

УДК 621.382:658.274

**М. И. Маркевич¹, А. М. Чапланов¹, А. Н. Малышко¹, В. А. Солодуха², Я. А. Соловьев²,
О. Э. Сарычев², Е. Н. Щербакова³**

¹ Государственное научное учреждение «Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси»,
ул. Купревича, 10, 220141 Минск, Республика Беларусь, +375 (17) 267 60 10, ens@tut.by

² Открытое акционерное общество «Интеграл», ул. Казинца, 121А, 220108 Минск, Республика Беларусь,
+375 (17) 398 20 40, office@integral.by

³ Белорусский национальный технический университет, пр. Независимости, 65, 220013 Минск, Республика Беларусь,
+375 (17) 293 95 26, ens@tut.by

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИОДОВ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ СИЛИЦИДОВ ПЛАТИНЫ И НИКЕЛЯ

Диоды Шоттки находят широкое применение в системах электроники. В настоящей работе определена высота барьера диодов Шоттки, сформированных на основе тонкоплёночной системы NiV-Pt при различных режимах отжига. Методами электронографии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы изменения элементного состава и установлены фазовые превращения, происходящие в данных системах при двухстадийном стационарном отжиге в атмосфере азота в зависимости от температуры и времени воздействия.

Ключевые слова: диод Шоттки; тонкие плёнки; силицид платины; силицид никеля; вольт-амперные характеристики. Табл. 5. Рис. 5. Библиогр.: 5 назв.

**M. I. Markevich¹, A. M. Chaplanov¹, A. N. Malyshko², V. A. Solodukha², Ya. A. Solovyev²,
O. E. Sarichev², E. N. Shcherbakova³**

¹ State Scientific Institution "Physical-Technical Institute of National Academy of Sciences of Belarus",
10, Kuprevich str., 220141 Minsk, the Republic of Belarus, +375 (17) 267 60 10, ens@tut.by

² Open Joint-Stock Company "Integral", 121 A, Kazintsa str., 220108 Minsk, the Republic of Belarus,
+375 (17) 398 20 40, office@integral.by

³ Belorussian National Technical University, 65, Nezavisimosti ave., 220013 Minsk, the Republic of Belarus,
+375 (17) 293 95 26, ens@tut.by

FORMATION AND INVESTIGATION OF SCHOTTKY DIODES BASED ON PLATINUM AND NICKEL SILICIDE

Schottky diodes are widely used in electronics systems. The article deals with the height of Schottky diode barrier formed on the basis of NiV-Pt/Si thin film system in different annealing modes. Using the methods of electronography and X-ray microanalysis the changes in elemental composition and phase transformations of these systems in the conditions of two-step stationary annealing under nitrogen environment depending on exposure time and temperature are investigated.

Key words: Schottky diode; thin films; platinum silicide; nickel silicide; current-voltage characteristics. Table 5. Fig. 5. Ref.: 5 titles.

Введение. Развитие автомобильной промышленности активно стимулирует производителей компонентов электроники к созданию новых устройств, а также требует разработки новых технологий и совершенствования производственных процессов формирования различных компонентов электронной техники. В последнее время электроника используется всё шире, например, для управления сгоранием топлива в двигателе, в устройствах контроля состояния отдельных агрегатов и систем, для управления исполнительными механизмами, а также в системах, обеспечивающих безопасность: в антиблокировочной системе тормозов (ABS), в подушках безопасности и т. д.

В настоящей работе проведены исследования основных электрофизических характеристик диодов Шоттки, которые находят широкое применение в автомобильной электронике. Для данного вида диодов ключевое значение имеет выбор контактного металла, от которого зависит высота барьера, и, соответственно, его основные электрические характеристики. Как было показано в ряде работ [1], перспективным материалом для формирования диодов Шоттки является силицид платины, отличающийся большой высотой потенциального барьера с кремнием *n*-типа проводимости и получением твердофазной реакции с кремнием. Однако использование чистых платиновых плёнок и стандартных термообработок при формировании барьеров Шоттки для силовой электроники, где линейные размеры контактов в приборах достигают единиц и десятков миллиметров, имеет следующие недостатки: большую неоднородность по толщине формируемых слоёв, большие напряжения на границах «металл—полупроводник», приводящие к отслоению силицидного слоя. Поэтому разработка новых методов для формирования барьеров Шоттки является важной научной и практической задачей [2]. Целью данной работы являлось установление влияния режимов формирования барьера Шоттки на высоту барьера.

