

PACS numbers: 73.30.+y, 73.40.Cg, 73.40.Ei, 81.40.Rs, 85.30.Hi, 85.30.Kk, 85.40.Ls

Изучение свойств контактов кремния с барьером Шоттки, изготовленных на основе аморфных и поликристаллических различных металлических сплавов

И. Г. Пашаев

*Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова, 23,
AZ-1148 Баку, Азербайджан*

В данной обзорной работе изложены результаты по изучению электрофизических свойств диодов Шоттки (ДШ), изготовленных на основе различных металлических сплавов. Приведены результаты автора данной работы и других авторов по изменению свойств ДШ в зависимости от выбранных металлических составов и структур плёнок металла. При рентгенофазовом анализе исследуемых систем, — Ni–Ti, Pb–Sb, Al–Ni, TiB, — установлено, что основные сплавы при определённой пропорции компонентов имеют аморфную структуру, а остальные плёнки — поликристаллическую. Определены основные параметры ДШ в зависимости от состава и структуры изученных плёнок. Выяснены причины появления избыточного тока и других наблюдаемых эффектов вблизи температуры кристаллизации исследуемых аморфных металлических плёнок. Показано, что наблюдаемые при термоотжиге эффекты связаны с изменениями структуры аморфной плёнки металла при переходе в поликристаллическое состояние.

В даній оглядовій роботі викладено результати з вивчення електрофізичних властивостей діод Шотткі (ДШ), виготовлених на основі різноманітних металевих стопів. Наведено результати автора даної роботи та інших авторів стосовно зміні властивостей ДШ в залежності від обраних металевих складів і структур плівок металу. За рентгенофазової аналізи досліджуваних систем, — Ni–Ti, Pb–Sb, Al–Ni, TiB, — встановлено, що основні стопи при певній пропорції компонентів мають аморфну структуру, а інші плівки — полікристалічну. Визначено основні параметри ДШ в залежності від складу і структури вивчених плівок. З'ясовано причини появи надлишкового струму та інших спостережуваних ефектів поблизу температури кристалізації досліджуваних аморфних металевих плівок. Показано, що спостережувані за термовідпалу ефекти пов'язані зі змінами структури аморфної плівки металу при переході в полікристалічний стан.

In a given article, results on electrophysical properties of the Schottky diodes (HCD) fabricated of different metal alloys are reviewed. Results of author of a given review as well as other authors on the change of HCD properties depending on the chosen metal compositions and structures of metal films are presented. As revealed from X-ray diffraction analysis of the Ni–Ti, Pb–Sb, Al–Ni, TiB systems investigated, the main alloys have the amorphous structure at a certain proportion of components, while other films have the polycrystalline structure. Critical parameters of HCD depending on the composition and structure of the studied films are determined. The reasons of excess current and other observed effects near the crystallisation temperature of the investigated amorphous metal films are ascertained. As shown, the effects observed at the thermal annealing are concerned with the changes in the structure of metallic amorphous film during transition into polycrystalline state.

Ключевые слова: состав и структура аморфных металлов, диоды Шоттки, плёнка сплава полупроводников, деградация, избыточный ток.

(Получено 8 февраля 2012 г.; после доработки — 29 апреля 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоятельной потребностью современной полупроводниковой техники остаётся увеличение надёжности и улучшение качества электронных приборов, в том числе приборов на основе барьера Шоттки. В литературе, посвящённой физике и технологии контакта металл–полупроводник, изучена лишь роль полупроводника в происходящих процессах, ролью металла в большинстве случаев пренебрегали. Роль металла и его кристаллической структуры в процессах либо не рассмотрена, либо плохо изучена. Чтобы идентифицировать роль металла, были изучены свойства ДШ в зависимости от структуры и области контакта металлов [1–3, 10, 11–14, 19, 23, 27]. Доказано, что главные параметры ДШ, такие как плотность потока насыщенности, высота барьера, напряжение пробоя, коэффициент неидеальности, зависят от размера области контакта и металлической толщины плёнки. Экспериментальные результаты были объяснены неоднородной моделью контакта. Согласно этой модели изучен контакт всех параллельно соединённых элементов с различными высотами барьера и другими параметрами [2, 6, 12, 21–27]. Для неоднородной модели предложена геометрическая модель расстройства ДШ. Изучено влияние микроструктуры металла на омическое поведение контакта. Для улучшения качества ДШ предлагается использовать аморфные плёнки металлов [1–4, 12, 25–27]. Доказано, что у ДШ, произведённых с аморфными плёнками металлов, больше надёжности для параметров термостабильности. Это важно для электроники высоких температур. В последние

годы XX столетия внимание физиков и материаловедов было привлечено к таким конденсированным средам, для которых характерно неупорядоченное расположение атомов в пространстве. Открытие аморфных металлов внесло большой вклад в науку о металлах, существенно изменив наши представления о них [5, 7, 9, 12, 15–24]. Оказалось, что аморфные металлы разительно отличаются по своим свойствам от металлических кристаллов, для которых характерно упорядоченное расположение атомов. Известно, что аморфные плёнки металлов хорошо выполняют функции диффузионных барьеров в микроэлектронных структурах [1, 5, 12, 16–23], и позволяют изготавливать ДШ с высоким потенциальным барьером (до 1 эВ), что представляет интерес для солнечной энергетики [1, 23].

Перспективность применения металлических стёкол в технике хорошо известна благодаря ряду уникальных физико-химических свойств: высокой прочности и пластичности, высокой коррозионной стойкости и магнитной проницаемости, термической стабильности, стабильности механических и электрических параметров и многим другим. К сожалению, потенциальные возможности аморфных металлических сплавов не раскрыты для нужд микроэлектроники.

С освоением технологии сверхбольших интегральных схем (СБИС), не только растут степень интеграции и надёжность, но и с уменьшением размеров элементов сокращается время прохождения сигнала, в результате чего увеличивается быстродействие микросхем.

С другой стороны, освоение субмикронных размеров порождает новые проблемы, среди которых важное место занимает «эффект близости» контактирующих материалов, возрастает роль диффузионных процессов, приводящих к ухудшению надёжности и качества электронных приборов [15, 16].

В таких условиях традиционные материалы металлизации Al, Au не удовлетворяют требованиям надёжности и качества. Взаимная диффузия атомов контактирующих материалов приводит к выходу из строя отдельных элементов микросхем, или всего кристалла в целом. В работе [16] показано, что все причины, вызывающие деградацию СБИС, в конечном счёте, связаны с диффузионными процессами, возникающими в объёме или на границе раздела контакта металл–полупроводник (ГР КМП).

