

УДК 621.382

Формирование дисилицида хрома при быстрой термической обработке в режиме теплового баланса

Я.А. СОЛОВЬЁВ¹, В.А. ПИЛИПЕНКО¹, П.И. ГАЙДУК²

С использованием методов резерфордовского обратного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии и электрофизических измерений исследованы свойства структуры Cr/n-Si(111) при быстром термическом отжиге в интервале температур от 200 до 550°C. Установлено, что основное перераспределение компонент происходит в интервале температур от 400°C до 450°C и сопровождается формированием гексагональной фазы CrSi₂ с размером зерен 150–300 нм. Текстура пленки характеризуется формированием эпитаксиальных кристаллитов ориентации А: (CrSi₂(001) <210> || Si (111) <110>) и ориентации В: (CrSi₂(001) <110> || Si (111) <110>). Данные структурно-фазовые превращения сопровождаются резким увеличением удельного сопротивления в области температуры обработки 400°C.

Ключевые слова: быстрая термическая обработка, дисилицид хрома, структурно-фазовые превращения.

Using Rutherford backscattering, transmission electron microscopy and electrophysical measurements, the properties of the Cr/n-Si (111) structure under rapid thermal annealing in the temperature range of 200 to 550°C were studied. It has been found that the main redistribution of the components takes place in the temperature range from 400°C to 450°C and it is accompanied by the formation of a hexagonal phase CrSi₂ with a grain size of 150–300 nm. The film texture is characterized by the formation of epitaxial crystallites of orientation A: (CrSi₂(001) <210> || Si (111) <110>) and orientation B: (CrSi₂(001) <110> || Si (111) <110>). These structure and phase transformations are accompanied by a sharp increase in resistivity at the treatment temperature of 400°C.

Keywords: Rapid thermal treatment, chromium disilicide, structure and phase transformations.

Введение. Химические соединения кремния с металлами (силициды металлов) широко используются в микроэлектронике при производстве интегральных схем и дискретных полупроводниковых приборов. Силициды с металлической проводимостью (TiSi₂, CoSi₂, NiSi, PtSi и др.) применяются в качестве омических контактов, барьеров Шоттки и межэлементных соединений [1]–[3]. Полупроводниковые силициды, такие как CrSi₂, MnSi_{1.7}, β-FeSi₂ и ReSi₂, являются потенциальными кандидатами для применения в термоэлектрических и фотоэлектрических устройствах, инфракрасных датчиках и в других оптоэлектронных приборах и интегральных схемах. Особый интерес представляют полупроводниковые силициды тугоплавких металлов. В частности, дисилицид хрома (CrSi₂) относится к группе силицидов тугоплавких металлов, имеет непрямую запрещенную зону шириной 0,35 эВ и является вырожденным полупроводником р-типа проводимости [2], [4], [5] с температурой плавления 1490 °С, что делает его привлекательным кандидатом для высокотемпературных применений. В соответствии с указанными свойствами, гетероструктуры CrSi₂/Si могут быть использованы при создании выпрямляющих переходов на основе барьеров Шоттки (высота барьера Шоттки на кремнии n-типа составляет 0,57 эВ) [1], [2], [6], инфракрасных детекторов [7], [8], тонкопленочных резисторов [9]. Благодаря высокой термо-ЭДС, возможно применение CrSi₂ в термоэлектрических генераторах и датчиках [10]–[12].

Известно, что электрические свойства CrSi₂ сильно зависят от методов и режимов формирования, а также от стехиометрического состава пленок. Так, избыточность атомов кремния позволяет формировать слои дисилицида хрома с более выраженными полупроводниковыми свойствами, тогда как недостаток Si приводит к металлическому поведению [2], [4],

[13]. Установлено, что термо-ЭДС CrSi_2 может изменяться в широких пределах от десятков до сотен мкВ/К в зависимости от методов формирования и, в частности, от скорости нагрева и охлаждения [14], что интерпретировано в терминах зависимости термоэлектрических и электронных свойств от структурных характеристик и примесного состава слоев CrSi_2 . Поэтому практически важным является изучение процессов диффузионного синтеза дисилицида хрома в условиях быстрого термического отжига импульсами секундной длительности в так называемом режиме теплового баланса, когда тепловой фронт достигает необлучаемой стороны образца и обеспечивает выравнивание температурного профиля по толщине подложки [15].

