

ФОРМИРОВАНИЕ СИЛИЦИДОВ В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НИКЕЛЬ-ВАНАДИЕВЫЙ СПЛАВ – ПЛАТИНА НА КРЕМНИИ ПРИ БЫСТРОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Я. А. СОЛОВЬЁВ¹⁾, П. И. ГАЙДУК²⁾

¹⁾«Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»,
ул. Казинца, 121а, 220108, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методами резерфордского обратного рассеяния, рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и просвечивающей электронной дифракции исследовано влияние температуры быстрой термической обработки структур никель-ванадиевый сплав – платина на кремниевых подложках с ориентацией (111) на структурно-фазовые превращения в формирующихся слоях силицидов и их контактно-барьерные свойства. Толщина слоя никель-ванадиевого сплава (93 мас. % Ni, 7 мас. % V) составляла от 20 до 60 нм, толщина слоя платины – 40 нм. Быструю термическую обработку проводили в режиме теплового баланса путем облучения обратной стороны подложек некогерентным световым потоком кварцевых галогенных ламп постоянной мощности в среде азота в течение 7 с до достижения температуры от 400 до 600 °С. Обнаружено, что при температуре 400 °С на границе раздела с кремнием формируется слой PtSi. Увеличение температуры до 450 °С приводит к диффузии никеля из поверхностного слоя к подложке с последующим образованием на границе раздела с кремнием квази-эпитаксиальных доменов NiSi. При температуре выше 500 °С происходят усиление диффузии платины к границе раздела с кремнием и формирование двойного силицида NiPtSi. В диапазоне температур от 550 до 600 °С профиль распределения никеля и платины по толщине силицидного слоя становится равномерным. При этом содержание в нем никеля пропорционально исходной толщине слоя никель-ванадиевого сплава, а ванадий после быстрой термической обработки локализуется в приповерхностной области силицидного слоя и не влияет на его контактно-барьерные свойства. Установлено, что силицидный слой с уменьшенной дефектностью границы раздела с кремнием и наилучшей воспроизводимостью высоты барьера Шоттки формируется при температуре 550 °С. При изменении толщины слоя никель-ванадиевого сплава высота барьера Шоттки в этом случае варьируется от 0,77 до 0,81 В.

Ключевые слова: силициды; никель; платина; быстрая термическая обработка; структурно-фазовые превращения; барьер Шоттки.

Благодарность. Работа выполнена в рамках проектов государственных программ научных исследований «Фотоника, опто- и микроэлектроника» (№ гос. регистрации 20191100) и «Фотоника и электроника для инноваций» (№ гос. регистрации 20212702). Авторы признательны О. В. Мильчанину и С. В. Злоцкому за помощь в проведении эксперимента.

Образец цитирования:

Соловьёв ЯА, Гайдук ПИ. Формирование силицидов в двух-слойных структурах никель-ванадиевый сплав – платина на кремнии при быстрой термической обработке. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика.* 2024; 2:57–68.
EDN: LHVXIX

For citation:

Solovjov JA, Gaiduk PI. Formation of the silicides in two-layer structures nickel-vanadium alloy – platinum on silicon during rapid heat treatment. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2024;2:57–68. Russian.
EDN: LHVXIX

Авторы:

Ярослав Александрович Соловьёв – кандидат технических наук, доцент; заведующий отраслевой лабораторией новых технологий и материалов.

Петр Иванович Гайдук – доктор физико-математических наук, доцент; профессор кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиоп физики и компьютерных технологий.

Authors:

Jaroslav A. Solovjov, PhD (engineering), docent; head of the laboratory of new technologies and materials.

jsolovjov@integral.by

Peter I. Gaiduk, doctor of science (physics and mathematics), docent; professor at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

gaiduk@bsu.by

FORMATION OF THE SILICIDES IN TWO-LAYER STRUCTURES NICKEL-VANADIUM ALLOY – PLATINUM ON SILICON DURING RAPID HEAT TREATMENT

J. A. SOLOVJOV^a, P. I. GAIDUK^b

^a«Integral» – Holding Management Company, 121a Kazinka Street, Minsk 220108, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: J. A. Solovjov (jsolovjov@integral.by)

Abstract. Using Rutherford backscattering, X-ray phase analysis, transmission electron microscopy and transmission electron diffraction methods, the effect of the temperature of rapid heat treatment of two-layer structures nickel-vanadium alloy – platinum on silicon substrates with orientation (111) on structural-phase transformations in the forming silicide layers and their contact barrier properties. The thickness of the nickel-vanadium alloy layer (93 wt. % Ni, 7 wt. % V) was from 20 to 60 nm, the thickness of the platinum layer was 40 nm. Rapid heat treatment was carried out in the thermal balance mode by irradiating reverse side of the substrates with an incoherent light flux of quartz halogen lamps of constant power in a nitrogen ambient for 7 s until a temperature of 400 to 600 °C. It was found that at a temperature of 400 °C, a PtSi layer is formed at the interface with silicon. At a temperature of 450 °C, nickel diffusion from the surface layer to the substrate is observed, followed by the formation of quasi-epitaxial NiSi domains at the interface with silicon. At temperatures above 500 °C, increased diffusion of platinum to the interface with silicon is observed with the formation of NiPtSi silicide composition. At the temperatures from 550 to 600 °C, the nickel and platinum distribution over the layer thickness becomes uniform. The nickel content in it is proportional to the initial thickness of the nickel-vanadium alloy layer, and the vanadium is localised in the near-surface region of the silicide layer and does not affect the contact barrier properties. It has been established that a silicide layer with minimal defects in the interface with silicon and the best reproducibility of the Schottky barrier height is formed at a temperature of 550 °C. In this case the Schottky barrier height varies from 0.77 to 0.81 V when the thickness of the nickel-vanadium alloy layer changes.

Keywords: silicides; nickel; platinum; rapid heat treatment; structural-phase transformations; Schottky barrier.

Acknowledgements. This work was carried out within the framework of projects of the state programmes of scientific research «Photonics, opto- and microelectronics» (state registration No. 20191100) and «Photonics and electronics for innovations» (state registration No. 20212702). The authors are grateful to O. V. Milchanin and S. V. Zlotsky for assistance in performing the experiment.

Введение

Слои силицидов, сформированные диффузионным синтезом структуры Ni/Pt/Si, находят применение в контактных системах различных изделий кремниевой микроэлектроники в качестве термостабильного материала омических и выпрямляющих контактов, токоведущих дорожек, а также диодов Шоттки [1–4]. Несомненным преимуществом данной технологии является простота управления высотой барьера Шоттки путем изменения соотношения толщин слоев Pt и Ni [5; 6].

При взаимодействии кремния с двойными слоями металлов наблюдается сложная кинетика, которая в значительной степени зависит от преобладающих диффундирующих элементов, температуры образования силицидов, а также от реакций между металлами в двухслойной структуре [7]. Моносилициды платины и никеля имеют одинаковую кристаллическую структуру с близкими параметрами решетки и могут формировать тройные растворы при температурах диффузионного синтеза более 600 °C [7]. Введение в слои никеля легирующих добавок приводит к замедлению скорости его диффузии и повышению энергии активации процесса образования силицида [8]. В то же время формирование силицидов при быстрой термической обработке (БТО), напротив, вызывает ускорение диффузионных процессов и снижение их энергии активации [9].

