

4. Металлические силициды и наноструктуры на их основе

4.1 Объемные силициды с металлическим типом проводимости

На сегодняшний день количество силицидов с металлическим типом проводимости насчитывается около 190, в то время как обладающих полупроводниковыми свойствами - 15. На рисунке 4.1 представлена блок-схема с наиболее часто используемыми силицидами.

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII	VIII	VIII	IB	IIB
H ₄ Si											
Li ₁₅ Si ₄ Li ₂ Si											
NaSi NaSi ₂	Mg ₂ Si										
KS KSi ₆	Ca ₂ Si Ca ₅ Si ₃ CaSi CaSi ₂	Sc ₅ Si ₃ ScSi Sc ₂ Si ₃ Sc ₃ Si ₅	Ti ₃ Si Ti₅Si₃ Ti ₅ Si ₄ TiSi TiSi₂	V ₃ Si V ₂ Si V ₅ Si ₃ VSi ₂	Cr ₃ Si Cr ₅ Si ₃ CrSi CrSi₂	Mn ₄ Si Mn ₃ Si Mn ₅ Si ₂ <i>Mn₅Si₃</i> MnSi MnSi_{2-x}	Fe ₃ Si (Fe₅Si₃) FeSi FeSi₂	(Co₃Si) Co₂Si CoSi Co ₂ Si ₃ CoSi ₂	Ni₃Si Ni₂Si Ni₃₁Si₁₂ Ni₃Si₂ NiSi NiSi₂	Cu ₃ Si Cu ₁₅ Si ₄ Cu ₅ Si	
RbSi RbSi ₆	Sr ₅ Si ₃ SrSi SrSi ₂	Y ₅ Si ₃ Y ₅ Si ₄ YSi Y ₃ Si ₅ Y ₂ Si ₃ YSi ₂	Zr ₃ Si Zr ₂ Si Zr ₅ Si ₃ Zr ₃ Si ₂ Zr ₆ Si ₃ ZrSi ZrSi ₂	Nb ₄ Si Nb ₃ Si Nb ₅ Si <i>NbSi₂</i>	Mo ₃ Si Mo ₅ Si ₃ Mo ₃ Si ₂ <i>MoSi₂</i>	Tc ₄ Si Tc ₃ Si Tc ₅ Si ₃ TcSi Tc ₄ Si ₇	Ru ₂ Si Ru ₅ Si ₃ Ru ₄ Si ₃ RuSi Ru ₂ Si ₃	Rh ₂ Si Rh ₅ Si ₃ Rh ₃ Si ₂ RhSi Rh ₄ Si ₅ Rh ₃ Si ₄	Pd ₅ Si Pd ₄ Si Pd ₃ Si <i>Pd₂Si</i> PdSi		
CsSi CsSi ₃	Ba ₂ Si Ba ₅ Si ₃ BaSi BaSi ₂	La ₅ Si ₃ La ₃ Si ₂ La ₅ Si ₄ LaSi LaSi ₂	Hf ₂ Si Hf ₅ Si ₃ Hf ₃ Si ₂ Hf ₅ Si ₄ <i>HfSi</i> HfSi ₂	Ta ₃ Si Ta ₂ Si Ta ₅ Si ₃ TaSi₂	W ₃ Si W ₅ Si ₃ <i>WSi₂</i>	Re ₃ Si Re ₅ Si ₃ ReSi <i>ReSi_{1.75}</i>	OsSi OsSi ₂ OsSi ₃	Ir ₃ Si Ir ₂ Si Ir ₃ Si ₂ IrSi IrSi ₃	Pt ₃ Si Pt ₁₂ Si ₅ <i>Pt₂Si</i> Pt ₆ Si ₅ PtSi		

Рисунок 4.1 – Блок-схема силицидных соединений с металлическим типом проводимости.

Так как силициды в современной микроэлектронике используются как буферные слои (для предотвращения нежелательной диффузии атом) или в качестве межсоединений, то очевидно, что основное внимание нужно уделять типу контакта (выпрямляющий или невыпрямляющий) и удельному сопротивлению.

Длительное время единственным контактным материалом к кремнию являлся алюминий. Он обладает целым рядом ценных свойств, среди которых можно выделить:

- низкое удельное сопротивление (2,65 мкОм×см);
- хорошая адгезия к диэлектрикам;
- достаточно высокая коррозионная стойкость, благодаря пассивирующему его оксиду;
- образует низкоомные невыпрямляющие контакты (НК) с p⁺- и n⁺-Si;
- являясь элементом III группы Периодической системы и очень мало растворяясь в кремнии, образует в его запрещенной зоне только мелкие акцепторные энергетические уровни.

Однако с уменьшением размеров элементов ИС отчетливо проявились и недостатки, присущие алюминию, как контактному материалу. Эти его недостатки определяются, прежде всего, характером физико-химического взаимодействия с Si и SiO₂. Основными из них являются:

- активное взаимодействие с кремнием в области контактного окна при термообработке;
- высокая подверженность термо- и электромиграции.

При уменьшении размеров элементов ИС было установлено, что причиной появившихся частых отказов ИС с однослойной алюминиевой металлизацией стало закорачивание р-п переходов в результате термообработки. Селективное удаление пленки алюминия с поверхности подложки в области контактного окна после термообработки при 470 °С в течение 30 мин. обнаруживает катастрофическое ухудшение морфологического совершенства межфазной границы контакта в виде образования глубоких пустот в кремнии.

В последнее время для создания контактов к кремнию широко используют силициды переходных металлов. Контакты на основе силицидов обладают рядом существенных преимуществ: обеспечивается существенно меньшее проникновение контактного силицида в объем кремния и одновременно достигается лучшее сопряжение материалов в данной двухслойной структуре, из-за заглабления границы раздела в объем кремния.

При сравнительном анализе свойств силицидов различных металлов, как правило, используют следующие критерии:

- малое удельное сопротивление;
- низкую температуру образования;
- малое количество кремния, поглощаемое при образовании единицы толщины слоя силицида;

В таблице 4.1 даны характеристики некоторых силицидов, обычно используемых в производстве ИС.

Таблица 4.1. Характеристики силицидов переходных металлов

Силицид	Температура образования, °С	Селективный травитель	Удельное сопротивление, мкОм·см	Толщина слоя Si, расходуемого на 1 нм металла, нм
TiSi ₂	650	NH ₄ OH/H ₂ O ₂	12 - 15	2,27
CoSi ₂	600	HCl/H ₂ O ₂	22 - 28	3,64
MoSi ₂	600	NH ₄ OH -H ₂ O ₂	100	2,56
WSi ₂	850	K ₃ Fe(CN) ₆ / KOH	120	2,59
PtSi	300	Aqua regia	28 - 35	1,32
Pd ₂ Si	400	KI/I ₂	30 - 35	0,68

Гетероструктуры силицид/кремний характеризуются наличием барьера Шоттки со стороны металлического силицида, что может привести к появлению выпрямляющего контакта при рабочих температурах. Значения барьеров Шоттки для металлов и силицидов с n типом кремния показаны на рисунке 4.2.

В таблице 4.2 также представлены значения удельного сопротивления различных силицидов при различных температурах.