Методика проведения эксперимента. Исследования проводили на пластинах кремния КДБ 10 диаметром 100 мм с ориентацией поверхности вдоль плоскости (111). Подготовленные и очищенные в стандартном процессе пластины помещали в вакуумную камеру установки SNT «Sigma» с безмасляной откачкой, в которой магнетронным распылением наносили пленку хрома толщиной порядка 30 нм. Нанесение проводилось из хромовой 99,5 % мишени в среде аргона чистотой 99,993 % при давлении 0,5 Па. Диффузионное формирование силицида проводилось в камере быстрой термической обработки в режиме теплового баланса на установке Jipelec JetFirst 100. Перед нагревом камера двукратно вакуумировалась с промежуточным и финальным напуском азота чистотой 99,995 %. Быстрая термическая обработка проводилась облучением обратной стороны подложек некогерентным световым потоком кварцевых галогенных ламп накаливания в течение 7 с при температуре от 200 до 550°C в среде азота. Контроль температуры рабочей стороны подложки осуществлялся термопарой с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Исследования структуры и фазового состава образцов проводились методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа Hitachi H-800 при ускоряющем напряжении 200 кВ с применением гониометрического устройства. При анализе особенностей структурно-фазовых состояний многослойных структур использовались стандартные методы получения и анализа дифракционного контраста в сочетании с данными микродифракции. Для ПЭМ-исследований образцы препарировались в виде планарных (Р-ПЭМ) сечений, что позволяло получать полную и статистически достоверную информацию о структурно-фазовых состояниях слоев. Препарирование образцов для Р-ПЭМ осуществлялось химико-динамическим травлением по методу «вращающегося стакана» в полирующем травителе состава $\text{HNO}_3:\text{HF} = 6:1$.

Химические профили атомов (состав) и толщину слоев в структурах Cr/Si и CrSi_2/Si измеряли с помощью метода резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов He^+ с энергией 1,2 МэВ. Образцы фиксировались на кассете-держателе, укрепленной на 2-х осевом гониометре, позволяющем ориентировать образцы по отношению к падающему пучку с точностью лучше $0,02^\circ$. Регистрация частиц, рассеянных под углом 170° , осуществлялась 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 – 5–100 мкКл. Разрешающая способность всего регистрирующего тракта составляла 11–14 кэВ. Исследования РОР проводили с использованием ядерно-физического комплекса на основе электростатического ускорителя ионов AN-2500 фирмы High Voltage. При преобразовании шкалы энергий в шкалу глубин для полной обработки экспериментальных спектров РОР, а также для сравнения с теоретически моделированными спектрами использовался пакет расчетных программ HEAD6.

Измерения слоевого сопротивления проводились на установке RS-30 фирмы KLA-Tencor. Пересчет слоевого сопротивления в удельное проводилось с учетом данных РОР по толщине поверхностных слоев Cr и CrSi_2/Si по формуле:

$$\rho = R_s d,$$

где R_s – слоевое сопротивление пленки хрома, d – толщина пленки хрома.

Результаты и их обсуждение. На рисунках 1а, 1б приведены результаты измерения спектров РОР от структур Si/Cr после осаждения слоя Cr , а также последующего БТО при температурах 350–550°C в сравнении с моделированными спектрами от исходной пленки Cr и слоя CrSi_2 . Хорошо видно, что после БТО при температурах ниже 350°C спектры РОР совпадают с таковыми, полученными от образцов непосредственно после осаждения Cr . Толщи-

на пленки Cr в этих слоях, рассчитанная из спектров РОР с учетом литературных значений объемной плотности для фазы чистого хрома, составила 26,7 нм. Увеличение температуры БТО до 400°C приводит к существенной трансформации спектров РОР. Во-первых, происходит уменьшение амплитуды и уширение пика ионов, обратно-рассеянных на атомах хрома (область каналов 240–280). Во-вторых, появляется ступенька в области каналов 180–210, в которой регистрируются ионы, рассеянные на атомах кремния. Вид спектров указывает на формирование слоя с однородным композиционным составом, соответствующем фазе, состоящей из одного атома кремния и двух атомов хрома. В-третьих, происходит смещение переднего фронта кремниевого пика от 195 к 205 каналу, что означает смещение атомов кремния в составе новой фазы на поверхность. Наконец, в области каналов 115–130 появляется локальный пик, соответствующий рассеянию ионов He^+ на атомах кислорода, локализованных в приповерхностном слое. Таким образом, можно заключить, что БТО при температуре выше 400°C приводит к трансформации исходной пленки Cr в фазу состава CrSi_2 , при этом тонкий приповерхностный слой содержит заметное количество кислорода.