Высота барьера Шоттки силицидных слоев, полученных диффузионным синтезом, главным образом зависит не столько от фазового состава границы раздела с кремнием, сколько от характера перераспределения на ней платины и никеля [3]. Кроме того, структурно-морфологические особенности границы раздела силицид – кремний оказывают существенное влияние на плотность обратного тока выпрямляющих контактов [10].

Таким образом, исследование особенностей структурно-фазовых превращений в силицидных слоях, сформированных при БТО структуры никель-ванадиевый сплав – платина на кремнии (Ni – V/Pt/Si), а также контактно-барьерных свойств данных силицидов является важным как с научной, так и с практической точки зрения.

Настоящая работа посвящена установлению влияния температуры БТО структуры Ni – V/Pt/Si на структурно-фазовые превращения в слоях силицидов и их контактно-барьерные свойства.

Материалы и методы исследования

Для исследования структурно-фазовых превращений в силицидных слоях использовали подложки, представляющие собой эпитаксиальные слои легированного фосфором кремния, сформированные на подложках из легированного мышьяком монокристаллического кремния диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 0,003 Ом · см и ориентацией (111). Толщина эпитаксиального слоя составляла ~5,0 мкм, а удельное сопротивление достигало ~0,5 Ом · см. После стандартной очистки в перекисно-аммиачном растворе и последующей обработки в растворе плавиковой кислоты на поверхность эпитаксиального слоя последовательно наносили слой платины толщиной 40 нм магнетронным распылением мишени из платины с чистотой 99,93 % на установке MRC-603 (*Materials Research Corporation*, США) в среде аргона с чистотой 99,993 %, а затем слой никель-ванадиевого сплава толщиной 20; 40 и 60 нм магнетронным распылением мишени из сплава, содержащего 93 мас. % Ni и 7 мас. % V, на установке UHV PVD (*Syskey Technology*, Тайвань) в среде аргона с чистотой 99,9999 %. Далее подложки подвергали БТО в режиме теплового баланса путем облучения их обратной стороны некогерентным световым потоком кварцевых галогенных ламп постоянной мощности на установке JetFirst-100 (*Jipelec*, Франция) в среде азота с чистотой 99,995 % в течение 7 с до достижения температуры от 400 до 600 °С. Перед нагревом камеру двукратно вакуумировали с промежуточным и финальным напуском азота. Контроль температуры рабочей стороны подложки осуществляли термомпарой с точностью до ±0,5 °С.

Для исследования контактно-барьерных свойств силицидов слои платины и сплава Ni – V последовательно наносили на структуры диодов Шоттки с охраняющим кольцом, сформированным в эпитаксиальном слое легированного фосфором кремния толщиной 12 мкм с удельным сопротивлением 2,5–2,8 Ом · см на подложке из монокристаллического кремния диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 0,003 Ом · см и ориентацией (111). При этом поверхность подложек была покрыта слоем термического окисла кремния толщиной ~0,6 мкм со вскрытыми контактными окнами. После диффузионного синтеза силицидного слоя остатки непрореагировавших металлов удаляли с поверхности окисла кремния в растворе царской водки при температуре 75 °С. Затем стандартными методами магнетронного распыления и фотолитографии формировали диффузионно-барьерный слой ванадия толщиной ~0,15 мкм и металлизацию анода из сплава Al – Si толщиной до 3,0 мкм. Далее подложку утоняли с нерабочей стороны до остаточной толщины структуры ~300 мкм и на шлифованной поверхности формировали металлизацию катода путем последовательного нанесения слоев титана, сплава Ni – V и серебра магнетронным распылением соответствующих мишеней. После формирования диодных структур подложки разделяли на кристаллы размером 2,7 × 2,7 мм и собирали их в пластиковый корпус типа КТ-28 (ГО-220).

Профили распределения концентрации атомов и толщину слоев в структурах Ni – V/Pt/Si измеряли методом резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He⁺ с энергией 1,2 МэВ. Образцы фиксировали в кассете-держателе, закрепленной на двухосевом гониометре, и ориентировали относительно падающего пучка с точностью не хуже 0,02°. Частицы, рассеянные под углом 170°, регистрировали кремниевым поверхностно-барьерным детектором. Диаметр анализирующего пучка составлял 0,7–1,0 мм, ток пучка – 5–20 нА, общая доза ионов при снятии одного спектра достигала 5–100 мкКл. Разрешающая способность регистрирующего тракта была равна 11–14 кэВ. Исследования РОР проводили с применением ядерно-физического комплекса на основе электростатического ускорителя ионов AN-2500 (*High Voltage Engineering Europa*, Нидерланды). При преобразовании шкалы энергий в шкалу глубин использовали пакет расчетных программ *HEAD6* (Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ, Беларусь).

Исследование фазового состава структур Ni – V/Pt/Si проводили методом рентгенофазового анализа (РФА). Измерения выполняли на дифрактометре Ultima IV (*Rigaku*, Япония) с использованием геометрии Брэгга – Brentano в излучении CuK_α (λ = 0,154 179 нм). Исследуемый образец размещали на столике приставки для тонких пленок. Предварительно производили автоматическую настройку высоты образца. Съемку образцов осуществляли в диапазоне углов 2θ от 20° до 100° с шагом 0,05° и скоростью движения детектора 2 град/мин. Фазовый состав определяли с помощью программного обеспечения *PDXL* (версия 2.0) (*Rigaku*).

Исследование структурно-фазовых свойств образцов проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) с применением электронного микроскопа Hitachi H-800 (Япония) при ускоряющем напряжении 200 кВ, а также гониометрического устройства. При анализе особенностей структурно-фазовых превращений в многослойных структурах использовали стандартные методы получения и анализа дифракционного контраста в сочетании с данными микродифракции. Для проведения ПЭМ-исследований образцы препарировали в виде планарных (метод Р-ПЭМ) и поперечных (метод Х-ПЭМ) сечений, что позволяло получать полную и статистически достоверную информацию о структурно-фазовых превращениях в слоях. Препарирование образцов для Р-ПЭМ осуществляли химико-динамическим травлением по методу вращающегося стакана в полирующем травителе с соотношением кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 6 : 1$. Образцы для Х-ПЭМ готовили механическим утонением структур путем их шлифовки и полировки абразивными материалами с последующей двусторонней ионно-лучевой обработкой.

Высоту барьера Шоттки силицидных контактов определяли методом вольт-амперных характеристик (ВАХ) путем экспоненциальной аппроксимации начального участка прямой ВАХ диода Шоттки к оси ординат [11]. Для расчета высоты барьера Шоттки ϕ_B (в вольтах) использовали формулу

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{SA^*T^2}{I_0} \right),$$

где k – постоянная Больцмана, Дж · К⁻¹; T – абсолютная температура выпрямляющего контакта, К; q – элементарный заряд, Кл; S – площадь выпрямляющего контакта, см²; A^* – эффективная постоянная Ричардсона, А · см² · К⁻²; I_0 – ток насыщения, определяемый по начальному участку ВАХ и численно равный предэкспоненциальному множителю прямой ее экспоненциальной аппроксимации, А.