В этом отношении аморфные металлы являются многообещающими по следующим причинам, в отличие от поликристаллов, в аморфных материалах отсутствует зернистая структура и границы зёрен, в аморфных плёнках должна формироваться более однородная граница раздела (ГР), и, как результат этого, ДШ должен обладать свойствами, близкими к идеальным.

Известно, что размеры, геометрическое расположение и локальные свойства зёрен поликристаллических металлов неодинаковы. Отсутствие зернистой структуры делает поверхность аморфного вещества (и соответственно, ГР в контакте с другими твёрдыми телами) однородной, гомогенной, что очень важно для изготовления надёжных и качественных элементов микросхем с идентичными параметрами. Так как в аморфных материалах отсутствует зернистая структура, то нет границ зёрен, которые являются основными транспортными путями для диффузионных процессов. В результате этого в аморфных металлических плёнках почти не протекают диффузионные процессы, которые деградируют приборы, снижают их качество и надёжность. По этой причине аморфные металлические плёнки хорошо исполняют роль диффузионных барьеров в интегральных микроструктурах с многоуровневой металлизацией. По этой же причине аморфные металлы являются перспективным материалом для высокотемпературной электроники [22]. До 70-х годов XX века ДШ с деградированной характеристикой не изучались по той простой причине, что такие диоды с точки зрения практики не представляли интереса. Считалось, что появление таких диодов среди нормальных является результатом влияния случайных локальных дефектов, или же, говоря другими словами, является следствием технологии изготовления. В настоящее время свойства ДШ с деградированной характеристикой интенсивно изучаются в связи с настоятельным требованием увеличения надёжности, качества и процента годных приборов [15, 116, 25–27]. С другой стороны предполагается, что деградированные участки ВАХ содержат ценную информацию, необходимую для установления истинной природы процессов, протекающих на границе раздела ГР и механизма токопереноса в контакте металл–полупроводник (КМП) [16, 22, 25–27].

Необходимо также отметить, что основным преимуществом аморфных металлов перед монокристаллическими является их радиационная устойчивость. Другие преимущества аморфных металлов по сравнению с монокристаллическими показаны в [16].

В работе [22] исследовались аморфные плёнки $\text{Ni}_{0,55}\text{Nb}_{0,45}$, $\text{Ni}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}$, $\text{Mo}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$, $\text{W}_{0,9}\text{Si}_{0,1}$. Толщина плёнок около 1 мкм, удельное сопротивление в пять раз выше, чем для кристаллических сплавов того же состава. Однако поверхностное сопротивление порядка 1 Ом, т.е. вполне приемлемо для технического использования.

У аморфных плёнок $\text{Ni}_{0,55}\text{Nb}_{0,45}$, $\text{Ni}_{0,55}\text{Mo}_{0,45}$, $\text{Mo}_{0,6}\text{Si}_{0,4}$ температуры перехода в кристаллическое состояние, так как оказались достаточно низкими (около 773–798 К) и только у W–Si — 973 К.

Для изучения диффузии в аморфную плёнку вводилось золото ионным имплантированием, после чего плёнку аморфного сплава

W–Si отжигали в течение 35 ч при 723 К. Коэффициент диффузии золота D при 723 К равнялся $8 \cdot 10^{-19}$ см²/с. Отметим, что если $D = 10^{-16}$ см²/с, то требуется 300 лет, чтобы атомы золота прошли на глубину 1 мкм.

В [22] также предлагается в качестве контактных площадок использовать аморфные слои NiNb, NiMo, MoSi.

В работе [23] в качестве тонкоплёночного диффузионного барьера предлагается аморфный сплав (TiN)_{0,88}Sm_{0,12}. Экспериментальные данные показывают, что большой успех ожидается при применении в качестве барьерного слоя аморфных сплавов W–N. Лучшие из этих сплавов в аморфном состоянии непроницаемы для диффузии даже при температурах выше 1073 К в течение 30 мин [16]. С изменением температуры и состава плёнки металла происходит структурное изменение металлических сплавов, в связи с этим изменяются и параметры ДШ [1, 5, 9].

В работе получено Ni_xTi_{100-x}-*n*-Si ДШ и изучено влияние изменения составов и структур плёнок металла на электрофизические свойства Ni_xTi_{100-x}-*n*-Si ДШ. Наблюдался избыточный ток α-(NiTi)-*n*-Si в ДШ вблизи температуры кристаллизации аморфного металлического сплава. В некоторых случаях под действием различных факторов при низких прямых напряжениях в ДШ появляется избыточный ток, так как ВАХ деградирует [2, 10]. В [33, 36] показано, что для α-(NiTi)-*n*-Si в ДШ избыточный ток появляется при температуре около 673 К, как показано (рис. 1). С изменением температуры происходят структурные изменения [8–10] в аморфных металлических плёнках, из-за этого в ДШ появляются деградации при малых прямых напряжениях, что видно на ВАХ.

Представляет интерес также исследование деградационных (избыточные токи) свойств под действием термоотжига. По сравнению с аморфным полупроводником потенциальные возможности аморфных металлов для нужд микроэлектроники полностью ещё не раскрыты. Однако можно ожидать, что в будущем в этой области науки и техники произойдут изменения, и плёнки этих материалов, наряду со стандартным назначением, найдут широкое применение в производстве электронных приборов [16]. Уже первые научные сообщения показывают, что аморфные плёнки металлов позволяют изготовить надёжные, качественные, термостабильные активные элементы микросхем. Электрофизические свойства контакта кремния с плёнками различных аморфных сплавов изучены в работах [1, 3, 17–19]. Подобные исследования в случае контакта GaAs с аморфными металлическими материалами проводились в [20, 21, 24].

Исследование контактных свойств аморфных металлов с монокристаллическими полупроводниками кроме прикладного значения представляет ещё и научный интерес для проверки выводов фи-

зической теории, описывающей контактные явления, поскольку такая ГР должна отличаться повышенной гомогенностью и отсутствием дефектов на ГР. В работе [17] молибден-никелевая система была выбрана для изучения по следующим причинам: во-первых, Mo и Ni соблюдают правила структурных различий для образования аморфной фазы; Mo–Ni плёнки являются фактически аморфными в широком интервале вариации состава: от 20 до 70 атомного процента Mo; во-вторых, эти аморфные плёнки термически стабильны. На образцах, напылённых на кремний, после часового отжига при 798 К и ниже поликристаллическая фаза не наблюдалась; и, в-третьих, Mo, Ni и силициды использовались как контакты на кремнии или как межсоединения, их электрические характеристики сравнивались с аморфными контактами Mo–Ni.