Методика проведения эксперимента. Тонкоплёночная система NiV-Pt толщиной 0,03...0,04 мкм была сформирована на кремниевом подслое КЭФ 0,5 (111) путём послойного нанесения частиц платины. Первоначально методом магнетронного распыления напылялся слой платины толщиной 0,015...0,02 мкм, затем слой NiV толщиной 0,08 мкм.

Часть образцов перед нанесением тонкоплёночной системы подвергали ионной очистке, при которой происходило удаление загрязнений с поверхности кремниевой пластины, а также её верхнего слоя, покрытого естественным оксидом кремния. Пластины бомбардировали высокоэнергетическими ионами Ag⁺ из ионного источника [3].

Затем проводился двухстадийный отжиг полученных тонкоплёночных систем в атмосфере N₂ при следующих режимах: 1) 200°C в течение 240 мин + 550°C в течение 30 мин; 2) 240°C в течение 240 мин + 550°C в течение 30 мин; 3) 350°C в течение 120 мин + 550°C в течение 30 мин.

Исследование фазовых превращений, происходящих в системах NiV-Pt при стационарном отжиге, проводили методом электронографии на просвет (электронограф малоугловой регистрирующий ЭМР-102). Для расшифровки электронограмм использовали базу данных Of the International Centre for Diffraction Data.

Исследования элементного состава осуществляли с помощью системы энергодисперсионного (EDS) микроанализа для сканирующих микроскопов, установленной на микроскопе SEM-515. Измерения проводили при минимальных значениях ускоряющего напряжения — от минимального порога чувствительности системы микроанализа 6,4 кВ до 7 кВ. Высоту барьера Шоттки определяли по стандартным методикам.

Результаты исследования и их обсуждение. Исследования, проведённые методами электронографии на отражение, показали, что поверхностный слой сформированных тонкоплёночных систем являлся аморфным, на электронограммах присутствует характерное гало. Отжиг в атмосфере азота во всём интервале температур и продолжительностей термообработки (30, 120 и 240 мин) не приводил к изменению вида электронограмм. Поверхностный слой тонкоплёночных систем оставался аморфным.

Для дальнейших исследований проводили химическое травление аморфного поверхностного слоя в «царской водке» в течение 3 мин. Анализ электронограмм, полученных от исходных образцов, показал наличие на электронограммах дифракционных колец, принадлежащих платине (таблица 1). Указанного времени травления оказалось достаточно для удаления слоя NiV, сформированного поверх слоя платины. Полученные результаты коррелируют с данными количественного анализа (рисунок 1), которые свидетельствуют о содержании в образцах NiV-Pt после 3 мин травления более 90 ат.% платины.

После отжига тонкоплёночной системы NiV-Pt при температуре 200°C в течение 240 мин + 550°C в течение 30 мин в среде N₂ и последующего травления в «царской водке» её фазовый состав изменялся. Расшифровка свидетельствует о наличии дифракционных колец, принадлежащих Ni_{1-x}Pt_xSi с параметрами решётки *a*, равным 0,568 нм, *b* — 0,52 нм, *c* — 0,328 нм (таблица 2). При увеличении времени травления до 6 мин количество и интенсивность дифракционных линий, свидетельствующих о формировании на границе раздела «платина—кремний» Ni_{1-x}Pt_xSi, возрастает.