Таблица 4.2. Удельное сопротивление силицидов переходных металлов

	$\rho(293\text{ K})$ мкОм·см	$\rho(4.2\text{ K})$ мкОм·см		$\rho(293\text{ K})$ мкОм·см	$\rho(4.2\text{ K})$ мкОм·см
TiSi ₂	11	0.18	YSi ₂	50	18
HfSi ₂	70	38	CoSi ₂	15	3
V ₅ Si ₃	92	15	CoSi	147	
V ₃ Si	65	6.2	Co ₂ Si	110	
VSi ₂	40	2	Ni ₂ Si	24	
NbSi ₂	30	0.1	NiSi	10.5	2
TaSi ₂	30	0.05	NiSi ₂	34	20
Cr ₃ Si	32	11	Pd ₂ Si	15	0.07
Cr ₅ Si ₃	80	26	Cu ₃ Si	53	38
MoSi ₂	14	0.0095			
WSi ₂	12	0.2			

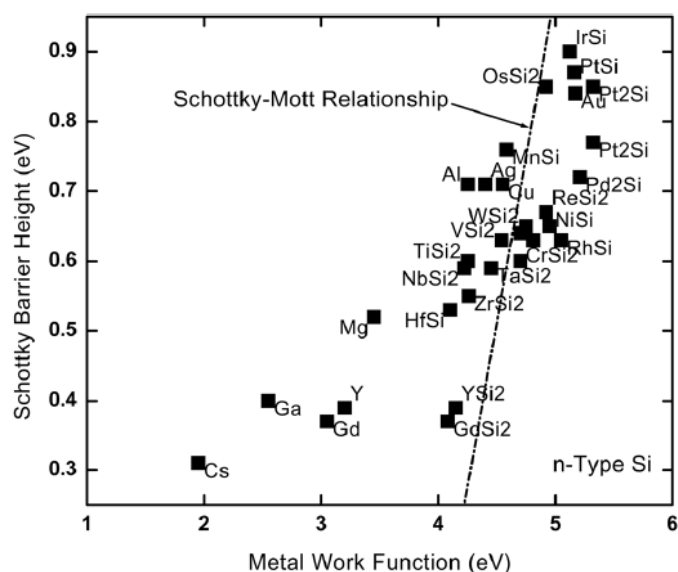


Рисунок 4.2 – Величина барьеров Шоттки для металлов и силицидов с n типом кремния в зависимости от их работы выхода.

4.2 Методы формирования силицидов

Силициды можно сформировать одним из следующих методов:

- 1) нанесением металла на кремний или поликремний путем испарения, распыления или электролитического осаждения с дальнейшей термообработкой;
- 2) совместным осаждением металла и кремния, распыляемых из двух независимых источников в желаемом соотношении на Si, поли-Si или SiO₂;
- 3) осаждением на кремний, поликремний или SiO₂ силицида, распыляемого из мишени, полученной горячим прессованием;
- 4) химическим осаждением из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition) силицида при атмосферном или пониженном давлении.

Из перечисленных методов осаждение силицида, распыляемого из мишени, не получило широкого распространения из-за отсутствия беспримесных мишеней, которые могли бы использоваться для получения чистых пленок, а также невозможности управления соотношением кремний - металл в наносимой пленке, которое определяется соотношением кремний - металл в мишени.

При нанесении большинства переходных металлов и их силицидов по методу CVD возникают трудности, связанные с отсутствием материалов, которые могут использоваться в качестве источников металлов, а также с тем, что для нанесения металлов требуются высокие температуры.

Преимущества совместного осаждения металла и кремния заключаются в возможности регулирования соотношения между металлом и кремнием при нанесении, возможности формирования слоев силицидов на любых подложках, образовании слоев с более гладкой, чем в случае твердофазного взаимодействия, поверхностью. Это позволяет применять данный метод для формирования силицидных межсоединений. Однако его использование при создании контактных систем ограничено, поскольку, как правило, для образования силицида из пленки, полученной методом совместного осаждения, требуются повышенные температуры. Кроме того, полученные слои силицида характеризуются высоким удельным сопротивлением.

В большинстве случаев для создания контактов к кремнию на основе силицидов широко используется метод твердофазного взаимодействия. Во-первых, обеспечивается получение стабильных слоев силицидов с оптимальной стехиометрией и, следовательно, минимальным для данного материала сопротивлением. Во-вторых, для проведения отжига требуется гораздо меньшая температура, чем при прочих методах. В-третьих, и это имеет важное значение, предоставляется возможность селективного по отношению к силициду удаления непрореагировавшего после термообработки металла с поверхности подложек, т.е. создания самосовмещенных контактов. Кроме того, во время термообработки металл (что особенно характерно, например, для Ti) взаимодействует с тонким слоем естественного окисла на поверхности кремния, растворяя его, что обеспечивает равномерное протекание реакции по всей границе раздела металл - кремний. В результате достигаются, с одной стороны, однородная граница раздела силицида с кремнием, с другой - приемлемые электрофизические характеристики материала.

Достаточно продолжительное время для создания малопроникающих контактов к кремнию удовлетворял TiSi₂, что можно объяснить хорошей изученностью данного материала и высокой технологической совместимостью с также широко используемым диффузионным барьерным материалом TiN.

С уменьшением размеров до 0,18 мкм в КМОП-технологии и, как следствие, уменьшением толщины слоев TiSi₂, возникли проблемы, связанные с формированием самого силицида. Это побудило поиск новых, альтернативных путей формирования для TiSi₂, и, в то же время, новых более пригодных силицидов для будущих технологических процессов. Стало ясно, что CoSi₂ является привлекательным материалом и серьезным кандидатом для замены TiSi₂ в КМОП-технологии. К числу достоинств CoSi₂, определивших перспективность его применения, следует отнести:

- низкую величину удельного сопротивления ($R_v=18-20 \text{ мкОм}\times\text{см}$);
- близкие параметры кристаллической решетки CoSi_2 и Si ;
- отсутствие химического взаимодействия Co и CoSi_2 с легирующими примесями из активных областей приборов;
- легкость формирования низкоомной силицидной фазы CoSi_2 ;
- высокую термостабильность слоев CoSi_2 .

Близкие параметры решетки CoSi_2 и Si определяют возможность эпитаксиального роста CoSi_2 с гладкой границей раздела CoSi_2/Si .

Отсутствие взаимодействия между CoSi_2 и легирующими примесями позволяет получить низкоомные, слабо различающиеся по величине сопротивления контакты к областям как n^+ , так и p^+ -типа. Этот факт обусловлен тем, что TiSi_2 , который взаимодействует с любыми легирующими примесями, «всасывает» в себя легирующую примесь, обедняя ею прилегающую к контакту часть активной области прибора. Это явление, вероятно, также связано с образованием соединений Ti -легирующая примесь. У CoSi_2 поверхностное сопротивление практически не меняется. Однако, для КМОП-технологии этот факт имеет слабое значение, поскольку данные области имеют различные функциональные назначения.