Для измерения высот барьеров изготовлены круглые диоды Шоттки двух диаметров ($d = 0,5$ и $1,0$ мм) на p -Si с удельным сопротивлением 1–3 Ом·см и n -Si (100) с удельным сопротивлением 2–4 Ом·см, также методом ‘lift-off’ Mo–Ni плёнки, предназначенные для измерения ρ_c и Φ_e , были получены одновременным реактивным распылением из сложной мишени. По следующим одинаковым процедурам были изготовлены три комплекта образцов с различным процентным составом Mo и Ni.

Составы трёх слоёв были определены методом спектроскопии обратного рассеяния, их аморфная структура была установлена по дифракции рентгеновских лучей.

Высота барьера контакта аморфного сплава α -(Mo–Ni)–Si была определена обычным методом ВАХ. Были измерены прямые и обратные ВАХ образцов на подложках n -типа. В табл. 1 представлены средние значения высоты барьера наряду со средними значениями фактора неидеальности, который вычислен из прямого направления. Для образцов на p -типе кремния высоты барьеров определялись только по обратным ветвям ВАХ. Результирующая Φ_{ep} также показана в табл. 1. Высота барьера, свеженапылённых аморфных образцов Mo–Ni, вполне приемлема, так как удовлетворяется соотношение

$$\Phi_{ep} + \Phi_{en} = E_g(\text{Si}) = 1,12 \text{ В}$$

в рамках точности эксперимента. Значения коэффициента неидеальности ($n \approx 1,01$) говорят о хорошем диодном поведении контактов. Для определения их термостабильности была измерена высота барьера тех же комплектов образцов после вакуумного отжига при 773 К в течение получаса. Вновь измеренные значения также показаны в табл. 1. В основном изменение наблюдается для каждого состава в отдельности для p - или n -типа барьера, и сумма $\Phi_{ep} + \Phi_{en}$ уменьшается на 0,03–0,05 В. Понижение высот барьера приписыв-

ТАБЛИЦА 1. Средние значения высоты барьера и фактора неидеальности свеженапылённых и отожжённых диодов Шоттки.

Образцы	Свеженапылённые				После отжига (500°C, 0,5 ч)			
	Φ_{ep} , эВ	Φ_{en} , эВ	n	$\Phi_{ep} + \Phi_{en}$, эВ	Φ_{ep} , эВ	Φ_{en} , эВ	n	$\Phi_{ep} + \Phi_{en}$, эВ
Mo _{0,3} Ni _{0,7}	0,47	0,63	1,01	1,10 ± 0,02	0,44	0,63	1,01	1,07 ± 0,02
Mo _{0,54} Ni _{0,46}	0,42	0,68	1,01	1,10 ± 0,02	0,42	0,63	1,01	1,05 ± 0,02
Mo _{0,58} Ni _{0,42}	0,42	0,68	1,01	1,10 ± 0,02	0,42	0,64	1,1	1,06 ± 0,02
Ni	0,59–0,66							
Mo	0,55–0,59							
Ni ₂ Si	0,71							
NiSi	0,66							
NiSi ₂	0,64							
MoSi ₂	0,55							

вается, во-первых, периферийному источнику неоднородности ГР металл–полупроводник после термоотжига, и, во-вторых, увеличению эффективной контактной площади вследствие нерегулярной морфологии ГР. После отжига высоты барьеров сходятся к общему значению (0,04 и 0,60 эВ) без учёта слоя смести. Этот результат предполагает образование общего пограничного слоя. Спектр, полученный в спектроскопе обратного рассеяния, в самом деле, показывает реакцию на пограничный слой во всех образцах. Как видно из табл. 1, 2 Mo–Ni плёнки остаются аморфными после отжига при 773 К.

В работе [18] были получены и изучены контакты аморфного сплава FeW с *p*- и *n*-типами кремния. ДШ были изготовлены методом магнетронного распыления с вращающейся подложкой и сложной мишенью. Аморфная структура Fe–W подтверждена анализом рентгеновских лучей. Состав устанавливается спектрометрией обратного рассеяния — Fe_{0,45}W_{0,55}. Электрическое удельное сопротивление аморфного слоя было порядка $\rho \cong 100$ мкОм·см. Для определения высоты барьера в качестве подложки была использована кремниевая пластинка с удельным сопротивлением 1–10 Ом·см. Круглые диоды трёх диаметров ($d = 0,4, 0,9, 2,4$ мм) были изготовлены по технологии ‘lift-off’. В этом случае контакт образовывался плёнкой FeW толщиной 3000 Å. Высота барьера определялась по ВАХ и методу Норди: $\Phi_{en} = 0,61$ эВ для α -(Fe–W)–*n*-Si ДШ; $\Phi_{ep} = 0,51$ эВ для α -(Fe–W)–*p*-Si ДШ. Коэффициент неидеальности $n = 1,08$. Удельное контактное сопротивление α -(Fe–W)–*n*-Si ДШ

$\rho_c = 0,1$ мкОм·см и α -(Fe–W)–*p*-Si ДШ $\rho_c = 2,8$ мкОм·см. Изучалась также термостабильность образцов. Получено, что удельное контактное сопротивление остаётся постоянным после термоотжига до 500°C в течение 30 минут. Высота барьера увеличивалась от 0,61 до 0,65 эВ для α -(Fe–W)–*n*-Si ДШ, отожжённых при 300°C в течение 30 минут. После отжига при 400°C в течение 30 минут коэффициент неидеальности и обратный ток росли. Предполагается, что деградация происходит за счёт металлургического взаимодействия между аморфными слоями (Fe–W) и Si, т.е. при температурах выше 650°C начинают формироваться силициды, а также возможно диффузия железа.

Параметры изученных контактных структур в различных технологических условиях представлены в табл. 2. [18].

В работе [19] разработана технология получения тонких металлических аморфных плёнок, и изучены физико-химические и структурные свойства при различных температурных условиях. В частности исследовано влияние высокотемпературного отжига на структуры Au–аморфный сплав–Si или GaAs. В качестве аморфного сплава использовали сплавы на основе Ni_{0,47}Nb_{0,53}, Ir_{0,58}Ta_{0,42}.

Аморфные сплавы получены методом катодного распыления в триодной установке. Плёнка осаждалась со скоростью 10 нм/мин до толщины слоя 500 нм. Использовались подложки из стекла, меди, кремния и арсенида галлия, температура подложек не поднималась выше 300 К в течение осаждения. Кристаллическая природа осадка была оценена с использованием стандартной техники угловой дифракции рентгеновских лучей. Структуры на основе аморфного сплава NiNb были нестабильны при высоких температурах. При

ТАБЛИЦА 2. Экспериментальные значения удельного сопротивления ρ_c и высоты барьера Φ_{en} для Fe–W контактов на Si.