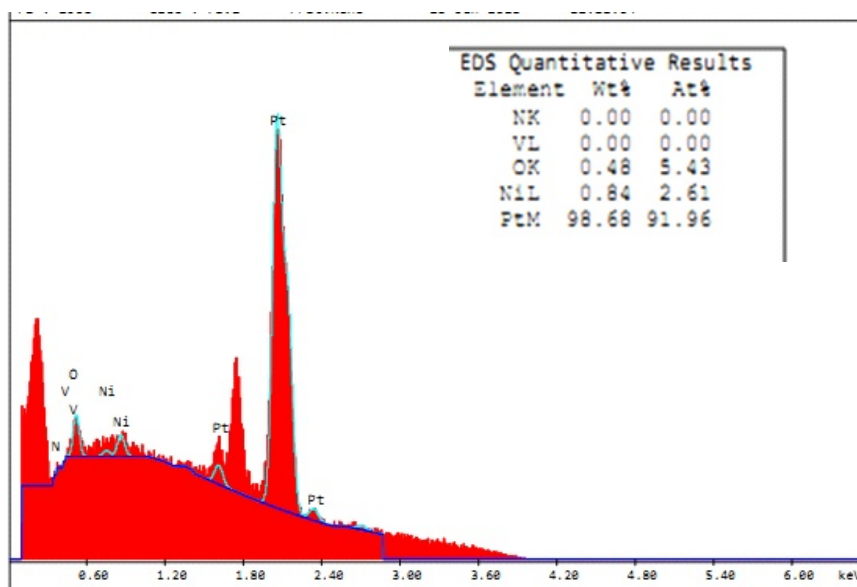


Рисунок 1. — Рентгеновский спектр и результаты микроанализа исходных образцов NiV-Pt, полученных без ионной очистки, после химического травления в течение 3 мин

Т а б л и ц а 1. — Фазовый состав исходной тонкоплёночной системы NiV-Pt, сформированной послойным нанесением, после травления в течение 3 мин

$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{теор}}$, нм	hkl	Без ионной очистки	С ионной очисткой
0,228	0,227	111	Pt	Pt
0,200	0,196	200	Pt	Pt
0,143	0,139	220	Pt	Pt
0,117	0,118	311	Pt	Pt
0,090	0,092	331	Pt	Pt

Примечание. Здесь и далее в таблицах 2—4 $d_{\text{эксп}}$ и $d_{\text{теор}}$ — экспериментальные и теоретические значения межплоскостных расстояний соответственно, hkl — индексы Миллера.

Т а б л и ц а 2. — Фазовый состав тонкоплёночной системы NiV-Pt (без ионной очистки) после отжига при температуре 200°C в течение 240 мин + 550°C в течение 30 мин в среде N₂

$d_{\text{эксп}}$, нм	$d_{\text{теор}}$, нм	hkl	После травления в течение 3 мин	После травления в течение 6 мин
0,283	0,284	101	—	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,261	0,260	020	Ni _{1-x} Pt _x Si	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,205	0,203	021	Ni _{1-x} Pt _x Si	—
0,194	0,192	121	—	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,176	0,178	311	—	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,166	0,166	221	—	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,149	0,151	112	—	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,140	0,142	202	Ni _{1-x} Pt _x Si	Ni _{1-x} Pt _x Si

Приведём данные по фазовому составу тонкоплёночных систем NiV-Pt, подвергнутых двухстадийному отжигу в азоте при температуре 200°C в течение 240 мин + 550°C в течение 30 мин и последующего травления в «царской водке» (таблица 3).

Анализ электронограмм образцов, отожжённых при 240°C в течение 240 мин в среде N₂ + 550°C в течение 30 мин в среде N₂, также свидетельствует о наличии на границе раздела «платина—кремний» Ni_{1-x}Pt_xSi с параметрами решётки *a*, равным 0,568 нм, *b* — 0,52 нм, *c* — 0,328 нм. По-видимому, при данных режимах отжига происходит взаимная диффузия кремния из подслоя, платины и никеля с образованием Ni_{1-x}Pt_xSi.

Рассмотрим электронограмму системы NiV-Pt, отожжённой в среде N₂ при 350°C в течение 120 мин + 550°C в течение 30 мин (рисунок 2). Точечные кольца на электронограмме принадлежат Ni_{1-x}Pt_xSi с параметрами решётки *a*, равным 0,588 нм, *b* — 0,547 нм, *c* — 0,350 нм (таблица 4). Приведены данные и для систем, полученных без предварительной ионной очистки (см. таблицу 4).

Следует отметить, что при двухступенчатом режиме отжига, заключающемся в предварительном отжиге при температуре 240°C в течение 240 мин, а затем отжиге при температуре 550°C в течение 30 мин, на первом этапе отжига происходит взаимодиффузия между никелем и платиной, в результате которой образуется взаимный твёрдый раствор платины и никеля. На второй стадии отжига происходит образование и рост фазы Ni_{1-x}Pt_xSi, на основе силицида никеля и формируется барьер Шоттки Ni_{1-x}Pt_xSi/p-Si.