В отличие от TiSi_2 , который имеет две кристаллические модификации: высокоомную C49 и низкоомную C54 , CoSi_2 имеет единственную кристаллическую структуру, которая и является низкоомной. Поэтому уменьшение размеров элементов в КМОП-технологии до $0,18 \text{ мкм}$ и, как следствие, уменьшение толщины слоев силицида, не вызывает проблем в случае CoSi_2 , и самосовмещенные контакты на основе CoSi_2 могут формироваться путем одноступенчатого синтеза.

Однако при формировании CoSi_2 существуют некоторые проблемы. Самые существенные из них это:

- высокое потребление кремния из активных областей;
- высокая температура формирования;
- инертность кобальта по отношению к естественному оксиду кремния, что и вызывает возникновение шероховатой межфазной границы CoSi_2/Si и, как следствие, высокие токи утечки мелкозалегающих p - n переходов;
- латеральный рост силицидной фазы, прежде всего по спейсеру, что может вызвать закорачивание сток-истоковых и затворных областей.

В условиях уменьшения размеров элементов ИС и связанного с ним снижения стабильности и надежности актуальным становится требование сокращения термического бюджета. Термический бюджет, по- существу, характеризует суммарное максимальное количество энергии (или тепла), которое разрешено набрать структуре ИС в технологическом процессе ее изготовления. Другими словами один и тот же термический бюджет может быть набран при использовании высокотемпературного процесса, который длится короткое время, или при использовании длительного, но низкотемпературного процесса.

В свете указанного требования на технологической отметке 90 нм началась замена материала контактного слоя CoSi_2 на моносилицид никеля NiSi . Можно выделить следующие достоинства NiSi , как материала КС в условиях глубоко субмикронных размеров:

- низкое и слабо различающееся на n^+ - и p^+ -кремнии, как у CoSi_2 , контактное сопротивление;
- значительно более низкая, чем у TiSi_2 и CoSi_2 , температура формирования ($350 \text{ }^\circ\text{C}$);
- существенно меньшее потребление кремния из подложки (на 1 нм никеля требуется $1,83 \text{ нм}$ кремния, в результате чего образуется $2,34 \text{ нм}$ NiSi);
- независимость термической стабильности и поверхностного сопротивления от ширины межсоединения;

- простота формирования.

4.3 Методы получения наноразмерных силицидов

К методам получения наноразмерных силицидов относятся:

- эпитаксиальное формирование;
- химическое осаждение из газовой фазы;
- реакции в твердом теле.

В случае эпитаксиального (или эндотаксиального (endotaxy)) роста переходные металлы, редкоземельные металлы и благородные металлы наносятся на нагретую подложку кремния (в количестве, недостаточном для формирования силицидного слоя на поверхности подложки), на поверхности которой и происходит реакция силицидообразования с формированием наноструктур. Ориентация нанопроволок (квантовых точек) соответствует критерию минимального рассогласования параметров решеток (близко к 0%) вдоль оси нанопроволоки, в то время как наибольшее рассогласование происходит в радиальном направлении (как схематически показано на рисунке 4.3 в случае роста нанопроволок CoSi_2 на $\text{Si}(100)$ при 750°C).

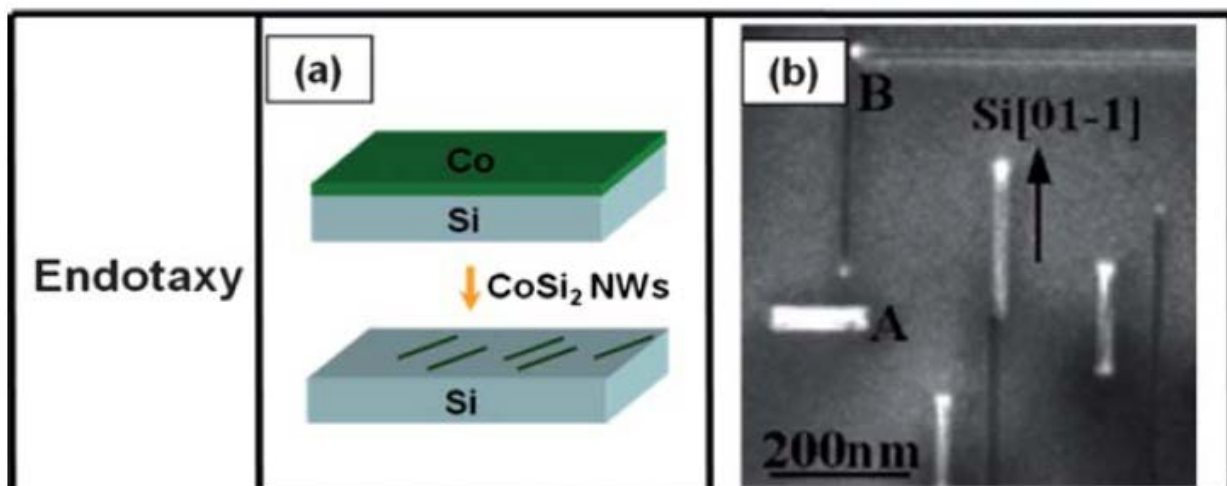


Рисунок 4.3 – Схема эпитаксиального формирования силицидных наноструктур на поверхности кремния.

Установлено, что ряд металлов, таких как Ti, Mn, Fe, Co, Ni и Pt образуют силицидные наноструктуры на кремниевой подложке с помощью эндотаксиального роста. Однако, не существует эффективного метода, чтобы контролировать длину, диаметр и местоположения наноструктуры.

Осаждение из газовой фазы (CVD) является одним из основных методов получения силицидных наноструктур, где происходят реакции между атомами металла и кремния. При формировании наноструктур используются различные прекурсоры и реакции идут между: прекурсором кремния (обычно SiH_4) и металлической пленкой; прекурсором металла (обычно соединения металла с хлором или йодом) с подложкой из кремния; прекурсором кремния и прекурсором металла; прекурсором, содержащим как атомы металла, так и атомы кремния.

Прекурсор в виде газа одновременно для железа и кремния ($\text{trans-Fe}(\text{SiCl}_3)_2(\text{CO})_4$) для получения нанопроволок FeSi на SiO_2/Si подложке. Декомпозиция прекурсора происходит при повышенных температурах (рисунок 4.4).

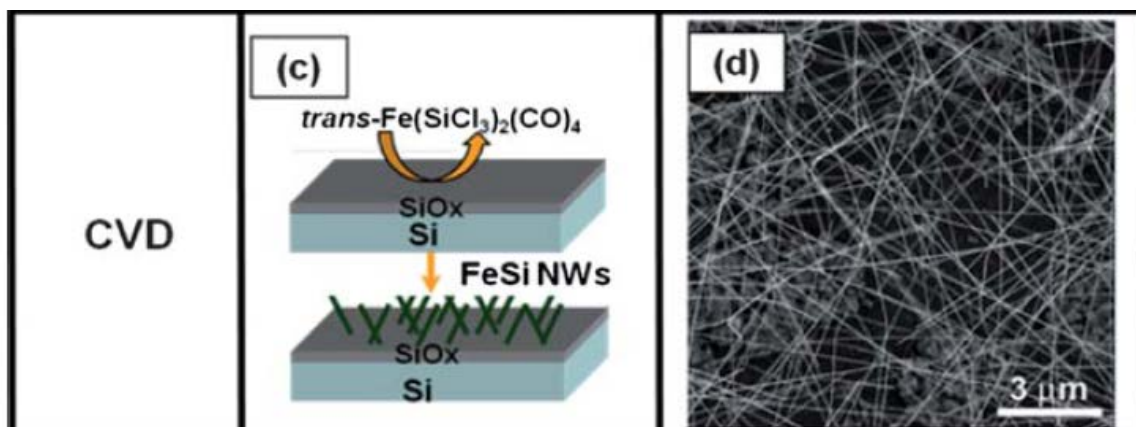


Рисунок 4.4 – Схема формирования силицидных наноструктур на поверхности кремния с помощью химического осаждения из газовой фазы.

