronic nature of the pseudorelief is suggested which is confirmed by the realization of the recording–erasing–recording cycle upon the same place of the surface. The proposed mechanism of the Si surface modification is based on the insulator–oxide–semiconductor structure properties where the adsorbate layer serves as the insulator.