Измерения ВАХ выпрямляющих контактов проводили с помощью анализатора параметров полупроводниковых приборов В1500А (*Agilent Technologies*, США). Плотность обратного тока определяли при обратном смещении на диодных структурах величиной 100 В.

Результаты и их обсуждение

Структурно-фазовые превращения. ПЭМ-исследования исходной структуры Ni – V/Pt/Si показывают, что после нанесения пленки металлов имеют поликристаллическое строение со средним размером зерен ~5–10 нм (рис. 1, а). ПЭД-картина представляет собой наложение непрерывных дифракционных колец от двухфазной системы никеля и платины, которые имеют гранецентрированную кубическую решетку (Fm3m). Интенсивность дифракционных колец неравномерно распределяется по кругу, усиливаясь в направлениях, соосных с кристаллографическими направлениями подложки (см. рис. 1, а), что указывает на текстурированность структуры: зерна никеля и платины обладают преимущественной ориентацией (111), обусловленной ориентацией подложки Si (111). Методом РФА определено, что фаза пленки сплава Ni – V представляет собой твердый раствор ванадия в никеле и ее параметр решетки (0,353 0–0,353 2 нм в зависимости от образца) выше, чем параметр решетки фазы чистого никеля (0,350 6 нм), ввиду большего радиуса атома ванадия (179 пм) по сравнению с таковым атома никеля (163 пм).

Типичные спектры РОР, полученные от структур Ni – V/Pt/Si до и после БТО (рис. 2), а также результаты их обработки в виде послыного распределения концентраций атомов платины и никеля (рис. 3) показывают, что после БТО при температуре 400 °С на границе раздела с кремнием формируется слой Pt₄₀Si₆₀, а ближе к поверхности – слой Ni₇₀Pt₃Si₂₇. Эти два слоя разделены тонкой прослойкой Ni₂₇Pt₃₁Si₄₂. На поверхности остается слой почти чистого никель-ванадиевого сплава Ni₈₀V₁₃Si₇. Анализ распределения концентраций различных атомов позволяет заключить, что в случае БТО при температуре 400 °С основным диффундирующим элементом является кремний, поскольку и атомы платины, и атомы никеля существенно не изменяют свою первоначальную (после осаждения) локацию, тогда как атомы кремния сильно диффундируют из подложки вплоть до поверхности.

Данные РФА (рис. 4) и ПЭМ (см. рис. 1) свидетельствуют о формировании в этих условиях фаз PtSi и Ni₂Si (+Pt). Моносилицид платины имеет микрокристаллическую структуру с размером зерен ~30–100 нм (см. рис. 1, б), что приводит к получению достаточно узких и высоких дифракционных максимумов на рентгенограмме (см. рис. 4) и интенсивных колец на ПЭД-картине (см. рис. 1, б, вставка). Кристаллическим является и тонкий поверхностный слой сплава Ni₈₀V₁₃Si₇ (рис. 5, а). Фаза Ni₂Si (+Pt), напротив, имеет нанодисперсную (почти аморфную) структуру, которая обуславливает размытие контраста на ПЭМ-микрофотографиях, уменьшение пиков на рентгенограмме и дает диффузные кольца на ПЭД-картине (см. рис. 1, б, и рис. 4).

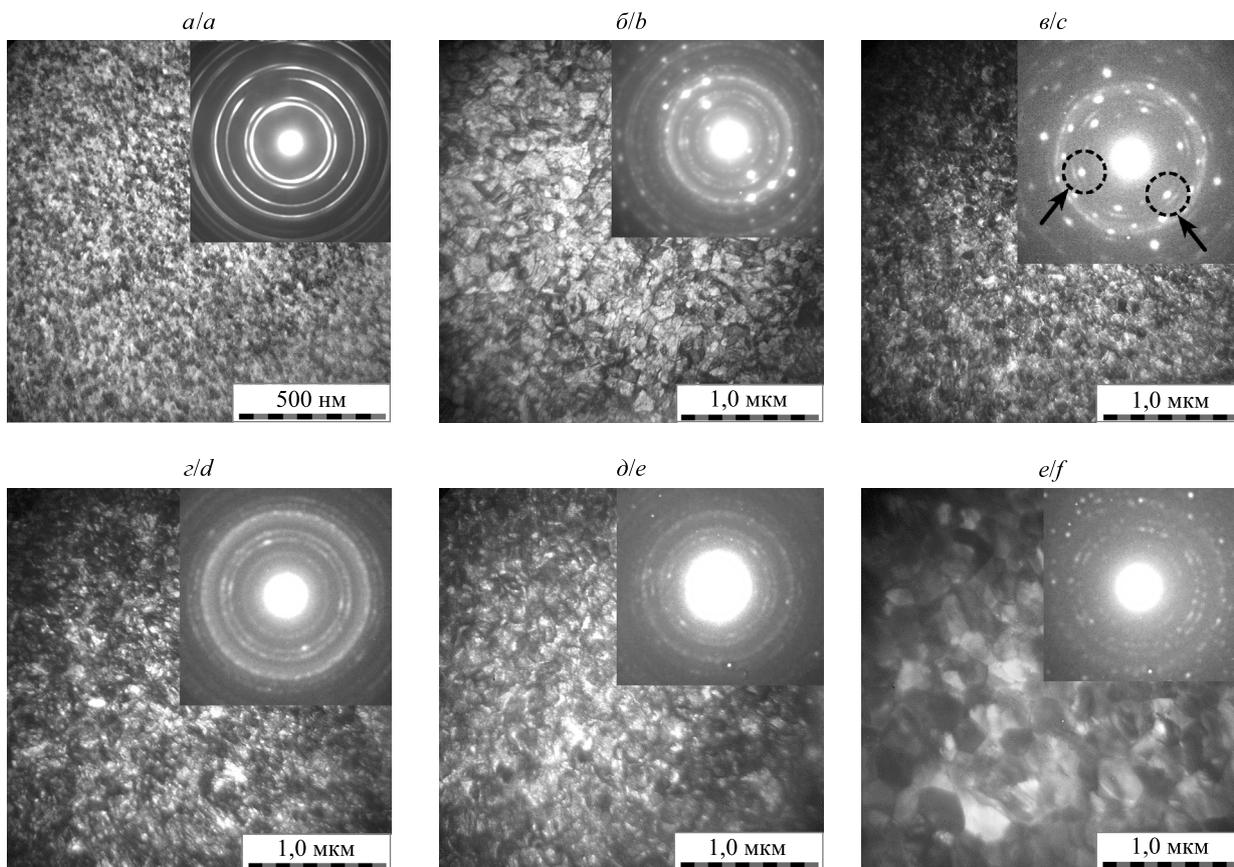


Рис. 1. Светлопольные Р-ПЭМ-микрофотографии и ПЭД-картины (на вставках), полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм до БТО (а) и после БТО при температуре 400 °С (б), 450 °С (в), 500 °С (г), 550 °С (д) и 600 °С (е)