Таким способом получают большинство силицидных нанопров, имеющих монокристаллическую структуру. Формирование силицидных наноструктур не зависит от подложки (кремний, сапфир, SiO_2 , ...).

Принимая во внимание, что декомпозиция прекурсора(ов) может осуществляться различными путями, то не исключается появления в реакционной камере различных фаз силицидов и силицидных наноструктур, металлических пленок или кластеров. Таким образом, условия синтеза силицидных наноструктур должны строго выдерживаться, чтобы избежать кристаллизации нежелательных фаз.

Применение реакций в твердой фазе также приводит к образованию силицидных наноструктур, причем возможно формирование границы раздела силицид/кремний. Этот подход активно используется в микроэлектронике для формирования контакта металлический силицид-кремний посредством химического взаимодействия атомов металла и кремния на границе раздела (рисунок 4.5). В случае формирования наноструктур металл наносится в виде тонкой пленки на поверхность кремниевых нанопров и затем при повышенных температурах происходит реакция силицидообразования.

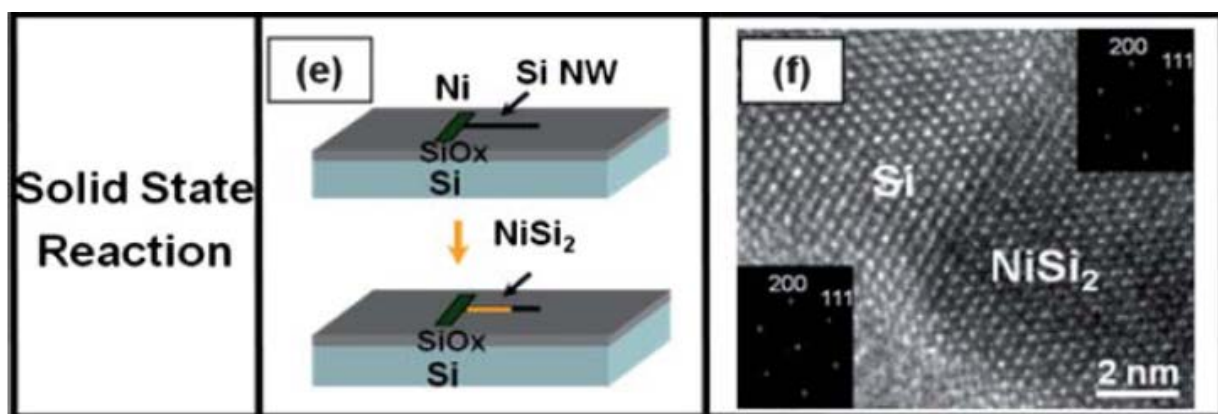


Рисунок 4.5 – Схема формирования силицидных наноструктур на поверхности кремния с помощью реакций в твердой фазе.

Обнаружено множество силицидов, полученных с помощью реакций в твердой фазе с кремнием: NiSi_2/Si , NiSi/Si , $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$, CoSi_2/Si , PtSi/Si и MnSi/Si . Ровная граница раздела, без дефектов, открывает прекрасные возможности использования силицидных наноструктур в различных приборах микро- и нанoeлектроники.

4.4 Применение реакций в твердой фазе для получения гетероструктур силицид/кремний.

Кремниевые нанопроволоки все чаще используются для изготовления различных приборов микро- и нанoeлектроники. Для стабильной работы таких приборов необходимо наличие следующих факторов: низкое удельное сопротивление, хорошая стабильность, отсутствие структурных дефектов и электронных состояний, связанных с дефектами, как в объеме нанопроволоки, так и на контактах (из-за небольшой площади контакта). Использование реакций в твердой фазе в кремниевых нанопроволках позволяют сформировать резкую границу раздела силицид/кремний. Таким образом структуры типа силицид/кремний/силицид будут составлять большую часть полевого транзистора – исток/канал/сток, т.к. экспериментально установлено, что рост силицида в кремниевом нанопроволке может достигать нескольких миллиметров в длину начиная от металлического контакта.

Оказалось, что токи утечки невелики (60 нА при 0,5 В) для гетеро-структуры силицид никеля/кремний/силицид никеля, обладающей сверхтонким кремниевым каналом около 5 нм, что указывает на отличную границу раздела без дефектов, включая миграцию атомов Ni в кремниевый канал. Вольтамперные характеристики таких гетероструктур указывают на наличие барьера Шоттки, подтверждая наличие сверхтонкого кремниевого канала. Кроме того, что полупроводниковые свойства сверхтонкого кремниевого канала оказались нетронутыми, четкая граница раздела не приводит к увеличению термической эмиссии или туннельного тока как в случае размытой границы раздела. Для того чтобы получить гетероструктуру силицид/кремний/силицид в кремниевом нанопроволке необходимо наличие больших значений коэффициента диффузии атома металла в кремнии. Ряд подобных структур был получен в случае контакта кремниевых нанопроволок с металлическими (Ni, Pd, Pt, Co и Mn) контактами.

В качестве примера можно рассмотреть как формируется силицидный нанопроволок на основе кремниевых нанопроволок. Кремниевые нанопроволоки были получены с помощью химического осаждения из газовой фазы (метода роста «пар-жидкость-твердое тело») с последующим нанесением пленки Ni, сравнимой по толщине с диаметром нанопроволоки (рисунок 4.6). Отжиг проводился при температуре 550° С, чтобы сформировать NiSi. Излишки Ni стравливались в кислоте с последующим отжигом при 600° С, что приводило к образованию монокристаллических нанопроволок NiSi. Различные направления роста NiSi нанопроволок обусловлены изначально различными направлениями роста кремниевых нанопроволок.