При двухступенчатом отжиге, состоящем из предварительного отжига при температуре 350°C в течение 120 мин и последующего отжига при температуре 550°C в течение 30 мин, на первой стадии

Т а б л и ц а 3. — Фазовый состав тонкоплёночной системы NiV-Pt (с ионной очисткой) после отжига при температуре 200°C в течение 240 мин + 550°C в течение 30 мин в среде N₂

<i>d</i> _{эксп.} , нм	<i>d</i> _{теор.} , нм	<i>hkl</i>	После травления в течение 3 мин	После травления в течение 6 мин
0,286	0,284	101	Ni _{1-x} Pt _x Si	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,262	0,260	020	Ni _{1-x} Pt _x Si	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,203	0,203	021	Ni _{1-x} Pt _x Si	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,193	0,192	121	Ni _{1-x} Pt _x Si	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,176	0,178	311	—	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,168	0,166	221	Ni _{1-x} Pt _x Si	Ni _{1-x} Pt _x Si
0,150	0,151	112	—	Ni _{1-x} Pt _x Si

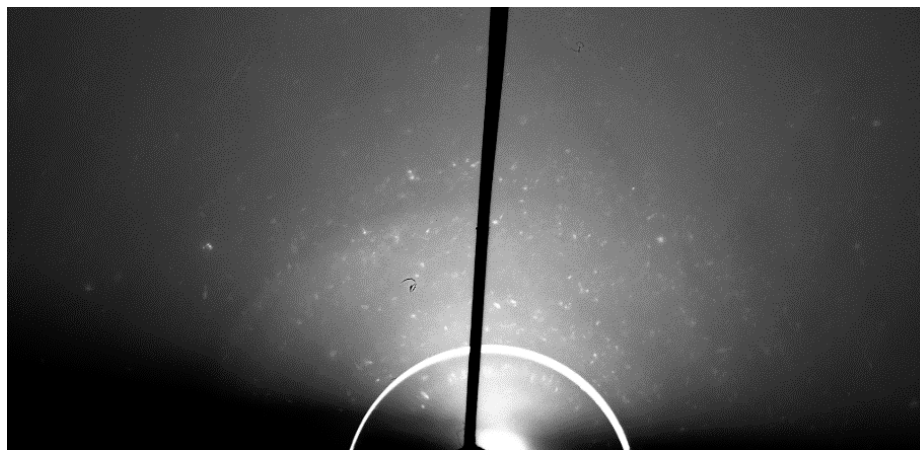


Рисунок 2. — Электронограмма системы NiV-Pt (сформированной с ионной очисткой) после отжига в среде N₂ при 350°C в течение 120 мин + 550°C в течение 30 мин после 6-минутного травления

Т а б л и ц а 4. — Фазовый состав тонкоплёночной системы NiV-Pt после отжига при температуре 350°C в течение 120 мин + 550°C в течение 30 мин в среде N₂

$d_{\text{эсп.}}$, нм	$d_{\text{теор.}}$, нм	hkl	Без ионной очистки	С ионной очисткой
0,303	0,300	101	—	Pt _{1-x} Ni _x Si
0,295	0,294	200	Pt _{1-x} Ni _x Si	Pt _{1-x} Ni _x Si
0,273	0,274	020	—	Pt _{1-x} Ni _x Si
0,205	0,208	211	Pt _{1-x} Ni _x Si	Pt _{1-x} Ni _x Si
0,187	0,185	310	Pt _{1-x} Ni _x Si	Pt _{1-x} Ni _x Si
0,148	0,150	202	Pt _{1-x} Ni _x Si	Pt _{1-x} Ni _x Si

происходит образование взаимного твёрдого раствора платины и никеля, и на границе раздела «платина—кремний», возможно, начинается образование и рост силицида платины. На второй стадии отжига идёт процесс формирования фазы Ni_{1-x}Pt_xSi на основе силицида платины. В результате образуется барьер Шоттки Ni_{1-x}Pt_xSi/*p*-Si. Показатели микроанализа представлены на рисунках 1, 3, 4 и 5.