Термообработка	Удельное контактное сопротивление, мкОм·см		Φ_{en} , эВ		
	α -(Fe–W) на <i>n</i> ⁺ -Si $N_D = 10^{20}$ ат/см ³	α -(Fe–W) на <i>p</i> ⁺ -Si $N_A = 10^{20}$ ат/см ³	α -(Fe–W)– <i>n</i> -Si	Fe– <i>n</i> -Si	W– <i>n</i> -Si
Свежеизготовленные диоды	0,10 ± 0,05	1,8 ± 0,8	0,61 ± 0,01	0,65	0,67
Отжиг при 400°C, 30 мин	0,20 ± 0,10	1,1 ± 0,3			
Отжиг при 500°C, 30 мин	0,10 ± 0,05	1,1 ± 0,3			

нагреве больше 400°C наблюдалась сильная диффузия Au сквозь аморфный слой толщиной 500 нм, встречная диффузия атомов полупроводника, химическое взаимодействие Ni с подложкой.

Для создания структур, способных работать при температурах выше 500°C, был выбран сплав $\text{Ir}_{0,58}\text{Ta}_{0,42}$. После отжига при температуре 700°C в течение 24 часов практически не наблюдается диффузия Au сквозь аморфный слой толщиной 200 нм. Есть только незначительная встречная диффузия атомов подложки. Полученные аморфные плёнки были применены для изготовления ДШ [18]. Исследованы четыре системы, сконструированные с использованием аморфных плёнок NiNb и TaIr на кремнии и арсениде галлия. Высота барьера была определена из прямой ветви ВАХ. Температурные зависимости снимались в диапазоне температур 30–150°C.

Контакты $\alpha\text{-(Ni-Nb)-}n\text{-}n^+\text{-Si}$ были подвержены отжигу при температурах 350 и 400°C в течение 16 часов. При низких температурах высота барьера изменялась от 0,51 до 0,54 эВ, что является незначительным. Коэффициент неидеальности почти не изменялся. После отжига при высоких температурах высота барьера почти исчезла ($\cong 0,11$ эВ) и коэффициент неидеальности увеличился от 1,03 до 1,86.

Удовлетворительной стабильностью обладал контакт $\alpha\text{-(Ta-Ir)-}n\text{-}n^+\text{-Si}$ при отжиге 350°C за 40 часов, но постепенное отклонение наблюдалось после 77 часового отжига при 400°C. Это сочетание является наиболее термоустойчивым. В течение различных условий отжига коэффициент неидеальности диодов оставался равным своему первоначальному значению 1,16, включая, в том числе отжиг при 400°C. После 17 часового отжига при 450°C диоды деградировали, коэффициент неидеальности равен 1,22 и после 32 часового отжига равен 1,40.

В случае контакта $\alpha\text{-(Ni-Nb)-}n\text{-}n^+\text{-GaAs}$ высота барьера свежизготовленных контактов была 0,72 эВ. Свежизготовленные $\alpha\text{-(Ta-Ir)-}n\text{-}n^+\text{-GaAs}$ диоды с высотой барьера 0,67 эВ подвергались различным терминальным циклам, дающим высоту барьера 0,73 эВ после часового отжига при 350°C, 0,74 эВ после 17 часового при 350°C и 0,68 эВ после 2 часового при 500°C.

Все эффекты термической деградации в этих системах, автором объяснены диффузией и химическими реакциями на ГР КМП.

В работе [24] изучались полевые транзисторы с затвором Шоттки. Барьер Шоттки образовывался между аморфным сплавом Si-Ge-B и GaAs. Плёнка $\alpha\text{-(Si-Ge-B)}$ осаждалась на n -слой термическим распадом смеси силан-герман-диборан под низким давлением в печи при 450°C.

Обнаружено, что высота барьера $\alpha\text{-(Si-Ge-B)-}n\text{-GaAs}$ диодов заметно больше по сравнению с высотой барьера эталонного Al- n -GaAs диода. Отклонение коэффициента неидеальности от единицы

незначительно. Контакты были оценены как хорошие диоды Шоттки. Было обнаружено, что с ростом содержания бора высота барьера росла с 0,91 до 0,99 эВ.

Таким образом, из вышеизложенного можно заключить, что диодные структуры, изготовленные на основе контактов Si и GaAs с аморфными металлическими материалами, обладают достаточно высоким качеством и надёжностью. Всё это даёт нам основание полагать, что применение аморфных металлических плёнок позволяет изготовить надёжные, качественные и термостабильные активные и пассивные элементы микросхем, поскольку аморфные плёнки химически неактивны, диффузионные процессы протекают медленно. В этом контексте нам представляется актуальным изготовление и сравнительное изучение электрофизических свойств контактов кремния с аморфными и поликристаллическими материалами. В качестве полупроводника использование кремния связано с тем, что он монополярно используется в производстве интегральных схем. В качестве металлов использованы Al, Ni, Ti, Au, Cu и другие аморфные сплавы, изготовленные на их основе, поскольку и эти металлы также широко применяются в микроэлектронике.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [6, 7, 30, 34] исследовались изготовления ДШ в качестве полупроводника, использована кремниевая пластинка *n*-типа с ориентацией (111) и удельным сопротивлением *n*-слоя 0,7 Ом·см. В качестве металла использовали сплав Ni_xTi_{100-x} (где $x = 0, 10, 25, 35, 58, 87, 100$). Плёнки сплава Ni_xTi_{100-x} получены методом электронно-лучевого испарения из двух источников. Структура сплава плёнки контролировалась методом рентгенографического анализа на промышленной установке ДРОН-2. Рентгенограмма приведена на рис. 1. Как видно из рисунка, плёнка сплава $Ni_{35}Ti_{65}$ имеет аморфную структуру, а остальные плёнки — поликристаллическую. Такой вывод сделан на основании того, что у кристаллов чётко выражена серия максимумов и минимумов, что говорит не только о правильном расположении ближайших атомов, но и о существовании дальнего порядка, т.е. в кристаллах можно провести координаты, по которым взаимное расположение атомов на одном и том же расстоянии во много раз превышает величину элементарной ячейки. В аморфной плёнке $Ni_{35}Ti_{65}$, также как и в кристаллах, первый максимум полностью разрешён, т.е. первый минимум касается оси абсцисс. Это значит, что на определённом расстоянии плотность рассеянных электронов практически равна нулю. Максимумы и минимумы выражаются благодаря наличию разных межатомных расстояний, стремясь в пределе к плавной кривой. В