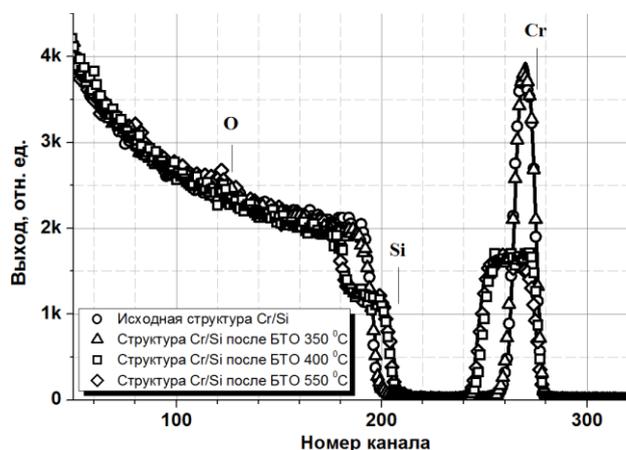


Рисунок 1а – Спектры РОР от образцов Cr/Si после осаждения и БТО

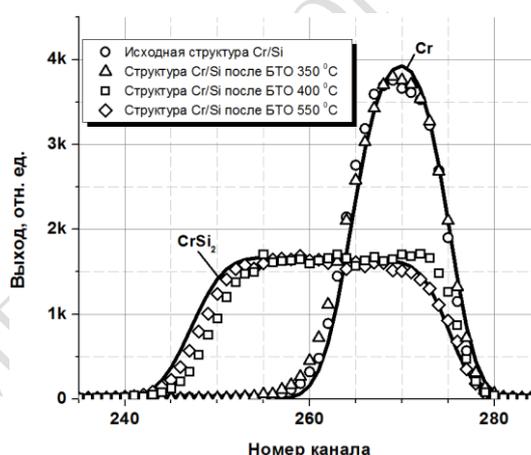


Рисунок 1б – Детализация спектров РОР в области с пиком от Cr

Типичные светлопольные изображения микроструктуры и соответствующие им картины электронной дифракции приведены на рисунке 2. Видно, что слои Cr после их осаждения, а также после БТО при температурах менее 400°C являются поликристаллическими с размером зерна менее 25 нм. При увеличении температуры БТО от 200 до 350°C размер зерен практически не увеличивается (сравни рисунки 2а и 2б). Картины микродифракции содержат сплошные дифракционные кольца, принадлежащие кубической решетке хрома без каких-либо признаков текстурирования или иного упорядочения зерен. Не обнаружено также признаков появления дифракционных рефлексов от силицидов хрома.

Напротив, при превышении пороговой температуры 400°C структура пленки изменяется кардинально. Прежде всего это относится к размеру зерен, которые с ростом температуры в диапазоне 350–450°C увеличиваются с 15–20 до 200–500 нм (ср. рисунки 2б и 2в). Из анализа дифракционных картин следует, что такое изменение микроструктуры связано с фазовым превращением Cr в силицид CrSi_2 . В частности, расчет межплоскостных расстояний из экспериментальных картин электронной дифракции подтвердил, что CrSi_2 относится к пространственной группе $P6_222$ и имеет гексагональную структуру $C40$ с постоянными решетки $a = 4.43$ и $c = 6.37$ Å [2], [4]. В дополнение, картины микродифракции обнаруживают локальные усиления интенсивности на дифракционных кольцах $(110)_{\text{CrSi}_2}$, $(003)_{\text{CrSi}_2}$, $(111)_{\text{CrSi}_2}$, $(200)_{\text{CrSi}_2}$, $(112)_{\text{CrSi}_2}$, $(114)_{\text{CrSi}_2}$ в направлениях, преимущественно параллельных $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ направлениям кремния. Эти локальные всплески интенсивности, отмеченные стрелками на картинах дифракции (см. вставки в рисунках 2 в и 2г), свидетельствуют о текстурировании поликристаллических зерен подложкой кремния, что, в свою очередь, связано с эпитаксиальным упорядочиванием отдельных зерен. Как следует из анализа картин микродифракции