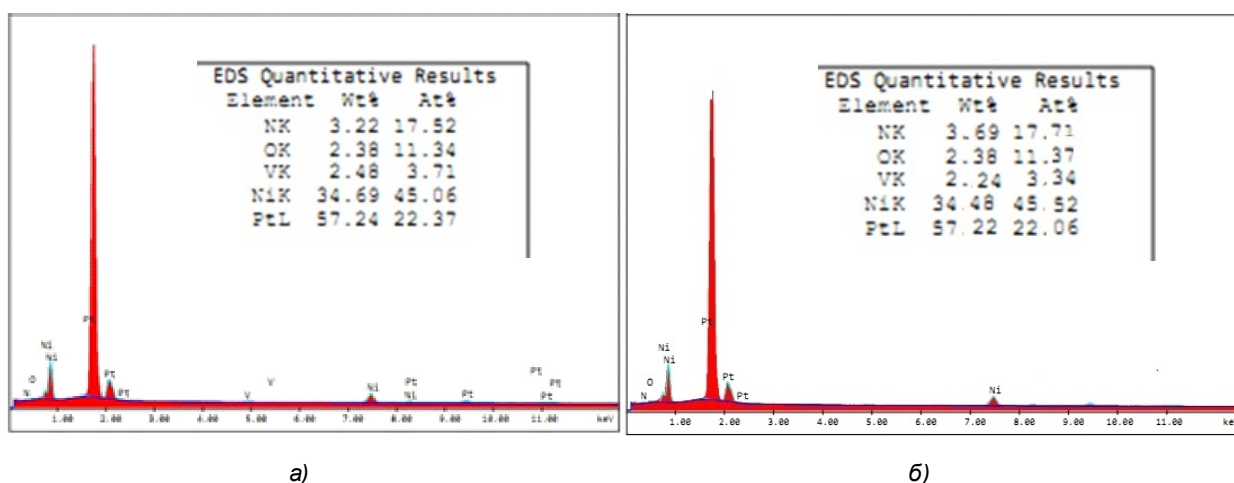


Рисунок 3. — Рентгеновские спектры и результаты микроанализа исходных образцов NiV-Pt, полученных с ионной очисткой (а) и без ионной очистки (б)

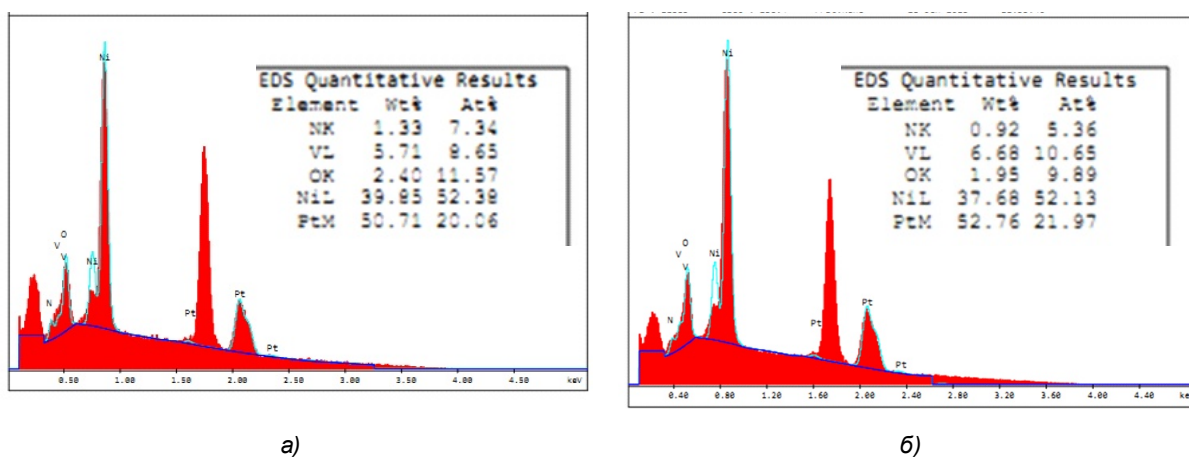


Рисунок 4. — Рентгеновские спектры и результаты микроанализа системы NiV-Pt, нанесённой с ионной очисткой и отожжённой в среде N₂ при 200°C в течение 240 мин + 550°C в течение 30 мин после химического травления в течение 3 мин, полученных с ионной очисткой (а) и без ионной очистки (б)