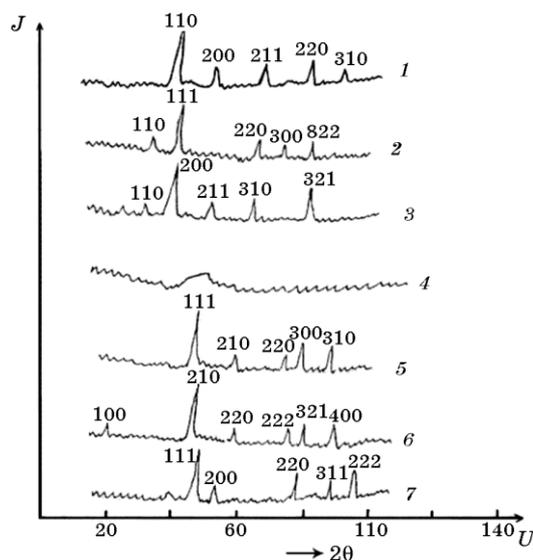


Рис. 1. Рентгенограммы плёнок металла Ni_xTi_{100-x} (где $x = 0$ (1), 10 (2), 25 (3), 35 (4), 58 (5), 87 (6), 100 (7)).

аморфной $Ni_{35}Ti_{65}$ плёнке соблюдается только ближний порядок в пределах каждой элементарной ячейки, построенной так же, как и в кристалле. За пределами ячейки порядок нарушается. Это происходит потому, что каждая следующая ячейка несколько повернута относительно предыдущей, причём направление поворотов часто статистическое. В связи с этим интерес представляет исследование деградационных (избыточные токи) свойств под действием термоотжига. Аналогичные рентгенограммы получены также и для других сплавов. В исследовании деградации ВАХ ДШ заключается в том, что она в нормальных условиях встречается нечасто. Поэтому для подробного изучения указанных вопросов исследованы ВАХ ДШ, деградированного искусственно путём локального нарушения границы раздела [2, 7, 12, 16, 25–27]. Структура плёнки сплава до и после отжига контролировалась с помощью рентгенографического анализа.

В результате рентгенофазового анализа системы Ni–Ti установлено, что в зависимости от количества атомов Ni до получения состава $Ni_{35}Ti_{65}$ периоды кристаллической решётки меняются, не подчиняясь закону Вегарда.

Из литературы [8] известно, что Ti имеет объёмноцентрированную решётку J с периодом элементарной ячейки $a = 3,33 \text{ \AA}$, Ni имеет гранецентрированную решётку F с периодом $a = 3,52 \text{ \AA}$. Также есть сведения о существовании гексагональных модификаций этих компонентов.

ТАБЛИЦА 3. Межглюкозные расстояния $d(\text{Å})$, индексы (hkl), периоды (a) и типы решётки на рентгенограммах сплавов $\text{Ni}_x\text{Tl}_{1-100-x}$

№	1		2		3		4		5		6		7	
	$d, \text{Å}$	hkl	$d, \text{Å}$	hkl	$d, \text{Å}$	hkl	$d, \text{Å}$	hkl	$d, \text{Å}$	hkl	$d, \text{Å}$	hkl	$d, \text{Å}$	hkl
1	2,356	110	2,797	110	3,083	110	–	–	2,058	111	4,430	100	2,018	111
2	1,690	200	2,254	111	2,311	200	–	–	1,564	210	2,016	210	1,800	200
3	1,364	211	1,408	220	1,824	211	–	–	1,266	220	1,566	220	1,239	220
4	1,175	220	1,275	300	1,435	311	–	–	1,199	300	1,266	222	1,110	311
5	1,054	310	1,163	222	1,175	321	–	–	1,100	310	1,199	321	16,037	222
											1,100	400		
Периоды решётки	3,33 Å	3,92 Å	4,45 Å	–	3,52 Å	4,45 Å	–	–	3,52 Å	4,45 Å	–	–	3,52 Å	–
Типы решётки	J	P	P	–	P	P	–	–	P	P	P	P	P	P

Однако полученные нами дифрактограммы чистых элементов Ni и Ti показали, что рефлексы дифрактограммы индицируются на основе примитивных кубических решёток P (табл. 3); поэтому, приняв за основу кубическую решётку, проиндицировали рентгенограммы, соответствующие различным составам Ni_xTi_{100-x} . Определено, что увеличение количества Ni в области 0, 10, 25, 35 приводит к кристаллизации образца. Однако нет никаких закономерных изменений периодов решётки.

Высота барьера и коэффициент неидеальности вычисляются по известной формуле [10, 12]:

$$I = SA_0 T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{k_B T}\right) \left[\exp\left(\frac{eU}{nk_B T}\right) - 1 \right],$$

где

$$I_{np} = I_0 \exp\left(\frac{eU}{nk_B T}\right). \quad (1)$$

Прологарифмировав выражение (1), получим:

$$\ln I_{np} = \ln I_0 + \frac{eU}{nk_B T}. \quad (2)$$

Из (2) следует, что ВАХ в полулогарифмическом масштабе описывается прямой линией, поэтому ток насыщения определяется путём экстраполяции прямой графика на ось ординат при $U = 0$ В. После нахождения I_0 значение коэффициента неидеальности n определяют по формуле:

$$n = \frac{e}{k_B T} \frac{\Delta U}{\Delta \ln I_0},$$

где S — площадь контакта, A_0 — постоянная Ричардсона, T — температура контакта, ϕ_b — высота потенциального барьера, n — коэффициент неидеальности, U — потенциал смещения, k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона.

Как отмечалось выше, в зависимости от количества атомов Ni до получения состава $Ni_{35}Ti_{65}$ периоды кристаллической решётки линейно меняются. С увеличением количества атомов Ni увеличивается высота барьера и уменьшается коэффициент неидеальности ДШ (рис. 2, а и 2, б). При составе $Ni_{35}Ti_{65}$ полученный образец является аморфным. Из рисунков видно, что этому составу ДШ соответствует наибольшая высота барьера и наименьший коэффициент неидеальности.