Fig. 1. Bright-field plan-view transmission electron microscopy micrographs and transmission electron diffraction patterns (on insets) obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm before rapid heat treatment (a) and after rapid heat treatment at a temperature of 400 °C (b), 450 °C (c), 500 °C (d), 550 °C (e) and 600 °C (f)

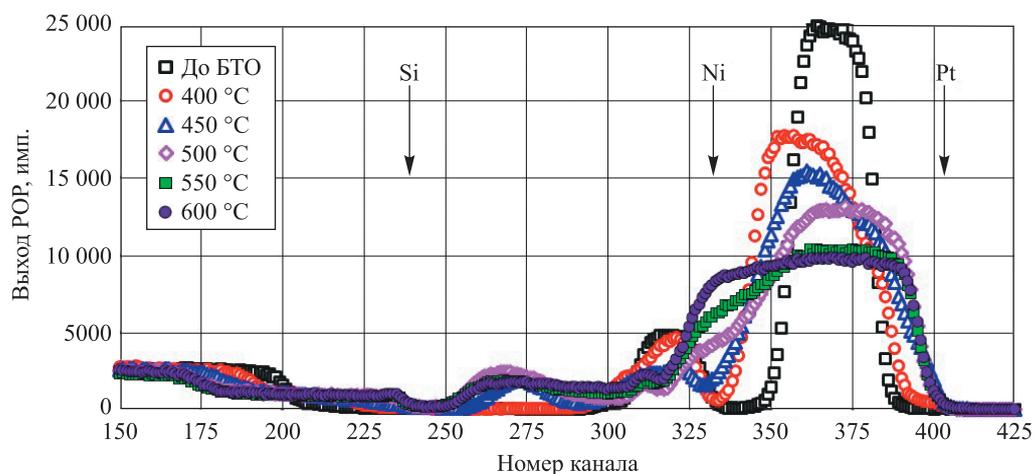


Рис. 2. Спектры РОР, полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм до БТО и после БТО при различных температурах

Fig. 2. Rutherford backscattering spectra obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm before rapid heat treatment and after rapid heat treatment at different temperatures

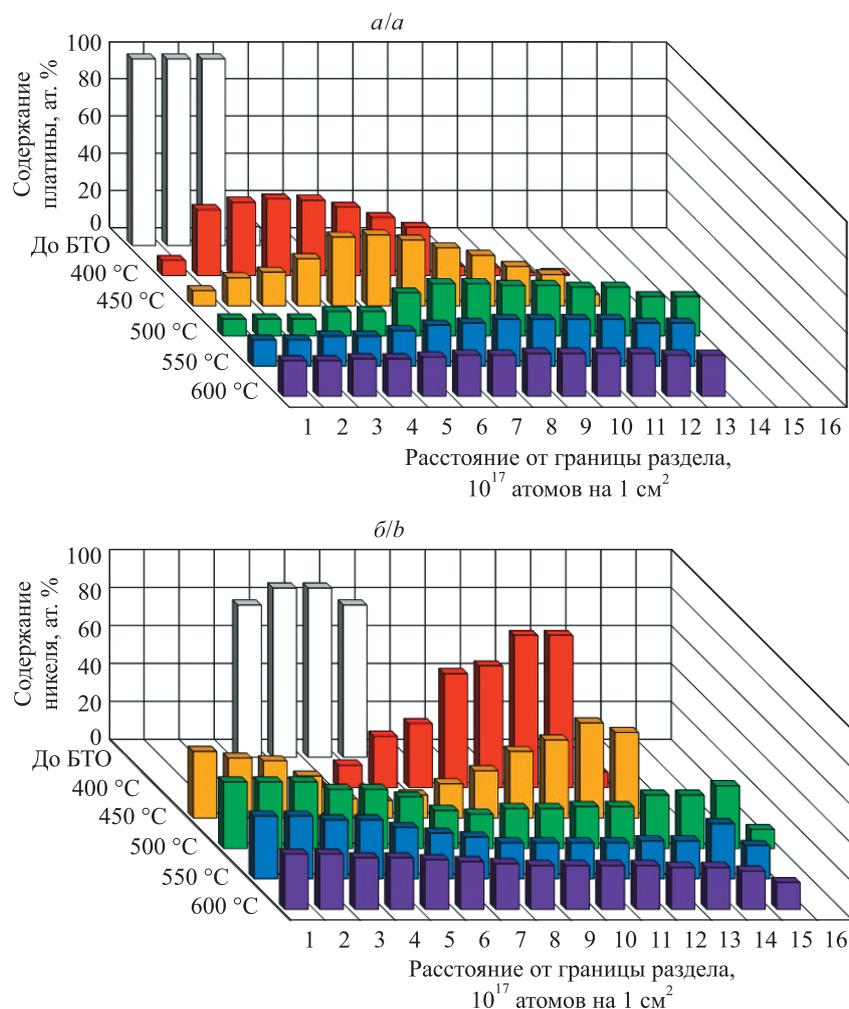


Рис. 3. Распределение концентраций атомов платины (а) и никеля (б) по толщине в структуре Ni – V/Pt/Si до БТО и после БТО при различных температурах

Fig. 3. The thickness distribution of platinum (a) and nickel (b) atom concentrations in the Ni – V/Pt/Si structure before rapid heat treatment and after rapid heat treatment at different temperatures

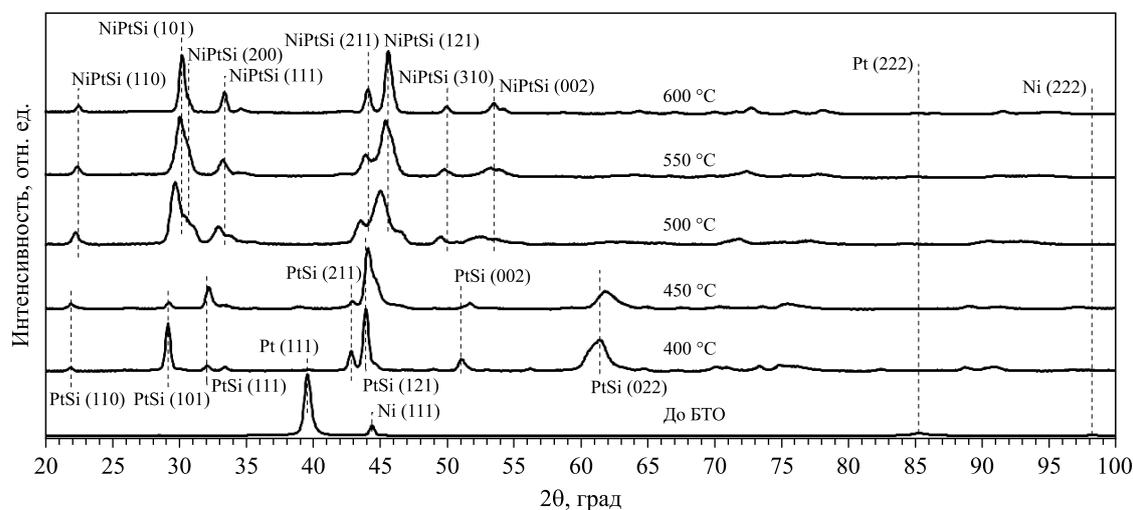


Рис. 4. Рентгенограммы, полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм до БТО и после БТО при различных температурах

Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm before rapid heat treatment and after rapid heat treatment at different temperatures

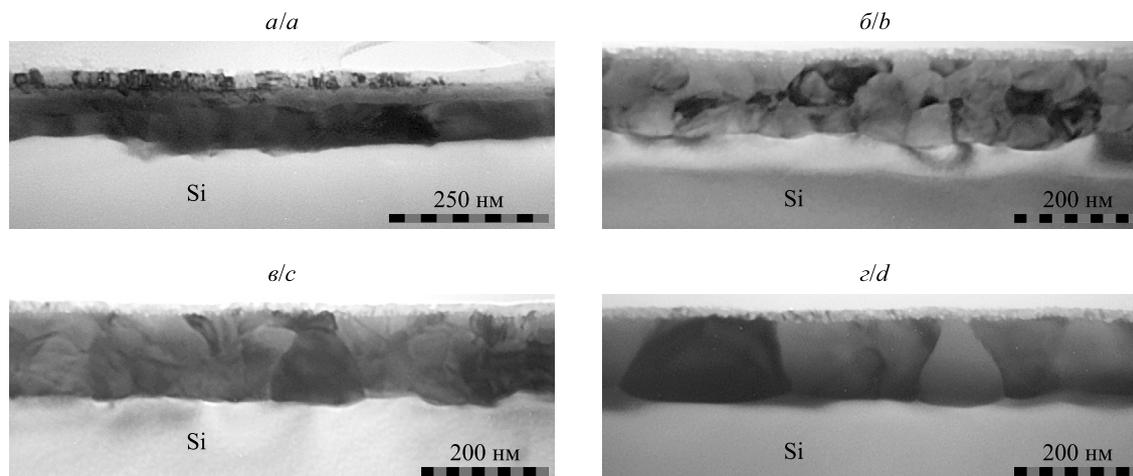


Рис. 5. Светлопольные X-ПЭМ-микрофотографии, полученные от структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм после БТО при температуре 450 °C (а), 500 °C (б), 550 °C (в) и 600 °C (г)

Fig. 5. Bright-field cross-section transmission electron microscopy micrographs obtained from the Ni – V/Pt/Si structure with a Ni – V alloy layer thickness of 40 nm after rapid heat treatment at a temperature of 450 °C (a), 500 °C (b), 550 °C (c) and 600 °C (d)

Совершенно иная ситуация с формированием силицидов складывается при увеличении температуры БТО выше 450 °C. На рис. 2 хорошо видно появление дополнительного пика на спектре РОР в области каналов 270–280, что является следствием сильной диффузии атомов никеля из приповерхностного слоя к кремниевой подложке через слой моносилицида платины. При этом важно отметить, что, во-первых, никель становится преобладающим диффундирующим элементом, а во-вторых, не происходит доминирующего встраивания атомов никеля в решетку моносилицида платины, о чем свидетельствует провал на спектре РОР в области каналов 290–300. В то же время атомы платины начинают активно диффундировать к поверхности и достаточно хорошо встраиваются в решетку силицида никеля (см. рис. 3, а и б).

Очевидно, что перемещение атомов никеля к границе раздела силицид – кремний с полным или частичным вытеснением оттуда платины (моносилицида платины) должно сопровождаться соответствующими структурно-фазовыми превращениями. На рентгенограмме дополнительных пиков, связанных с силицидом никеля на границе раздела с кремнием, не зарегистрировано (см. рис. 4), однако на ПЭД-картине появляются точечные рефлексы от силицида никеля, соосные с рефлексами Si (220) и имеющие дугообразную форму (на рис. 1, в, часть из них охвачены пунктирным кругом). В соответствии с результатами наших недавних исследований [10] такие экстрарефлексы возникают вследствие дифракции электронов на силициде никеля, сформированном на кремнии в виде квазиэпитаксиальных ламелей силицидной фазы. В ряде публикаций (см., например, [12]) подобные эпитаксиальные структуры получили название трансротационных доменов, поскольку они образуются в результате сферического или цилиндрического изгиба определенных кристаллографических плоскостей пленки в целях адаптации к кристаллической структуре подложки.

При БТО в диапазоне температур от 450 до 550 °C приграничный квазиэпитаксиальный слой NiSi сохраняется, однако в его составе увеличивается доля атомов Pt (см. рис. 3). Слои, располагающиеся ближе к поверхности, приобретают состав двойных силицидов NiPtSi, в которых количество атомов Ni и Pt практически одинаково. Данный факт свидетельствует о том, что атомы Pt более растворимы в силициде NiSi, чем атомы Ni в силициде PtSi. При этом необходимо принимать во внимание, что фазы NiSi и PtSi являются изоморфными, обладают одинаковой орторомбической структурой с близкими параметрами решетки и должны образовывать псевдобинарные твердые растворы. Результаты структурно-фазовых исследований методами РФА, ПЭМ и ПЭД (см. рис. 1 и 4) подтверждают данное положение. В частности, БТО образцов Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм при температуре 500 °C приводит к сдвигу дифракционных пиков в область больших углов 2θ (см. рис. 4). Результаты расчета параметров решетки полученной фазы методом Ритвельда (см. таблицу) указывают на формирование фазы NiPtSi с орторомбической решеткой (Pbnm). Увеличение температуры БТО приводит к уменьшению параметров решетки фазы NiPtSi (см. таблицу). Как следует из данных РОР (см. рис. 3), после БТО при температуре 600 °C формируется практически однородный слой силицида NiPtSi, граничащий с кремниевой

подложкой. Состав слоя силицида NiPtSi изменяется в зависимости от исходной толщины слоя сплава Ni – V следующим образом:

- Ni₁₅Pt₂₈Si₅₇ (для структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20 нм);
- Ni₂₅Pt₂₂Si₅₃ (для структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 нм);
- Ni₃₀Pt₁₈Si₅₂ (для структуры Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 60 нм).