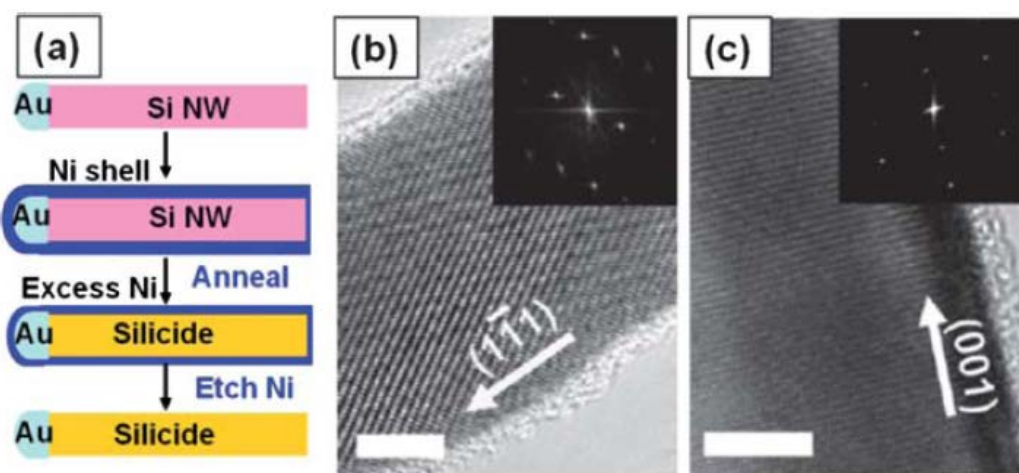


Рисунок 4.6 – Схема получения нанопроволок NiSi на основе кремниевых нанопроволок с диаметрами соответственно 20 и 30 нм.

Для получения гетероструктуры NiSi/Si/NiSi использовали nano-шнуры Si/SiO₂ типа ядро/оболочка с диаметром около 20 нм в качестве маски, чтобы нанести чередующиеся полосы пленки Ni на кремниевый nanoшнур (рисунок 4.7). Под nanoшнурами Si/SiO₂ оставалась защищенная область. Пленки Ni наносились на непокрытые области кремниевого nanoшнура. После отжига формировалась гетероструктура NiSi/Si/NiSi монокристаллического качества с четкой границей раздела, причем длина кремниевого канала сравнима с диаметром nanoшнуров Si/SiO₂.

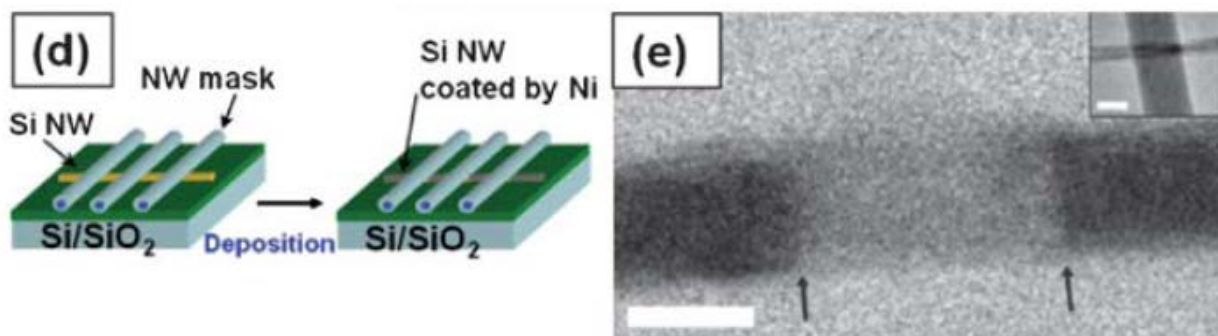


Рисунок 4.7 – Схема получения гетероструктуры NiSi/Si/NiSi на основе кремниевых nanoшнуров с диаметрами соответственно 20 и 30 нм.

При формировании гетероструктур силицид/кремний/силицид часто используется «боковая» диффузия атомов металла из контактов в кремниевый nanoшнур с последующим образованием силицидной фазы при отжиге. Формирование гетероструктур силицид/кремний/силицид для систем NiSi/Si, CoSi₂/Si, NiSi₂/Si, PtSi/Si и MnSi/Si или nanoшнура силицида контролируют с помощью времени отжига, причем получают четкую границу раздела на атомарном уровне.

В случае PtSi и MnSi возможно формирование гетероструктур силицид/кремний/силицид даже при наличии большого расхождения параметров решетки (8.8% в PtSi/Si, 24.5% в MnSi/Si), как хорошо видно при анализе снимков таких структур с помощью просвечивающего микроскопа с большим разрешением (рисунок 4.8).

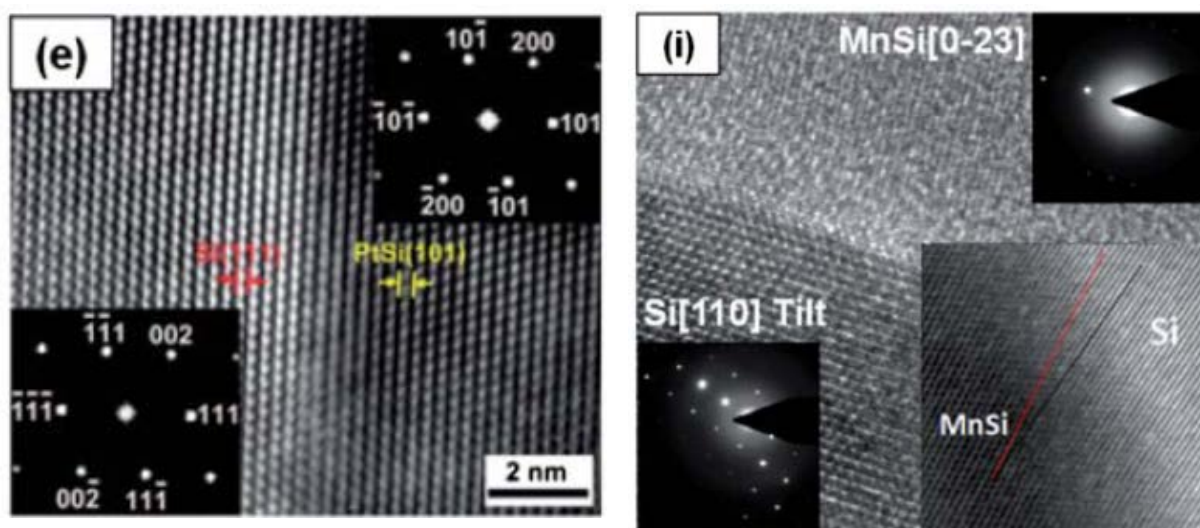


Рисунок 4.8 – Граница раздела PtSi/Si и MnSi/Si

Размер кремниевой области может быть менее 10 нм (смотри рисунок 4.9).