С дальнейшим увеличением количества Ni (в области 35, 58, 87,

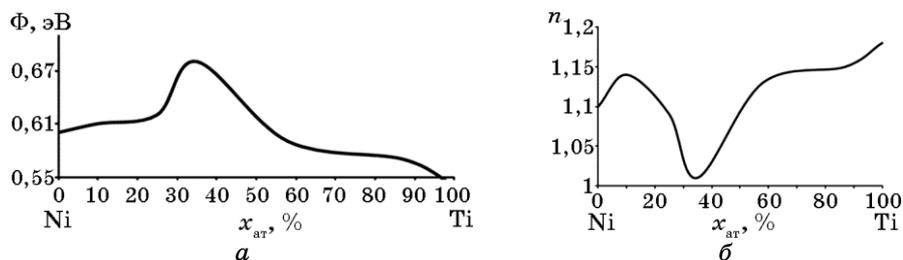


Рис. 2. (а) Зависимость высоты барьера и (б) коэффициента неидеальности от состава.

100) уменьшается высота барьера и увеличивается коэффициент неидеальности ДШ. Это объясняется тем, что система Ni–Ti образует твёрдые растворы. Сравнивая результаты рентгенофазового анализа и величины параметров ДШ можно заключить, что изменение параметров $Ni_xTi_{100-x}-n-Si$ ДШ связаны с изменением состава и структуры плёнки металлов.

На рисунке 3 представлены ВАХ для $\alpha-(NiTi)-n-Si$ ДШ до и после отжига при температуре 673 К. Как видно из графика при малых прямых напряжениях после термоотжига появляется избыточный ток.

Известно, что аморфные плёнки металла при определённых температурах меняют структуру и переходят в поликристаллическое состояние. Следовательно, можно предположить, что появление избыточного тока в ДШ после отжига при температуре 673 К и выше связано с изменением структуры металлической плёнки сплава.

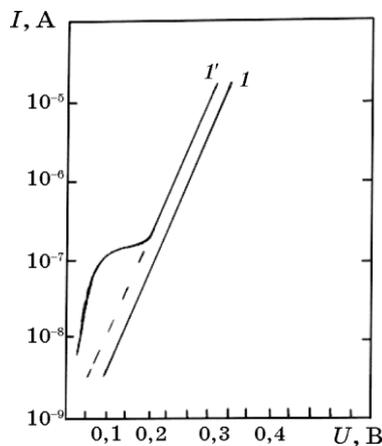


Рис. 3. ВАХ $\alpha-(NiTi)-n-Si$ диодов Шоттки до (1) и после (1') термоотжига при 673 К.

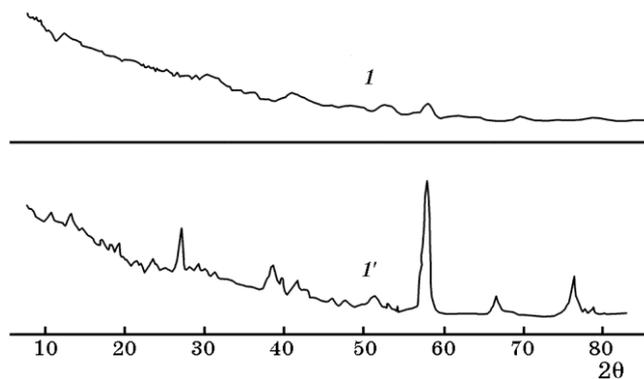


Рис. 4. Рентгеноструктурный анализ аморфных металлических плёнок α -(NiTi); 1 — до, 1' — после термоотжига при 673 К.

Действительно, исследования структуры металлической плёнки $Ni_{35}Ti_{65}$ на установке ДРОН-2 до и после отжига при температуре 673 К показали, что плёнка металла из аморфного или квази-аморфного состояния переходит в поликристаллическое (рис. 4).

Как видно из [32] плёнка сплава $Ni_{35}Ti_{65}$ имеет аморфную структуру до отжига. В аморфной плёнке $Ni_{35}Ti_{65}$ первый максимум полностью разрешён, после отжига при 673 К и выше плёнка металла из аморфного состояния переходит в поликристаллическое. Для количественного определения величины избыточного тока ВАХ $Ni_{35}Ti_{65}-n-Si$ ДШ использовали отношение избыточного тока к нормальному при фиксированном значении напряжения ($V = 0,20$ В):

$$b = \frac{I_{и}}{I_{н}},$$

где $I_{и}$ — избыточный ток, $I_{н}$ — нормальный ток.

На рисунке 5 представлены зависимости b от величины нагрузки

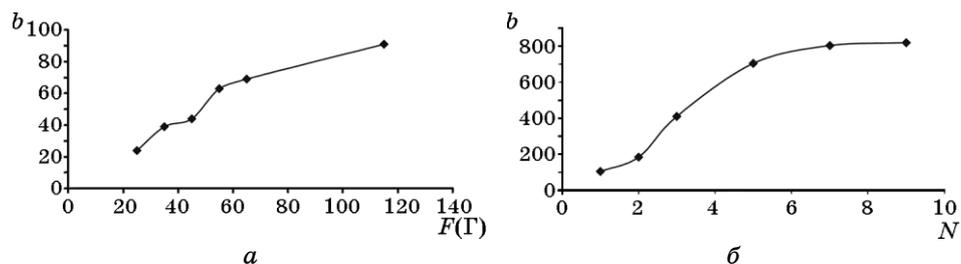


Рис. 5. Зависимость параметра деградации b от величины F [Г] ($N = 1$) и количества нарушений N ($F = 110$ Г) для $Ni_{35}Ti_{65}-n-Si$ ДШ, где $S = 1000$ $\mu\text{км}^2$, $V_{ш} = 0,20$ В.

ТАБЛИЦА 4. Зависимость параметра деградации от процентного содержания компонентов в сплаве $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}$, где $N = 1$, $F = 110$ Г, $S = 1000$ мкм².

Ni_x	$x_{\text{ат}}, \%$						Ti_{100-x}
	0	25	35	58	87	100	
b	187	148	96	155	174	198	

F [Г] и количества нарушений N . Выяснено, что с увеличением F [Г] и N , b линейно увеличивается. После нарушения границы раздела (ГР) ток через диод равен сумме токов, проходящих через нарушенные и ненарушенные участки.