Параметры решетки орторомбической фазы NiPtSi, полученные из данных РФА для структур Ni – V/Pt/Si с различной толщиной слоя сплава Ni – V после БТО

Lattice parameters of the orthorhombic NiPtSi phase obtained from X-ray phase analysis data for Ni – V/Pt/Si structures with different thickness of the Ni – V alloy layer after rapid heat treatment

Толщина слоя сплава Ni – V в структуре Ni – V/Pt/Si	Температура БТО, °С	Параметр решетки, нм		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
20	450	0,5918	0,5570	0,3575
	500	0,5903	0,5512	0,3544
	550	0,5876	0,5437	0,3491
	600	0,5886	0,5439	0,3490
40	450	0,5923	0,5580	0,3587
	500	0,5845	0,5445	0,3496
	550	0,5843	0,5395	0,3456
	600	0,5827	0,5368	0,3429
60	450	0,5902	0,5536	0,3560
	500	0,5822	0,5412	0,3493
	550	0,5876	0,5347	0,3685
	600	0,5804	0,5414	0,3628

Отдельно необходимо отметить особенности превращений в слоях, содержащих примесные атомы ванадия. Из анализа спектров РОР (см. рис. 2) следует, что во всех случаях независимо от температуры БТО и исходной толщины слоя сплава Ni – V атомы ванадия не диффундируют вглубь структуры, а остаются локализованными в тонком приповерхностном слое и входят в состав либо металлических сплавов (при температуре БТО 400–500 °С), либо сложного четырехкомпонентного силицида (при более высокой температуре БТО). Присутствие ванадия в составе сложного силицида, образовавшегося при температуре БТО выше 500 °С, приводит к формированию нанопористой структуры приповерхностного слоя, о чем можно судить по данным Х-ПЭМ (рис. 5, *в* и *г*). Также следует отметить, что при увеличении исходной толщины слоя сплава Ni – V с 20 до 60 нм толщина нанопористого приповерхностного слоя увеличивается с 10 до 30 нм, что коррелирует с количеством ванадия в исходном слое. Причины формирования нанопор в приповерхностном слое, содержащем атомы ванадия, в настоящее время не выяснены (будут являться предметом дальнейших исследований). Вместе с тем, поскольку нанопористый слой пространственно отделен от границы раздела силицид – кремний и не распространяется вглубь силицидного слоя, то его влияние на электронные и электрофизические свойства барьеров Шоттки представляется малосущественным.

Изменение зеренной структуры силицидного слоя NiPtSi с увеличением температуры БТО прослеживается при сравнении типичных ПЭМ-микрофотографий на рис. 1 и 5. В частности, можно отметить, что с ростом температуры увеличивается размер зерен поликристаллического силицида, за исключением температурного интервала 400–500 °С, когда размер зерен сначала увеличивается (по сравнению с таковым осажденных слоев), а затем несколько уменьшается (см. рис. 1, *а*, *б* и *в*). Дальнейший рост температуры до 600 °С приводит к увеличению зерен вплоть до субмикронных размеров. Этот на первый взгляд противоречивый факт объясняется последовательным формированием различных фаз в процессе БТО при температурах 400 °С и свыше 450 °С. Как следует из сравнения данных РОР (см. рис. 3) и РФА (см. рис. 4), основными фазами, формируемыми после БТО при температуре 400 °С, являются простые силицидные фазы Ni₂Si и PtSi, тогда как при увеличении температуры БТО до 450 °С и выше начинают превалировать сложные силицидные фазы NiPtSi. Можно предположить, что образование сложных силицидов требует больших энергетических затрат (имеет большую энергию активации), поскольку

включает дополнительные диффузионные процессы, а также сопровождается конфигурационными перестройками в элементарных ячейках силицидов и связанными с этим изменениями длины химических связей и их переориентацией (изменением ближнего порядка в расположении атомов).

Как сказано выше, БТО при 450 °С приводит к преобладанию силицидов NiPtSi сложного состава. Дальнейшее повышение температуры сопровождается непрерывным ростом размера зерен. Здесь, однако, важно отметить, что увеличение зерен до субмикронных размеров не вызывает существенного повышения шероховатости границы раздела силицид – кремний. Из X-ПЭМ-микрофотографий (см. рис. 5) видно, что даже после БТО при 600 °С граница раздела остается гладкой. Авторы полагают, что такая особенность строения границы раздела обусловлена благоприятным влиянием квазиэпитаксиального слоя силицида никеля на промежуточном этапе формирования силицидов, как это обсуждалось ранее в наших статьях и публикациях других авторов [12–15].

Контактно-барьерные свойства. Структурно-фазовые превращения в структуре Ni – V/Pt/Si после БТО приводят к соответствующим изменениям контактно-барьерных свойств. Так, после БТО при температурах 400 и 450 °С высота барьера Шоттки находится на уровне от 0,81 до 0,82 В (рис. 6), т. е. приближается к справочному значению для PtSi, равному 0,88 В [16], что обусловлено преимущественным влиянием на высоту барьера Шоттки именно данной фазы независимо от толщины верхнего слоя сплава Ni – V.

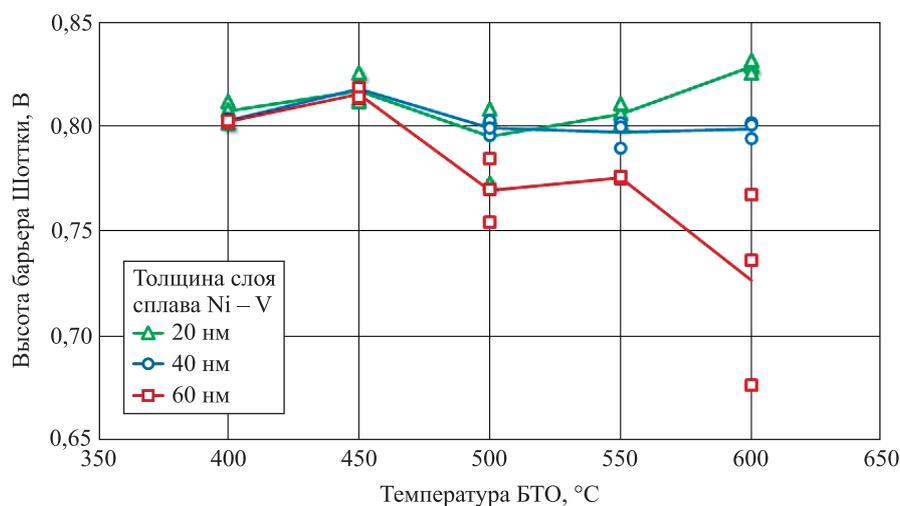


Рис. 6. Зависимость высоты барьера Шоттки структуры Ni – V/Pt/Si от температуры БТО при толщине слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм

Fig. 6. The dependence of the Schottky barrier height of the Ni – V/Pt/Si structure on the rapid heat treatment temperature at a Ni – V alloy layer thickness of 20; 40 and 60 nm

После БТО при температуре 500 °С наблюдается снижение средней высоты барьера Шоттки до 0,79–0,80 В при толщине слоя сплава Ni – V 20 и 40 нм и до 0,77 В при толщине слоя сплава Ni – V 60 нм, что обусловлено притоком атомов никеля к границе раздела с кремнием и формированием фаз моносилицида никеля, характеризующихся более низкой по сравнению с фазой PtSi высотой барьера Шоттки (0,66 В для фазы Ni₂Si и 0,65 В для фазы NiSi [16]). Увеличение разброса значений высоты барьера Шоттки указывает на разброс значений скорости протекания диффузионных процессов по площади структуры.

В случае БТО при температуре 550 °С средняя высота барьера Шоттки при толщине слоя сплава Ni – V 20 нм возрастает до 0,81 В, что свидетельствует об увеличении доли фазы PtSi на границе раздела силицид – кремний. При толщине слоя сплава Ni – V 40 и 60 нм средняя высота барьера Шоттки сохраняется на уровне ~0,80 и 0,77 В соответственно. В то же время при толщине слоя сплава Ni – V 60 нм существенно снижается разброс значений данной величины, что обусловлено уменьшением разброса значений скорости формирования силицидных фаз.