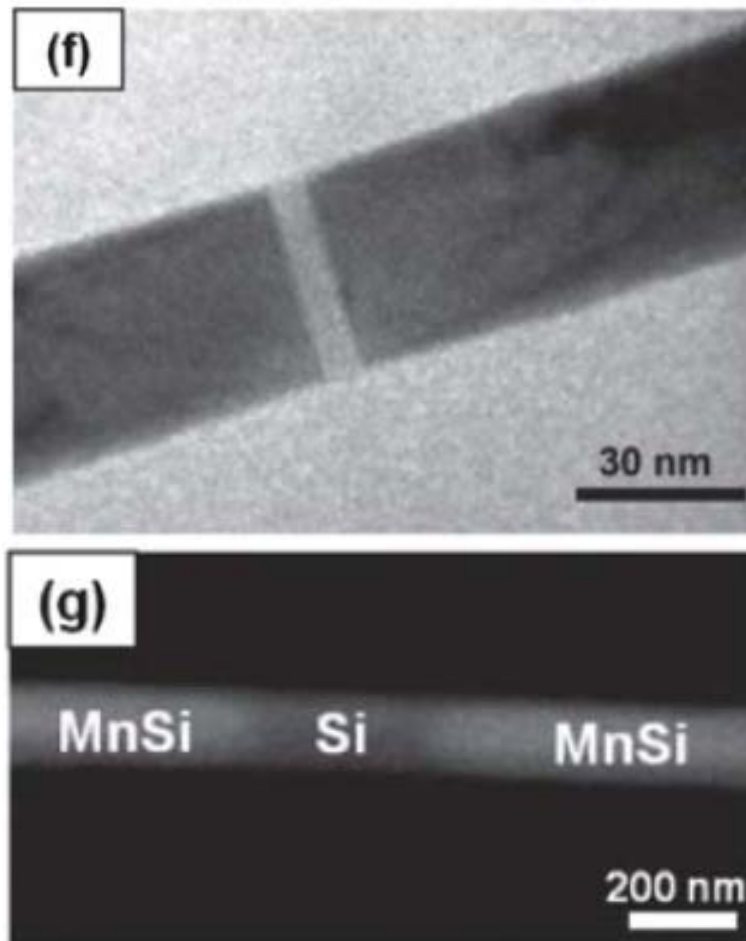


Рисунок 4.9 – Граница раздела MnSi/Si

Для системы Ni – Si рост силицидной фазы (как в объеме, так и в тонких пленках) при помощи реакций в твердой фазе начинается с Ni_2Si . Затем появляются другие фазы в определенной последовательности: при температуре менее 800°C образуется Ni_3Si_2 , которая трансформируется в NiSi ; при температуре более 800°C образуются Ni_3Si_2 и NiSi , а затем NiSi_2 . Скорость роста или размер силицидной фазы зависит от потока (поставки) атомов Ni к границе раздела силицид/кремний. Принимая во внимание большой коэффициент диффузии Ni в фазе Ni_2Si ($D_{\text{Ni}, \text{Ni}_2\text{Si}} \approx 10^{-9} - 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $D_{\text{Ni}, \text{NiSi}} \approx 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, и $D_{\text{Ni}, \text{NiSi}_2} \approx 10^{-12} - 10^{-14} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$), фаза Ni_2Si обычно появляется первой. После того как рост Ni_2Si достигает критической длины или толщины, доминирование следующей фазы происходит из-за диффузии атомов Ni или Si, определяющих состав новой фазы.

При 600°C , атомы Ni преобладают в процессе диффузии ($D_{\text{Si}}/D_{\text{Ni}} \approx 1/100 - 1/10$ и $D_{\text{Ni}, \text{Si}} \approx 3.5 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) и фаза Ni_2Si появляется первой. Когда фаза Ni_2Si достигает критических размеров, то уменьшается поток атомов Ni к $\text{Ni}_2\text{Si}/\text{Si}$ и начинает формироваться новая фаза, содержащая больше кремния. Таким образом, изменение потока атомов к границе раздела определяет начало формирования новой фазы. Последовательность фазообразования в случае объема и тонких пленок хорошо изучена, однако для силицидных нанопроволок остается много необъясненных вопросов.

В случае нанопроволок $\text{Si}\langle 110 \rangle$, $\text{Si}\langle 111 \rangle$ и $\text{Si}\langle 112 \rangle$ обнаружено, что формирование NiSi происходит с помощью двухступенчатого отжига при 550°C . Однако фаза NiSi_2 была обнаружена как первая фаза силицидообразования в нанопроволках $\text{Si}\langle 110 \rangle$ при 480°C . Более того, фазы NiSi или NiSi_2 первыми формировались в Si нанопроволках в следствие точечного контакта атомов Ni при $500-650^\circ\text{C}$. Очевидно, что обнаруженные последовательности силицидообразования для нанопроволок отличаются от случая тонких

пленок, когда фаза $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ появляется первой, и указывают на то, что необходимо детально исследовать кинетику образования фаз при переходе к нанощурам.

Были предложены несколько механизмов для объяснения образования первой силицидной фазы в случае кремниевых нанощуров. Считается, что хорошее соответствие параметров решеток между гранями кремниевого нанощура и силицидом, что ведет к сравнительно небольшой энергии на границе раздела, и определяет фазу силицида. Действительно, для нанощуров $\text{Si}\langle 121 \rangle$ характерны грани $\{111\}$, $\{113\}$ и $\{011\}$ и $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}$ имеет малое рассогласование параметров решеток $\sim 0.1\%$ для $\theta\text{-Ni}_2\text{Si}(001)//\text{Si}(111)$ при $\text{Ni}_2\text{Si}[100]//\text{Si}[112]$. В случае образования NiSi_2 в нанощурах $\text{Si}\langle 111 \rangle$ при $\text{NiSi}_2(110)//\text{Si}(110)$ и $\text{NiSi}_2[111]//\text{Si}[111]$ рассогласование параметров решеток $\sim 0.9\%$. Однако, для фазы NiSi не удастся подобрать хорошее соответствие параметров решеток на границе раздела, что указывает на существование других кинетических факторов, определяющих появление этой фазы.

Можно предположить, что в нанощурах кинетика формирования силицидов отличается от того, что происходит в объеме или в тонких пленках. Предложен следующий механизм (рисунок 4.10): разложение источника атомов Ni с последующей диффузией к кремниевому нанощуру с или без слоя оксида;

диффузия атомов Ni на поверхности кремниевого нанощура;

диффузия атомов Ni через объем нанощура.

Реакция силицидообразования на границе раздела силицид/кремний вовлекает две последние стадии.

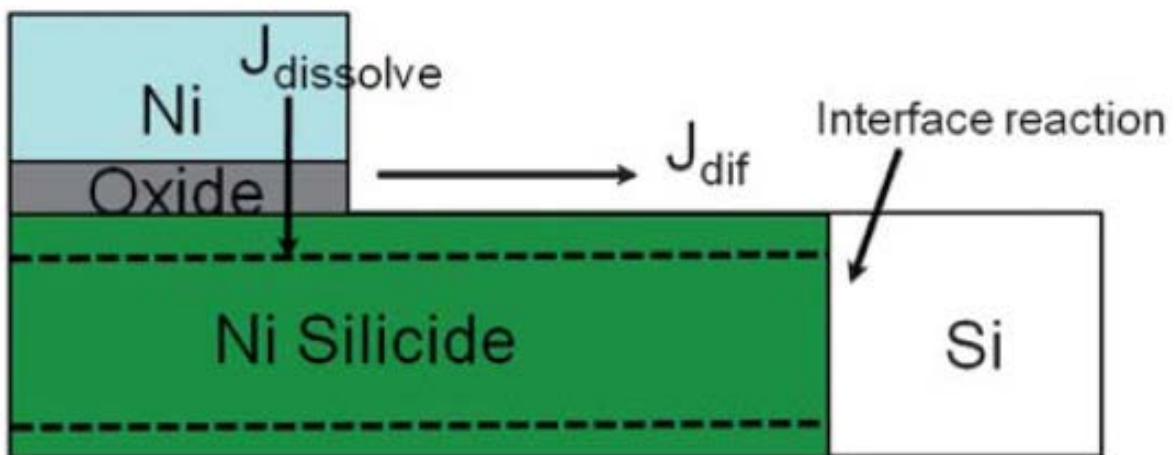


Рисунок 4.10 – Схема кинетики формирования силицидных наноструктур

Относительная скорость протекания этих трех стадий может привести к различным вариантам силицидообразования в кремниевых нанощурах. При наличии барьера из оксида кремния рост силицидной фазы обусловлен диффузией атомов в объеме нанощура вдоль его оси (параболический закон роста: длина в зависимости от времени) или разложение источника атомов Ni с последующей реакцией на границе раздела (линейный закон роста в зависимости от времени: длина в зависимости от времени). При толстом слое из оксида кремния проникновение атомов Ni в кремниевый нанощур может не произойти вовсе и в этом случае рост силицидной фазы обусловлен потоком атомов Ni по поверхности нанощура т.к. поверхностная диффузия атомов значительно превосходит диффузию в объеме: $D_{\text{Ni,surface}} \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $D_{\text{Ni,bulk}} \approx 10^{-12} - 10^{-15} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