(рисунки 2в и 2г), в слоях силицида хрома происходит формирование кристаллитов ориентации А: $(\text{CrSi}_2(001) \langle 210 \rangle \parallel \text{Si} (111) \langle 110 \rangle)$ и ориентации В: $(\text{CrSi}_2(001) \langle 110 \rangle \parallel \text{Si} (111) \langle 110 \rangle)$, что хорошо коррелирует с данными других авторов [16]–[21].

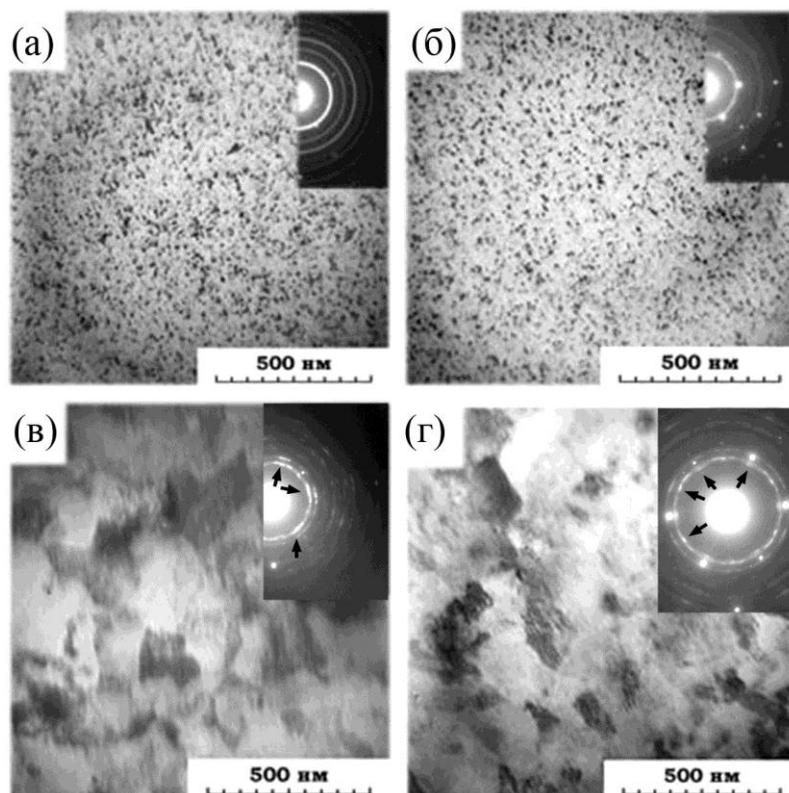


Рисунок 2 – Светлопольные Р-ПЭМ микрофотографии структуры и соответствующие картины микродифракции (на вставках), полученные от образцов Cr/Si: а – после осаждения; б – после БТО при 350°C, в – после БТО при 450°C, г – после БТО при 550°C