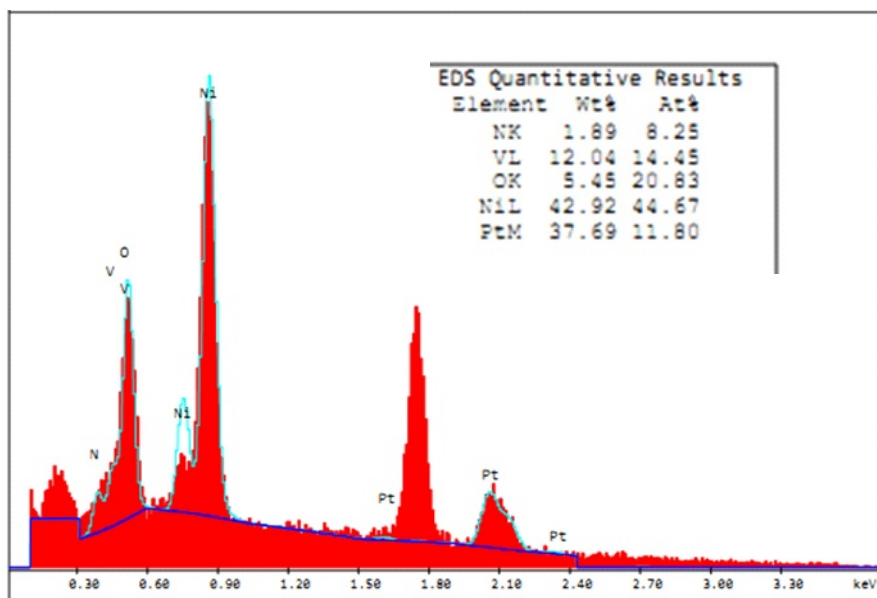


Рисунок 5. — Рентгеновский спектр и результаты микроанализа системы NiV-Pt, нанесённой с ионной очисткой и отожжённой в среде N₂ при температуре 350 °С в течение 240 мин + 550 °С в течение 30 мин

Результаты исследований элементного состава коррелируют с данными, полученными с использованием методов электронографии.

Представим результаты определения высоты барьера Шоттки (таблица 5). Видно, что высота барьера зависит от режимов термообработки, как в случае образцов, полученных с ионной очисткой, так и без её применения. Величина барьера Шоттки существенно различается для контактов, сформированных с ионной очисткой и без ионной очистки. При использовании ионной очистки и без неё наблюдается минимум высоты барьера Шоттки, когда режим термообработки был равен 240 °С, 240 мин + 550 °С, 30 мин, а максимальная высота барьера наблюдается для образцов после отжига при режиме 350 °С, 240 мин + 550 °С, 30 мин.

Заключение. В результате проведения исследований установлены закономерности фазовых превращений, происходящих в тонкоплёночной системе NiV-Pt при различных режимах отжига, определены значения высоты барьера Шоттки в данных системах при двухстадийном стационарном отжиге в атмосфере азота в зависимости от температуры и времени воздействия, а также очистки поверхности. Показано, что для формирования качественных диодов Шоттки необходима ионная очистка поверхности.

Т а б л и ц а 5 — Результаты расчета высоты барьера Шоттки структур NiV-Pt/Si при различных режимах термообработки

Номер образца	Режим формирования барьера	$\Phi_{в, эВ}$
<i>Без ионной очистки</i>		
1	Отжиг 200 °С, 240 мин +550 °С, 30 мин	0,76
2	Отжиг 240 °С, 240 мин +550 °С, 30 мин	0,75
3	Отжиг 350 °С, 120 мин +550 °С, 30 мин	0,76
<i>С ионной очисткой</i>		
4	Отжиг 200 °С, 240 мин +550 °С, 30 мин	0,77
5	Отжиг 240 °С, 240 мин +550 °С, 30 мин	0,76
6	Отжиг 350 °С, 120 мин +550 °С, 30 мин	0,77

Установлено, что при одних и тех же режимах формирования барьера ионная очистка увеличивает высоту барьера, что определяет такие важные свойства диодов Шоттки, как малые токи утечки, временная стабильность, высокие пробивные напряжения, помехозащищённость, что важно при производстве изделий для автомобильной электроники.

Список цитируемых источников

1. Особенности формирования границы раздела Si/PtSi в диодах Шоттки для силовой электроники / А.С. Турцевич [и др.] // Доклады БГУИР. 2003. № 4 (16). С. 53—58 ; Формирование барьеров Шоттки на основе силицидного никель-платинового сплава / А.С. Турцевич [и др.] // Материалы и структуры современной электроники : сб. тр. 5-й Междунар. науч. конф. (10—11 окт. 2012 г.). Минск, 2012, С. 88—91.
2. The influence of Pt redistribution on Ni_{1-x}Pt_xSi growth properties / J. Demeulemeester [et al.] // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. P. 043505.1—043505.11 ; Effects of additive elements on the phase formation and morphological stability of nickel monosilicide films / С. Lavoie [et al.] // Microelectronic Engineering. 2006. Vol. 83. P. 2042—2054.
3. Технология интегральной электроники / Л.П. Ануфриев [и др.] / под общ. ред. А.П. Достанко и Л.И. Гурского. Минск : Интегралполиграф, 2009. 379 с.

Поступила в редакцию 20.05.2016.