После БТО при температуре 600 °С для структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20 нм наблюдается дальнейшее увеличение средней высоты барьера Шоттки до 0,83 В, что указывает на преимущественное влияние на данный параметр фазы PtSi. При толщине слоя сплава Ni – V 40 нм средняя высота барьера Шоттки остается на уровне ~0,80 В, а при толщине слоя сплава Ni – V 60 нм уменьшается до ~0,78 В, что обусловлено увеличением содержания никеля у границы раздела с кремнием. При этом наблюдается разброс значений высоты барьера Шоттки от 0,68 до 0,77 В, что указывает на существенную пространственную неоднородность распределения фаз NiSi и PtSi на границе раздела с кремнием.

В целом значения высоты барьера Шоттки после БТО структуры Ni – V/Pt/Si при температуре 600 °C коррелируют с приведенными выше данными о содержании платины в пограничном слое двойного силицида NiPtSi. Также следует отметить справедливость ранее сделанного вывода об отсутствии существенного влияния содержащих ванадий поверхностных слоев на электронные и электрофизические свойства барьеров Шоттки.

Анализ зависимости плотности обратного тока через силицидные контакты от температуры БТО (рис. 7) показывает, что при ее повышении от 400 до 450 °C плотность обратного тока для структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм возрастает более чем на порядок величины. На фоне стабильных значений высоты барьера Шоттки данный факт указывает на увеличение плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний, обусловленных диффузией компонентов структуры и фазовыми перестроениями, что также подтверждается развитой морфологией этой границы раздела (см. рис. 5, а).

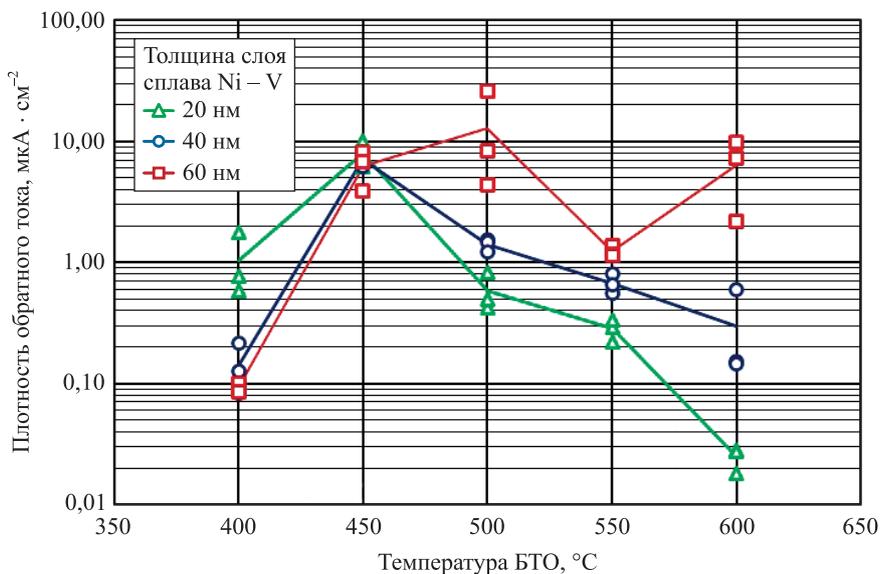


Рис. 7. Зависимость плотности обратного тока через структуру Ni – V/Pt/Si от температуры БТО при толщине слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм

Fig. 7. The dependence of revers current density through Ni – V/Pt/Si structure on the rapid heat treatment temperature at a Ni – V alloy layer thickness of 20; 40 and 60 nm

Для структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 40 и 20 нм дальнейшее повышение температуры БТО вплоть до 600 °C приводит к уменьшению плотности обратного тока на один и два порядка величины соответственно, что вызвано снижением плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний и сглаживанием ее морфологии (см. рис. 5, в и г). Кроме того, во втором случае дополнительное влияние на уменьшение плотности обратного тока оказывает увеличение высоты барьера Шоттки.

Для структур с толщиной слоя сплава Ni – V 60 нм повышение температуры БТО до 500 °C приводит к дальнейшему росту плотности обратного тока, что, по-видимому, обуславливается снижением высоты барьера Шоттки (см. рис. 6) и свидетельствует о сохранении высокой плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний. При температуре БТО 550 °C наблюдаются снижение средней плотности обратного тока на порядок величины и существенное уменьшение разброса значений этого параметра, что говорит о снижении плотности дефектов на границе раздела силицид – кремний на фоне сглаживания ее морфологии. Дальнейшее увеличение температуры БТО до 600 °C снова приводит к кратному росту плотности обратного тока и разбросу значений этой величины, что в данном случае коррелирует с уменьшением высоты барьера Шоттки с одновременным увеличением разброса ее значений.

Таким образом, на величину плотности обратного тока силицидных контактов, полученных БТО структуры Ni – V/Pt/Si, влияет как высота их барьера Шоттки, так и плотность дефектов на границе раздела силицид – кремний, обусловленных диффузией компонентов структуры и фазовыми перестроениями.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено влияние температуры БТО структур Ni – V/Pt/Si с толщиной слоя сплава Ni – V 20; 40 и 60 нм на структурно-фазовые превращения в формирующихся слоях силицидов и их контактно-барьерные свойства.

Так, при температуре БТО 400 °С на границе раздела с кремнием формируется слой PtSi. При температуре БТО 450 °С происходит диффузия никеля из поверхностного слоя к подложке с последующим образованием на границе раздела с кремнием квазиэпитаксиальных доменов NiSi. При температуре БТО выше 500 °С наблюдаются усиление диффузии платины к границе раздела с кремнием и формирование двойного силицида NiPtSi. В диапазоне температур БТО от 550 до 600 °С распределение никеля и платины по толщине силицидного слоя становится равномерным. При этом содержание в нем никеля пропорционально исходной толщине слоя сплава Ni – V, а ванадий после БТО локализуется в приповерхностной области силицидного слоя и не влияет на его контактно-барьерные свойства.

Установлено, что силицидный слой с уменьшенной дефектностью границы раздела с кремнием и наилучшей воспроизводимостью высоты барьера Шоттки формируется при температуре БТО 550 °С. Высота барьера Шоттки в этом случае изменяется от 0,77 В (для толщины слоя сплава Ni – V 60 нм) до 0,81 В (для толщины слоя сплава Ni – V 20 нм).