Учитывая выражение $D = D_b + gD_s$ полная диффузия в нанощуре определяется как диффузия в объеме атомов Ni плюс диффузия атомов Ni по поверхности нанощура, умноженная на фактор g (отношение площади поверхности к объему). Таким образом, чем больше фактор g , тем больше вероятность, что поверхностная диффузия будет доминировать. Однако наличие четкой границы раздела между силицидом и кремнием в

наношнуре, наблюдающейся экспериментально, не свойственно поверхностной диффузии. При активировании только поверхностной диффузии наблюдались бы структуры ядро/оболочка. Вполне вероятно, что значения коэффициента диффузии (как объемного, так и поверхностного) в случае объема или тонких пленок не соответствует случаю наношнура. Необходимо проведение дополнительных экспериментов, чтобы подтвердить или опровергнуть это утверждение.

Кремниевый и никелевый наношнуры (диаметр около 20 нм) положили крест-накрест, чтобы образовался точечный контакт (рисунок 4.11). В этой структуре также присутствует слой оксида кремния между наношнурами. Оказалось, что монокристаллический наношнур NiSi рос в стороне от контакта с образованием четкой границы раздела между силицидом и кремнием.

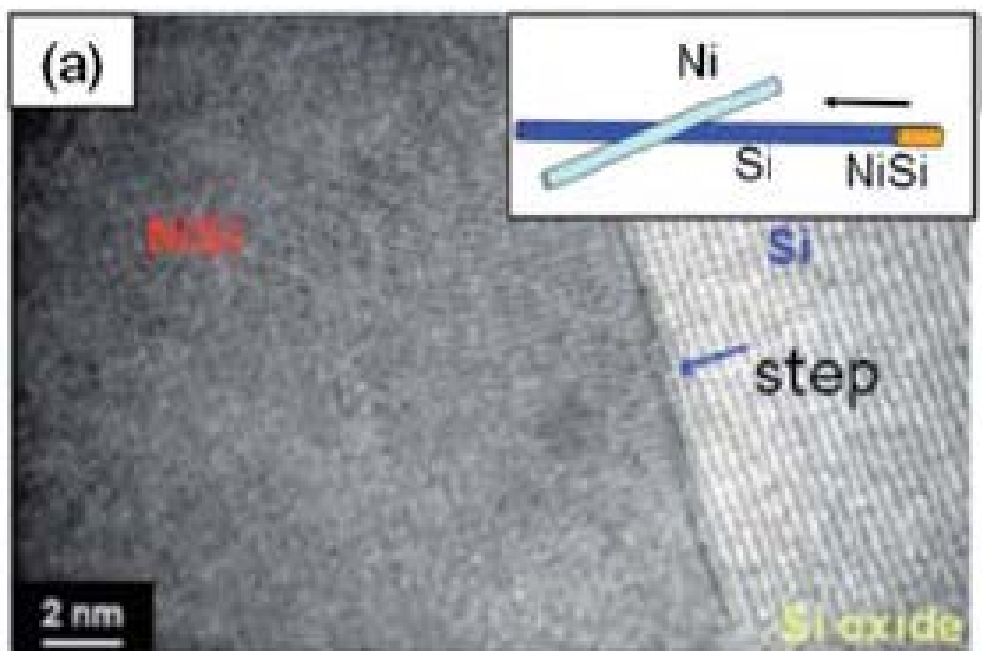


Рисунок 4.11 – Особенности формирования наношнура NiSi

Предложено, что диффузия никеля происходила через междоузлия в кремниевом наношнуре и скорость роста наношнура NiSi ограничивалась разложением Ni наношнура с последующей диффузией атомов Ni к кремниевому наношнуру через слой оксида.

Наблюдался рост наношнура NiSi по линейному закону при температуре 500- 650°C. Энергия активации эпитаксиального роста оказалась 1.25 эВ на атом, в то время как энергия активации для диффузии атомов Ni по междоузлиям в кремнии 0.47 эВ на атом. Это свидетельствует о том, что рост силицида может быть также ограничен реакцией силицидообразования на границе раздела.

В другом случае на кремниевый наношнур поместили каплю Ni, причем слой оксида кремния был очень тонкий (или его не было вовсе). Обнаружен повторяющийся гомогенный и гетерогенный рост NiSi₂ в Si<110> наношнуре (рисунок 4.12). Во время роста NiSi₂ на границе раздела кремний/силицид появляется большая ступенька (2-8 нм по ширине) из-за хорошего соответствия параметров решеток силицида и кремния.