Необходимо отметить, что пластины кремния, ориентированные вдоль плоскости (111), являются наиболее подходящими для выращивания эпитаксиальных пленок CrSi_2 [16]–[20]. Это обусловлено тем, что несмотря на симметричные различия (плоскость (111)-Si имеет тригональную симметрию, а плоскость (001)- CrSi_2 – гексагональную [17], [18]), достигается превосходное (около 0,1–0,3 %) совпадение решеток плоскостей (001)- CrSi_2 и (111)-Si для кристаллитов А, но существенно худшее ($\sim 15\%$) в случае кристаллитов В. Сравнение микрофотографий и картин дифракции на рисунках 2в и 2г показывает, что при увеличении температуры БТО с 450 до 550°C происходит увеличение объема кристаллитов, эпитаксиальных подложке. Это является ожидаемым, поскольку при увеличении температуры происходит ускорение диффузионных процессов и, вместе с тем, процессов перестройки структурных дефектов (границ зерен, микродвойников, дислокаций, дефектов упаковки). Неожиданным, однако, является тот факт, что происходит увеличение объема не только кристаллов типа А, но и в не меньшей степени кристаллов типа В. Объяснение этого результата, по-видимому, связано с исходной разориентацией поверхности пластины относительно точного положения (111) плоскости. В биполярной технологии разориентацию поверхности пластин в $6\text{--}8^\circ$ относительно плоскости (111) используют для улучшения эпитаксиального роста на скрытых коллекторных слоях. Вследствие такой разориентации на поверхности формируются террасы с атомными ступеньками, которые могут существенным образом влиять на зарождение и рост эпитаксиальных зерен различных ориентаций [17]. При благоприятном соотношении расстояния между атомными ступеньками (которое зависит от угла разориентации) атомные плоскости кремния и силицида могут совпадать, что приводит к уменьшению несоответствия кристаллических решеток в случае кристаллитов В на поверхности кремния и, соответственно, к увеличению вероятности их зарождения и роста [17]. Светлопольное изображение ти-

пичных кристаллитов В, приведенное на рисунке 3, подтверждает их эпитаксиальную природу и демонстрирует полосы Муара, а также формирование микродвойников, дефектов упаковки, а также дислокаций несоответствия на межзеренных и межфазных границах раздела.

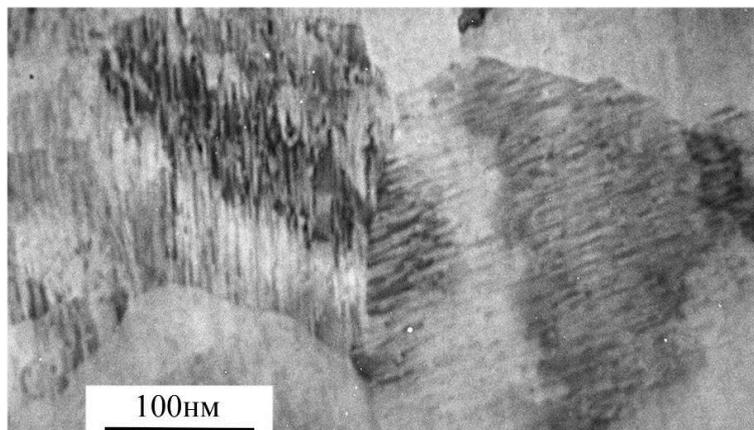


Рисунок 3 – Светлопольная Р-ПЭМ микрофотография эпитаксиальных кристаллитов CrSi_2 , полученных на поверхности (111)-Si после осаждения Cr и БТО при 550°C

Наконец, в полном соответствии с результатами РОР картины микродифракции, приведенные на рисунках 2 в и г, обнаруживают слабые кольца от оксида хрома, присутствующего на поверхности исследованных образцов структур. Анализ дифракционных картин позволил определить ромбоэдрическую оксидную фазу Cr_2O_3 . Вместе с тем необходимо отметить, что даже наиболее интенсивные дифракционные кольца (104), (110) и (116) были весьма слабыми по сравнению с рефлексами от Si и кольцами от CrSi_2 , что указывает на незначительный объем оксидной фазы.

Результаты структурных исследований хорошо коррелируют с данными измерений удельного сопротивления структур CrSi_2/Si . Удельное сопротивление исходных пленок хрома ($\sim 0,1$ мОм \times см) более чем в 7 раз превышает литературные значения, полученные для объемного материала (0,013 мОм \times см [22]), что обусловлено как с размерными эффектами рассеяния носителей заряда на поверхности и границе раздела Cr/Si, так и с внутризеренными точечными дефектами, которые характерны для магнетронного метода осаждения пленок при сравнительно низкой температуре. Последнее подтверждается поведением удельного сопротивления при БТО в диапазоне температур $200\text{--}350^\circ\text{C}$, после которого наблюдается некоторое снижение удельного сопротивления до значений порядка 0,07–0,09 мОм \times см. Поскольку исследования структуры методом ПЭМ не обнаружили заметной рекристаллизации зерен поликристаллических пленок Cr (ср. рисунки 2а и 2б), то следует предположить, что основную роль в снижении удельного сопротивления пленок в этом температурном диапазоне играют процессы вытеснения точечных дефектов из объема зерен к межзеренным границам, поверхности и границе раздела Cr/Si. Отжиг дефектов внутри зерен уменьшает рассеяние носителей заряда и, таким образом, приводит к снижению удельного сопротивления пленок Cr.