Библиографические ссылки

1. Finstad TG, Mayer JW, Nicolet M-A. The formation of NiSi from Ni₂Si studied with a platinum marker. *Thin Solid Films*. 1978; 51(3):391–394. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90303-6.
2. Турцевич АС, Соловьёв ЯА, Ануфриев ДЛ, Мильчанин ОВ. Структурно-морфологические особенности границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой электроники. *Вакуумная техника и технология*. 2006;16(4):271–275. EDN: HVUGUF.
3. Mantovani S, Nava F, Nobili C, Queirolo G, Celotti G. Pt – Ni bilayers on n-type silicon: metallurgical and electrical behavior. *Journal of Applied Physics*. 1984;55(4):899–908. DOI: 10.1063/1.333141.
4. Liu JF, Feng JY, Zhu J. Comparison of the thermal stability of NiSi films in Ni/Pt/(111)Si and Ni/Pt/(100)Si systems. *Journal of Applied Physics*. 2001;90(2):745–749. DOI: 10.1063/1.1379053.
5. Finstad TG. Silicide formation with nickel and platinum double layers on silicon. *Thin Solid Films*. 1978;51(3):411–424. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90305-X.
6. Finstad TG, Nicolet M-A. Silicide formation with bilayers of Pd – Pt, Pd – Ni, and Pt – Ni. *Journal of Applied Physics*. 1979; 50(1):303–307. DOI: 10.1063/1.325659.
7. Hung L-S. Interactions between binary metallic alloys and Si, GeSi and GaAs. *Materials Science Reports*. 1992;7(6):221–269. DOI: 10.1016/0920-2307(92)90009-P.
8. Doering R, Nishi Y, editors. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2008. 1720 p. DOI: 10.1201/9781420017663.
9. Пилипенко ВА. *Быстрые термообработки в технологии СБИС*. Минск: Издательский центр БГУ; 2004. 531 с.
10. Chaplanov AM, Markevich MI, Malyshko AN, Shcherbakova YeN, Solodukha VA, Turtsevich AS, et al. Features of phase transformations in a Ni_v – Pt – Si system during stationary stepped annealing. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015;79(11):1360–1363. DOI: 10.3103/S1062873815110052.
11. Зи СМ. *Физика полупроводниковых приборов. Книга 1*. Гергель ВА, Ракитин ВВ, переводчики; Сурис РА, редактор. Москва: Мир; 1984. 456 с.
12. Соловьёв ЯА, Гайдук ПИ. Особенности структурно-фазовых превращений в слоях сплава Ni – Pt – V на кремнии при быстрой термической обработке. *Доклады БГУИР*. 2024;22(4):5–13.
13. Alberti A, Bongiorno C, Alippi P, La Magna A, Spinella C, Rimini E. Structural characterization of Ni₂Si pseudoepitaxial transrotational structures on [001] Si. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2006; 62(part 5):729–736. DOI: 10.1107/S0108768106029727.
14. Alberti A, La Magna A. Role of the early stages of Ni – Si interaction on the structural properties of the reaction products. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(12):121301. DOI: 10.1063/1.4818630.
15. Houmada K, Perrin-Pellegrino C, Mangelinck D. Effect of Pt addition on Ni silicide formation at low temperature: growth, redistribution, and solubility. *Journal of Applied Physics*. 2009;106(6):063511. DOI: 10.1063/1.3204948.
16. Maex K, van Rossum M, editors. *Properties of metal silicides*. Stevenage: INSPEC; 1995. XIV, 335 p. (EMIS datareviews series; number 14).

References

1. Finstad TG, Mayer JW, Nicolet M-A. The formation of NiSi from Ni₂Si studied with a platinum marker. *Thin Solid Films*. 1978; 51(3):391–394. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90303-6.
2. Turtsevich AS, Solovjov JA, Anufriev DL, Milchanin OV. [Structural and morphological features of Si/PtSi interface in Schottky diodes for power electronics]. *Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya*. 2006;16(4):271–275. Russian. EDN: HVUGUF.
3. Mantovani S, Nava F, Nobili C, Queirolo G, Celotti G. Pt – Ni bilayers on n-type silicon: metallurgical and electrical behavior. *Journal of Applied Physics*. 1984;55(4):899–908. DOI: 10.1063/1.333141.
4. Liu JF, Feng JY, Zhu J. Comparison of the thermal stability of NiSi films in Ni/Pt/(111)Si and Ni/Pt/(100)Si systems. *Journal of Applied Physics*. 2001;90(2):745–749. DOI: 10.1063/1.1379053.
5. Finstad TG. Silicide formation with nickel and platinum double layers on silicon. *Thin Solid Films*. 1978;51(3):411–424. DOI: 10.1016/0040-6090(78)90305-X.
6. Finstad TG, Nicolet M-A. Silicide formation with bilayers of Pd – Pt, Pd – Ni, and Pt – Ni. *Journal of Applied Physics*. 1979; 50(1):303–307. DOI: 10.1063/1.325659.
7. Hung L-S. Interactions between binary metallic alloys and Si, GeSi and GaAs. *Materials Science Reports*. 1992;7(6):221–269. DOI: 10.1016/0920-2307(92)90009-P.

8. Doering R, Nishi Y, editors. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. 2nd edition. Boca Raton: CRC Press; 2008. 1720 p. DOI: 10.1201/9781420017663.
9. Pilipenko VA. *Bystrye termoobrabotki v tekhnologii SBIS* [Rapid thermal treatments in ULSI technology]. Minsk: Publishing Centre of the Belarusian State University; 2004. 531 p. Russian.
10. Chaplanov AM, Markevich MI, Malyshko AN, Shcherbakova YeN, Solodukha VA, Turtsevich AS, et al. Features of phase transformations in a Ni_{1-x}–Pt–Si system during stationary stepped annealing. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2015;79(11):1360–1363. DOI: 10.3103/S1062873815110052.
11. Sze SM. *Physics of semiconductor devices*. 2nd edition. New York: John Wiley and Sons; 1981. XII, 868 p.
Russian edition: Sze SM. *Fizika poluprovodnikovykh priborov. Kniga 1*. Gergel' VA, Rakitin VV, translators; Suris RA, editor. Moscow: Mir; 1984. 456 p.
12. Solovjov JA, Gaiduk PI. Features of structural and phase transitions in layers of Ni–Pt–V alloy on silicon during rapid heat treatment. *Doklady BGUIR*. 2024;22(4):5–13. Russian.
13. Alberti A, Bongiorno C, Alippi P, La Magna A, Spinella C, Rimini E. Structural characterization of Ni₂Si pseudoepitaxial transrotational structures on [001] Si. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2006; 62(part 5):729–736. DOI: 10.1107/S0108768106029727.
14. Alberti A, La Magna A. Role of the early stages of Ni–Si interaction on the structural properties of the reaction products. *Journal of Applied Physics*. 2013;114(12):121301. DOI: 10.1063/1.4818630.
15. Houmada K, Perrin-Pellegrino C, Manginck D. Effect of Pt addition on Ni silicide formation at low temperature: growth, redistribution, and solubility. *Journal of Applied Physics*. 2009;106(6):063511. DOI: 10.1063/1.3204948.
16. Maex K, van Rossum M, editors. *Properties of metal silicides*. Stevenage: INSPEC; 1995. XIV, 335 p. (EMIS datareviews series; number 14).

Получена 07.02.2024 / исправлена 29.02.2024 / принята 05.03.2024.
Received 07.02.2024 / revised 29.02.2024 / accepted 05.03.2024.