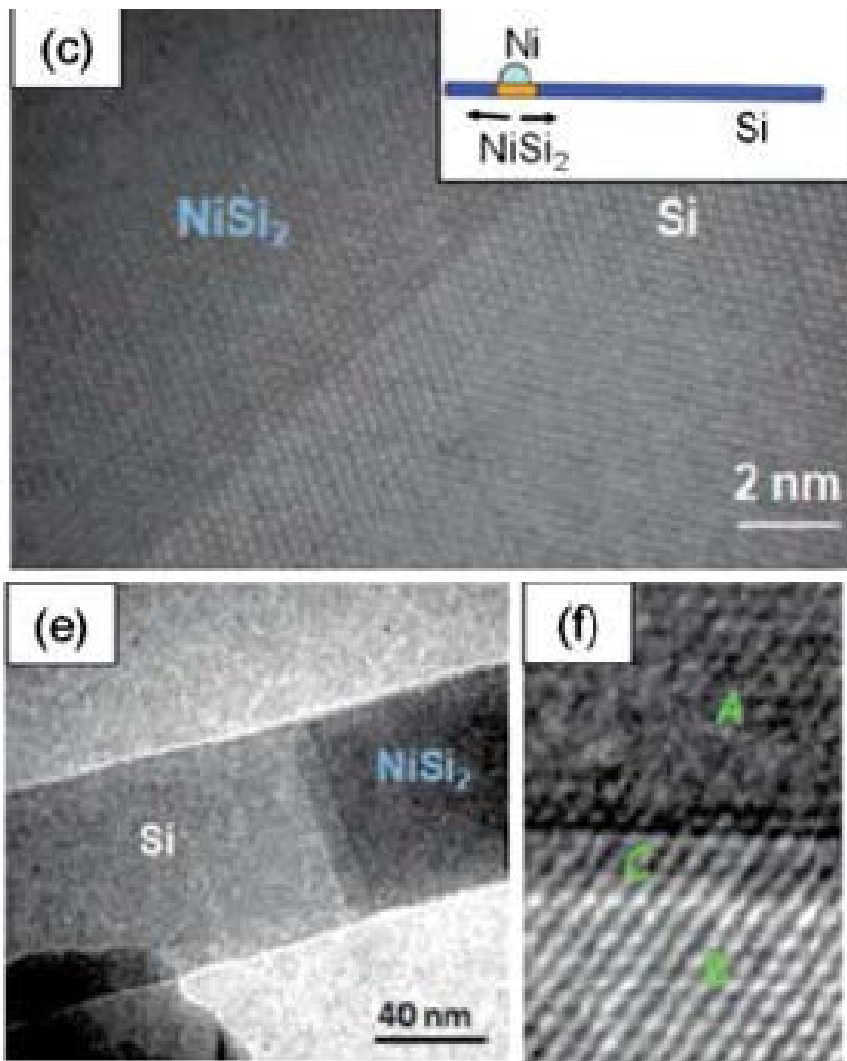


Рисунок 4.12 - Особенности формирования нанопровода NiSi₂

Образование ступеньки приводит к двум границам раздела, которые параллельны друг другу, что указывает на гетерогенное образование NiSi₂ на интерфейсе (рисунок 4.13). Очевидно, что гетерогенное образование NiSi₂ проходит быстрее (скорость роста 0.133 нм·с⁻¹), чем гомогенное (0.0415 нм·с⁻¹).

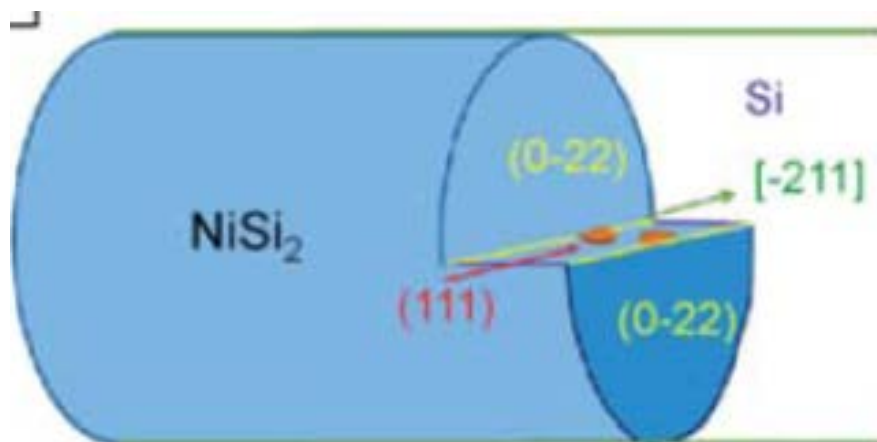


Рисунок 4.13 - Особенности формирования ступеньки при росте нанопровода NiSi₂

Очевидно, что при точечном контакте рост силицидной фазы может быть ограничен разложением источника атомов Ni с последующей диффузией к кремниевому нанопрову или силицидообразованием на границе раздела, что приводит к линейному закону роста силицидного нанопрову. Чем лучше контакт (тонкий слой оксида кремния или его отсутствие), тем вероятнее всего образование фазы NiSi₂ в качестве первой зарождающейся фазы.

Чем меньше диаметр нанопрову, тем больше его свойства (механические, ...) зависят от внешних воздействий. Очевидно, что даже небольшое напряжение, приложенное к нанопрову, объемное расширение, существенно повлияют на его механические свойства (модуль упругости, эластические константы, ...), а это в свою очередь изменит коэффициент диффузии атомов в нанопрову и энергию активации химических реакций.

Для исследования влияния эффекта механических напряжений на фазовые переходы силицидов при их образовании в кремниевом нанопрову использовался нанопрову Si/SiO_x типа ядро/оболочка с различной толщиной оксида. Оказалось, что фаза NiSi₂ формировалась первой, за которой следовали Ni₂Si и Ni₃₁Si₁₂. Обнаружено, что чем толще слой оксида, тем меньше скорость роста силицидной фазы из-за замедления диффузии атомов Ni, вызванной механическим сжатием оболочкой оксида кремниевое нанопрову. С другой стороны оболочка оксида сдерживает расширение объема при образовании силицида и фазы силицида (Ni₂Si и Ni₃₁Si₁₂) с максимальным объемом задерживаются в росте. При толщине слоя оксида 50 нм скорость диффузии атомов Ni значительно уменьшается и не происходит образование фаз Ni₂Si и Ni₃₁Si₁₂.

4.5 Низкоомные омические контакты

Собственное удельное сопротивление силицидных нанопрову необходимо учитывать при разработке различных приборов, где присутствует граница раздела силицид/кремний/силицид. С помощью четырехконтактного метода измерений сопротивлений установлено (рисунок 4.14), что удельное сопротивление нанопрову NiSi – 9,5 мкОм·см (близко к значению для тонких пленок). В случае нанопрову PtSi – 28,6 мкОм·см (45 – 68 мкОм·см для тонких пленок), для Ni₂Si – 20 мкОм·см, Ni₃₁Si₁₂ – 51 мкОм·см, NiSi₂ – 30 мкОм·см, Ni₃Si – 72 мкОм·см, Co₂Si – 213 мкОм·см и CoSi – 510 мкОм·см. Для этих нанопрову токи при пробое обычно больше 10⁸ А·см².

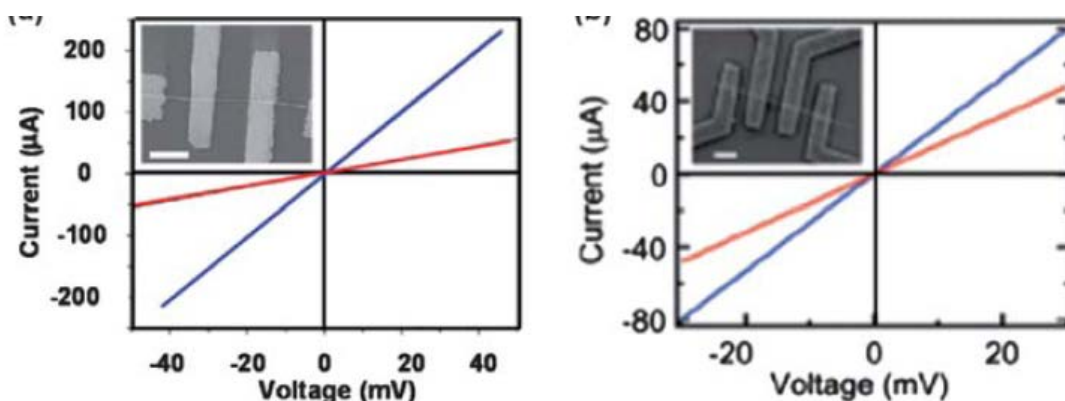


Рисунок 4.14 – Вольт-амперные характеристики гетероструктур силицид/кремний