БТО при температуре выше 400°C приводит к скачкообразному увеличению удельного сопротивления более чем на порядок до величины порядка 1,2 мОм \times см. Сравнение с результатами РОР и ПЭМ (рисунки 1–3) однозначно указывает на то, что такое поведение удельного сопротивления связано в фазовым превращением $\text{Cr/Si} \rightarrow \text{CrSi}_2/\text{Si}$. При пороговой температуре БТО 400°C величина удельного сопротивления существенно выше, чем в исходных пленках Cr, однако остается более низкой, чем у чистого объемного дисилицида хрома [2], [4]. Сравнение спектров РОР на рисунке 1б образцов Cr/Si после БТО при температурах 400 и 550°C показывает превышение выхода РОР в области каналов 270–275 для образцов после БТО при температуре 400°C , что однозначно указывает на присутствие в приповерхностном слое не только силицида CrSi_2 , но и остатков исходной фазы Cr (химическая реакция проходит не полностью). При увеличении температуры БТО до 450 и далее до 500°C удельное сопротивление слоев достигает вели-

чины 3–4 мОм × см, которая хорошо согласуется с литературными данными для дисилицида хрома [2], [4]. Дальнейшее увеличение температуры БТО до 550°C приводит к незначительному повышению удельного сопротивления, что может быть связано с рассеянием носителей заряда на дефектах упаковки, двойниках, дислокациях несоответствия и межзеренных дислокационных стенках (рисунок 3), что приводит к снижению подвижности носителей заряда.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что быстрый термический отжиг в режиме теплового баланса является эффективным для низкотемпературного формирования слоев силицида хрома на поверхности (111)-Si. Методом РОР установлено, что основное перераспределение компонент до уровня композиционного состава $1\text{Cr} + 2\text{Si}$ начинается при превышении пороговой температуры 400°C и к температуре 450°C практически завершается. Исследования структуры и фазового состава пленок показали, что в этом диапазоне температур происходит формирование гексагональной фазы дисилицида хрома с размером зерен 150–300 нм. Установлено, что зерна имеют преимущественную ориентацию, которая обусловлена формированием эпитаксиальных кристаллитов ориентации А: $(\text{CrSi}_2(001) \langle 210 \rangle \parallel \text{Si}(111) \langle 110 \rangle)$ и ориентации В: $(\text{CrSi}_2(001) \langle 110 \rangle \parallel \text{Si}(111) \langle 110 \rangle)$, что хорошо коррелирует с данными других авторов. Температурная зависимость удельного сопротивления также демонстрирует ярко выраженный пороговый характер от высокопроводящего состояния металлического слоя ($T < 400^\circ\text{C}$) до резистивного состояния полупроводникового слоя CrSi_2 ($T > 400^\circ\text{C}$) при хорошей корреляции результатов структурных и электрофизических измерений.

Благодарности. Исследования проводились в рамках проектов ГПНИ (№ ГР 20190644, № ГР 20191100). Авторы признательны С.Л. Прокопьеву, О.В. Мильчанину и В.В. Пилько за помощь при проведении эксперимента.