Путём механического нарушения ГР искусственно деградировано семь составов $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}-n\text{-Si}$ ДШ и изучены параметры, описывающие деградационные процессы. Найдена зависимость параметра деградации b от процентного содержания компонентов в сплаве $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}$, где $N = 1$, $F = 110$ Г, $S = 1000$ мкм². Как видно из табл. 4, b имеет минимум при $x = 35$, т.е. для случая контакта с аморфной плёнкой сплава $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{65}$. Из рисунка 2 видно, что $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{65}$ ДШ соответствует наибольшая высота барьера и наименьший коэффициент неидеальности, т.е. ГР однородна. Следовательно, представленные результаты позволяют заключить, что контакт с аморфным сплавом обладает сравнительно однородной ГР [1–3, 7, 12, 30–37]. С увеличением однородности ГР увеличивается высота барьера и уменьшается коэффициент неидеальности [7, 1234]. Рентгеноструктурные анализы полученных плёнок с различным содержанием компонентов, проведённые на промышленной установке ДРОН-2, показали, что $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{65}$ и $\text{Pb}_{52}\text{Sb}_{48}$ имеют аморфную структуру, а остальные плёнки — поликристаллическую [37]. Влияние термоотжига на свойства таких $\alpha\text{-(TiB}_2\text{)}-n\text{-Si}$ ДШ контролировалось методом снятия ВАХ как в прямом направлении, так и в обратном [2, 12].

Получены типичные ВАХ ДШ в нормальном, искусственно деградированном и отожжённом состояниях.

Из полученных результатов видно что, во-первых, основной этап процесса отжига происходит за короткие начальные промежутки времени, во-вторых, отжиг «излечивает» повреждённые диоды. Для количественной характеристики изменения избыточного тока под действием отжига применялась формула:

$$\alpha_T = \frac{I_t - I_n}{I_0 - I_n},$$

где I_n — ток нормального (неповреждённого) диода Шоттки, I_0 — ток диода непосредственно после воздействия идентором ($t = 0$), I_t —

ток повреждённого диода, отожжённого в течение времени t [с], α_T — характеризует относительное изменение избыточного тока под действием термоотжига за время t .

С изменением параметров отжига его значение меняется в интервале $0 \leq \alpha_T \leq 1$. На рисунке 3 представлены ВАХ для α -(PbSb)- n -Si ДШ до и после отжига при температуре 180°C. Как видно из графика при малых прямых напряжениях после термоотжига появляется избыточный ток, так как ВАХ деградирует [7–11, 33].

Известно, что аморфные плёнки металла при определённых температурах меняют структуру и переходят в поликристаллическое состояние [2–9]. Следовательно, можно предположить, что появление избыточного тока в ДШ после отжига при температуре 180°C и выше связано с изменением структуры металлической плёнки сплава. Действительно, исследования структуры металлической плёнки $Pb_{52}Sb_{48}$ на установке ДРОН-2 до и после отжига при температуре 180°C показали, что плёнка металла из аморфного или квазиаморфного состояния переходит в поликристаллическое [32] (рис. 2).

Как видно из [27] работу плёнка сплава $Pb_{52}Sb_{48}$ и $Ni_{35}Ti_{65}$ имеет аморфную структуру до отжига, а после отжига при 180°C и выше плёнка металла из аморфного состояния переходит в поликристаллическое.

Для решения проблемы влияния микроструктуры металлических слоёв на свойства диодов Шоттки при малых прямых напряжениях перспективным является материал либо с аморфной структурой, либо с монокристаллической. Практически изготовление интегральной микросхемы с применением ДШ на монокристаллических слоях является весьма трудной технологической задачей.

В этом отношении более перспективным является металл с аморфной структурой.

На работу [33, 37] показана зависимость высоты барьера от процентного содержания компонентов в сплаве для Ni_xTi_{100-x} - n -Si ДШ и Pb_xSb_{100-x} - n -Si ДШ. Указанные зависимости были получены при комнатной температуре для обоих диодов. Термоотжиг проводился в атмосфере при температурах от 50°C до 600°C в течение 10 минут.

Как видно из работ [33, 37] наибольшие высоты барьеров относятся к контактам с аморфными сплавами $Ni_{35}Ti_{65}$ и $Pb_{52}Sb_{48}$ и наиболее термостабильными по сравнению с диодами, изготовленными на основе плёнок сплава с поликристаллической структурой, являются ДШ, изготовленные с применением аморфного металлического покрытия.

Уменьшение высоты барьера наблюдаются для $Ni_{35}Ti_{65}$ - n -Si ДШ при 550°C и $Pb_{52}Sb_{48}$ - n -Si ДШ при 210°C. Остальные же диоды прерывают свою зависимость при различных температурах отжига и при дальнейшем отжиге не показывают выпрямляющих характе-

ристик.

Следовательно, можно предположить, что изменение высоты барьера ДШ после термоотжига 550°C и 210°C и выше связано с изменением структуры металлических плёнок сплава, исследования структуры металлической плёнки $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{65}$ и $\text{Pb}_{52}\text{Sb}_{48}$ при температуре 550°C и 210°C показали, что плёнка металла из аморфного или квазиаморфного состояния переходит в поликристаллическое. Об этом свидетельствуют и электронно-микроскопические исследования поверхности плёнок.

Сравнивая результаты зависимости параметров ДШ от процентного содержания компонентов и от термоотжига можно заключить, что параметры ДШ связаны с изменением микроструктуры плёнки.

Электрофизические свойства $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}-n\text{-Si}$ (где $x = 4, 19, 35, 74, 96$) ДШ изучены при малых прямых напряжениях [33, 34]. Сплав $\text{Ni}_{35}\text{Ti}_{65}$ имеет аморфную структуру, найдена высота потенциального барьера двумя методами (метод $I-V$, и $I-T$). Полученные результаты показывают, что высота барьера весьма чувствительна к составу металлического сплава. Самая большая высота барьера относится к контактам кремния с аморфными металлическими сплавами.

С изменением температуры и состава плёнки металла происходит структурное изменение металлических сплавов, в связи с этим изменяются и параметры ДШ [1, 2, 12, 27–37].

В работе [34] представлена экспериментальная ВАХ $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}-n\text{-Si}$ ДШ, где параметром прямых является процентное содержание компонентов сплава. Значение высоты барьера определялось двумя методами. Согласно первому способу (метод $I-V$), из экспериментальной ВАХ сперва определялось сопротивление перехода. Таким образом, найдены значения высоты барьера Φ_e для $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}-n\text{-Si}$ ДШ (где $x = 4, 19, 35, 74, 96$). Суть второго способа заключается в том, что как следует зависимости $\ln RT$ от $1/T$ описываются прямой линией, наклон которой определяет высоту потенциального барьера Φ_e (метод $I-T$). Соответствующие результаты показаны в табл. 5.

Как видно из таблицы 5 высот потенциальных барьеров, найденных методами ($I-V$) и ($I-T$), самая большая высота относится к $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}-n\text{-Si}$ ДШ, где сплав имеет аморфную структуру.

ТАБЛИЦА 5. Зависимость высоты потенциального барьера двумя методами (метод $I-V$, и $I-T$) от процентного содержания компонентов в сплаве $\text{Ni}_x\text{Ti}_{100-x}-n\text{-Si}$ диодов Шоттки.