Литература

1. Мьюрарка, Ш.П. Силициды для СБИС / Ш.П. Мьюрарка ; пер. с англ. В.В. Баранова ; под ред. Ю.Д. Чистякова. – М. : Мир, 1986. – 176 с.
2. Borisenko, V.E. *Semiconducting Silicides* / V.E. Borisenko. – Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000. – 348 p.
3. Зи, С.М. Физика полупроводниковых приборов : в 2-х кн. / С.М. Зи ; пер. с англ. В.А. Гергеля, В.В. Ракитина ; под ред. Р.А. Суриса. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Мир, 1984. – Кн. 1. – 456 с.
4. Shinoda, D. *Semiconductor properties of chromium disilicide* / D. Shinoda, S. Asanabe, Y. Sasaki // *J. Phys. Soc. of Japan*. – 1964. – V. 19, № 3. – P. 269–272.
5. Nishida, I. *The crystal growth and thermoelectric properties of chromium disilicide* / I. Nishida // *J. Mat. Sci.* – 1972. – V. 7, № 10. – P. 1119–1124.
6. Martinez, A. *Metallurgical and electrical properties of chromium silicon interfaces* / A. Martinez, D. Esteve, A. Guivarch, P. Auvray, P. Henoc, G. Pelous // *Solid-State Electronics*. – 1980. – V. 23, № 1. – P. 55–64.
7. Bost, M.C. *An investigation of the optical constants and band gap of chromium disilicide* / M.C. Bost, J.E. Mahan // *J. Appl. Phys.* – 1988. – V. 63, № 3. – P. 839–844.
8. Goroshko, D. *Enhancement of near IR sensitivity of silicon-silicide based photodetectors* / D. Goroshko, E. Chusovitin [et al.] // *Phys. Status Solidi C*. – 2013. – V. 10, № 12. – P. 1844–1846.
9. Hieber, K. *Structural and electrical properties of CrSi₂ thin film resistors* / K. Hieber, R. Dittmann // *Thin Solid Films*. – 1976. – V. 36, № 2. – P. 357–360.
10. Schumann, J. *Nanodispersed Cr_xSi_{1-x} thin films: transport properties and thermoelectric application* / J. Schumann, C. Gladun, J.-I. Mönch, A. Heinrich, J. Thomas, W. Pitschke // *Thin Solid Films*. – 1994. – V. 246, № 1–2. – P. 24–29.
11. Karuppaiah, S. *Investigation on the thermoelectric properties of nanostructured Cr_{1-x}Ti_xSi₂* / S. Karuppaiah, M. Beaudhuin, R. Viennois // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 199. – P. 90–95.
12. Khalil, M. *A modeling approach for new CrSi₂ based alloys: Application to metastable Cr_{1-x}Zr_xSi₂ as a potential thermoelectric material* / M. Khalil, M. Beaudhuin [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 662. – P. 150–156.
13. Maex, K. *Properties of Metal Silicides* / K. Maex, M. Van Rossum. – London : INSPEC, 1995. – 335 p.

14. Соломкин, Ф.Ю. Структура и термоэлектрические свойства CrSi₂, полученного методом кристаллизации из раствора-расплава в олове / Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, Н.Ф. Картенко [и др.] // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 157–158.
15. Пилипенко, В.А. Быстрые термообработки в технологии СБИС / В.А. Пилипенко. – Мн. : Изд. Центр БГУ, 2004. – 531 с.
16. Shiau, F.Y. Epitaxial growth of CrSi₂ on (111)Si / F.Y. Shiau, H.C. Cheng, L.J. Chen // Appl. Phys. Lett. – 1984. – V. 45, № 5. – P. 524–526.
17. Rocher, A. CrSi₂/Si(111): Growth of monotype domains by solid phase epitaxy on a vicinal surface / A. Rocher, A. Oustry [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. A. – 1994. – V. 12, № 6. – P. 3018–3022.
18. Long, R.G. Heteroepitaxial relationships for CrSi₂ thin films on Si(111) / R.G. Long, J.P. Becker [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 77, № 7. – P. 3088–3094.
19. Mahan, J.E. Reflection high-energy electron diffraction patterns of CrSi₂ films on (111) silicon / J.E. Mahan, K.M. Geib [et al.] // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1991. – V. 9, № 1. – P. 64–68.
20. Galkin, N.G. Semiconducting and structural properties of CrSi₂ A-type epitaxial films on Si(111) / N.G. Galkin, T.V. Velitchko [et al.] // Thin Solid Films. – 1996. – V. 280, № 1–2. – P. 211–220.
21. Dasgupta, T. Structural, thermal and electrical properties of CrSi₂ / T. Dasgupta, J. Etourneau [et al.] // J. Appl. Phys. – 2008. – V. 103, № 11. – P. 113516.
22. Пасынков, В.В. Материалы электронной техники / В.В. Пасынков, В.С. Сорокин. – СПб. : Лань, 2001. – 368 с.

¹ОАО «Интеграл» – управляющая компания холдинга «Интеграл»

²Белорусский государственный университет

Поступила в редакцию 14.04.2020