$x, \%$	4	19	35	74	96
$\Phi_e(I-V)$	0,61	0,65	0,69	0,64	0,63
$\Phi_e(I-T)$	0,54	0,58	0,60	0,53	0,51

Полученные результаты для $V < k_B T / e$ позволяют заключить, что по сравнению с поликристаллической плёнкой металла, в случае контакта аморфной плёнки металла с кремнием граница раздела относительно однородна, высоты барьера весьма чувствительны к составу металлического сплава, свойства $Ni_xTi_{100-x}-n-Si$ ДШ зависят от состава и структуры плёнки.

Как отмечалось выше, в зависимости от количества атомов Ni до получения состава $Ni_{35}Ti_{65}$ периоды кристаллической решётки линейно меняются. С увеличением количества атомов Ni увеличивается высота барьера и уменьшается коэффициент неидеальности ДШ (рис. 5, а и 5, б). При составе $Ni_{35}Ti_{65}$ полученный образец является аморфным. Из рисунков видно, что этому составу ДШ соответствует наибольшая высота барьера и наименьший коэффициент неидеальности.

С дальнейшим увеличением количества Ni (в области 35, 58, 87, 100) уменьшается высота барьера и увеличивается коэффициент неидеальности ДШ. Это объясняется тем, что система Ni–Ti образует твёрдые растворы.

Сравнивая результаты рентгенофазового анализа и величины параметров ДШ можно заключить, что изменение параметров ДШ связано с изменением состава и структуры плёнки металла [1–4, 6, 7, 12, 27–37].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. K. Wickenden et al., *Solid-State Electron.*, **27**: 515 (1984).
2. Ш. Г. Аскеров, Н. С. Болтовец, И. Г. Пашаев, Ш. С. Асланов, *Электронная техника. Сер. 10. Микроэлектронные устройства*, **2(68)**: 39 (1988).
3. M. J. Cole et al., *Electron. Lett.*, **19**: 474 (1983).
4. R. T. Tung, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2**, No. 3: 465 (1984).
5. И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, *Укр. физ. ж.*, **160**, № 9: 75 (1990).
6. Ш. Г. Аскеров, И. Г. Пашаев, *Международная конференция 'Fizika-2005'* (Азербайджан: 2005), т. **49**, с. 193.
7. Sh. C. Askerov and I. G. Pashaev, *2nd Int. Conference* (Tabriz, Iran: 2004), p. 367.
8. А. Гинье, *Рентгенография кристаллов: Теория и практика* (Москва: Гос. изд. физ.-мат. лит.: 1961).
9. К. Судзуки, К. Хасимото, Х. Фудзимори, *Аморфные металлы* (Москва: Металлургия: 1987).
10. А. И. Иващенко, Б. Е. Саморуков, А. Соломанов, *Физ. техн. полупровод.*, **4**: 770 (1979).
11. И. В. Золотухин, *Соросовский образовательный журнал*, **4**: 74 (1997).
12. Ш. Г. Аскеров, *Влияние степени неоднородности границы раздела на электрофизические свойства структур металл-вакуум и металл-полупроводник* (Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. н.) (Баку: 1992).
13. В. К. Комар и др., *Физ. техн. полупровод.*, **6**: 711 (2007).

14. Н. А. Пенин, *Физ. техн. полупровод.*, **5**: 562 (2000).
15. *Тонкие плёнки. Взаимная диффузия и реакции* (Ред. Дж. Поут, К. Ту, Дж. Мейер) (Москва: Мир: 1982).
16. И. В. Золотухин, Н. Ю. Соколов, *Электронная техника. Микроэлектроника*, **1**: 23 (1989).
17. К. Т. Y. Kung et al., *J. Appl. Phys. Lett.*, **55**: 3882 (1984).
18. М. Finetti, E. T. S. Pan, I. Suni, and M. A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, No. 11: 987 (1983).
19. G. Tod, P. G. Naris, I. H. Scoby, and M. Q. Kelly, *Solid-State Electron.*, **27**, No. 6: 507 (1984).
20. V. Šmid, S. Kozár, J. J. Mares et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **90**, No. 1–3: 347 (1987).
21. S. Takatani, N. Natsuoka, J. Shigeta, and N. Hashimoto, *J. Appl. Phys.*, **61**, No. 1: 220 (1987).
22. J. D. Wiley, J. H. Perepezko, J. E. Nordman, and K.-J. Guo, *IEEE Trans. Ind. Electron.*, **29**, No. 2: 154 (1982).
23. W. Novak, R. Keukelaer, and W. Weng, *J. Vac. Sci. Technol.*, **3**, No. 6: 2242 (1985).
24. М. Suzuki et al., *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**: L709 (1983).
25. П. Н. Крылов, *Физика*, **4**: 125 (2006).
26. П. Н. Крылов, *Физ. техн. полупровод.*, **3**: 306 (2000).
27. А. А. Гурбанов, *Деградация свойств диодных структур с барьером Шоттки на основе кремния* (Дис. ... канд. физ.-мат. н.) (Баку: 1998).
28. И. Г. Пашаев, *Вестник Бакинского Университета*, **1**: 68 (1999).
29. И. Г. Пашаев, *Вестник Бакинского Университета*, **3**: 94 (1999).
30. Ш. Г. Аскеров, И. Г. Пашаев, Р. Ф. Мехтиев, *Вестник Бакинского Университета*, **1**: 79 (2006).
31. Ш. Г. Аскеров, Р. Ф. Мехтиев, И. Г. Пашаев, *Вестник Бакинского Университета*, **3**: 162 (2006).
32. Ш. Г. Аскеров, И. Г. Пашаев, Р. Ф. Мехтиев, *Вестник Бакинского Университета*, **2**: 135 (2007).
33. Ш. Г. Аскеров, Р. Ф. Мехтиев, И. Г. Пашаев, *Вестник Бакинского Университета*, **3**: 141 (2008).
34. I. G. Pashaev, *Int. J. Techn. Phys. Probl. Eng.*, **41**, No. 10: 41 (2012).
35. Ш. Г. Аскеров, Ш. С. Асланов, И. Г. Пашаев, *Электронная техника. Сер. 10. Микроэлектронные устройства*, **6**, № 78: 46 (1989).
36. Ш. Г. Аскеров, Ш. С. Асланов, И. Г. Пашаев, *Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Физика и применение контакта металл–полупроводник»* (Киев: 1987), с. 16.
37. И. Г. Пашаев, *Баку АН. Физика*, **3**, № 4: 64 (1997).