

# Моделирование взаимодействия никеля с карбидом кремния при формировании омических контактов

© О.В. Александров<sup>¶</sup>, В.В. Козловский<sup>\*¶¶</sup>

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 6 ноября 2008 г. Принята к печати 17 ноября 2008 г.)

Впервые разработана количественная модель взаимодействия силицидообразующего металла Ni с монокристаллическим SiC на основе взаимной диффузии компонентов и объемной реакции образования силицидов. Модель позволяет удовлетворительно описать основные свойства перераспределения компонентов при термическом отжиге, а также при облучении системы Ni–SiC протонами при повышенных температурах, а именно: наличие протяженной реакционной зоны, превышение концентрации углерода над концентрацией кремния на границе с подложкой SiC, накопление углерода вблизи поверхности. Показано, что стимулирование взаимодействия металла Ni с SiC протонным облучением при повышенной температурой происходит вследствие увеличения коэффициента диффузии металла и возрастания констант скоростей твердофазных реакций образования силицидов. Ускорение диффузии металла связывается с генерацией простейших радиационных дефектов — межузельных атомов и вакансий, а возрастание констант скоростей твердофазных реакций — с генерацией вакансий, являющихся поставщиками свободного объема.

PACS: 61.80.Jh, 68.35.Dv, 68.35.Fx, 68.55.Jk, 68.55.Nq, 73.40.Cg

## 1. Введение

Интерес к процессам взаимодействия металла с полупроводником на межфазной границе определяется в значительной степени необходимостью формирования в современных полупроводниковых приборах как выпрямляющих, так и омических контактов. Особые трудности наблюдаются при создании омических контактов к широкозонным полупроводникам, в частности к карбиду кремния (см. обзоры [1,2]). При формировании контактов к SiC определяющую роль играют химические реакции взаимодействия атомов металла либо с атомами кремния (образования силицидов с металлами Ni, Pd, Pt, Co), либо с атомами углерода (образование карбидов с металлами Ti, Ta, Cr, Zr). Мы рассмотрим случай формирования омического контакта к *n*-SiC с помощью наиболее широко используемого силицидообразующего металла — никеля. Контакт Ni–SiC становится омическим (невыпрямляющим) при температурах отжига выше 900°C [1,2]. При этих температурах пленка Ni взаимодействует с SiC с образованием силицидов никеля: Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub>, Ni<sub>2</sub>Si, NiSi и NiSi<sub>2</sub>, из которых преобладает обогащенный металлом силицид Ni<sub>2</sub>Si [3–6]. В реакции происходит восстановление углерода, который обнаруживается в состоянии элементарного графита, распределенного либо равномерно по толщине силицида [1,4,5,7,8], либо скапливающегося на внутренней границе раздела силицида с подложкой SiC [9,10], а также вблизи поверхности силицида [2,6,11–13] в виде слоя [6,10,12,13] или нанометровых кластеров [1,7,11].

Процессы фазообразования в системе Ni–SiC в значительной мере определяют электрические и структурные характеристики контакта. Формирование омического контакта поначалу связывалось с образованием силицида Ni<sub>2</sub>Si [1,2]. Однако было показано, что фаза Ni<sub>2</sub>Si наряду с более обогащенной металлом фазой Ni<sub>31</sub>Si<sub>12</sub> образуется уже при температурах  $T = 500–600^\circ\text{C}$  [3,4,6–8], когда контакт Ni–*n*-SiC имеет выпрямляющую характеристику диода Шоттки [1,7]. В работах [12,13] формирование омического контакта Ni–SiC связывалось с обратной диффузией углерода, освобождающегося при диссоциации SiC. Полагалось, что при этом образуются углеродные вакансии, имеющие донорный уровень в SiC и поэтому уменьшающие высоту барьера Шоттки. В пользу этого предположения, казалось бы, свидетельствуют результаты опытов [10] по селективному травливанию пленки Ni<sub>2</sub>Si, а также слоя графита из омического контакта, сформированного при высокотемпературном ( $T = 1040^\circ\text{C}$ ) отжиге структур Ni–SiC. В обоих случаях омичность контакта сохранялась, из чего авторами [10] был сделан вывод об изменении электрофизических свойств приконтактного слоя SiC, вероятно, вследствие образования углеродных вакансий. Однако в работах [7,14] после отжига контакта Ni–SiC при температуре  $T = 950^\circ\text{C}$  методом емкостной спектроскопии не было обнаружено уровня, связанного с углеродными вакансиями.

Известно, что топохимические реакции начинаются в области протяженных дефектов кристаллической решетки (дислокаций, границ зерен и т.п.), где потери энергии на деформацию связей минимальны и существует некоторый свободный объем, облегчающий переориентацию реагирующих частиц. Поэтому такие реакции

<sup>¶</sup> E-mail: Aleksandr\_ov@mail.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: Kozlovski@tuexp.stu.neva.ru

весьма чувствительны ко всем нарушениям структуры, облегчающим образование зародышей новой фазы, в том числе связанным с радиационными воздействиями, увеличивающими концентрацию дефектов. Облучение контакта Ni–SiC ионами Ar [15], а также облучение протонами [16,17] позволяют понизить температуру формирования омических контактов до 600–800°C. Эффект связывался с увеличением коэффициента диффузии атомов никеля [15] или кремния [17] вследствие увеличения концентрации собственных точечных дефектов, образующихся при облучении или последующем отжиге. Отметим, что облучение протонами при повышенных температурах стимулирует образование силицидных фаз моно- и дисилицида никеля (NiSi и NiSi<sub>2</sub>), более обогащенных кремнием, чем преобладающая при обычном термическом отжиге фаза Ni<sub>2</sub>Si [17].

Как при термическом отжиге, так и при облучении протонами распределение компонентов взаимодействия Ni с SiC имеет ряд особенностей. Во-первых, распределение компонентов по глубине не ограничивается только границей фаз, а имеет довольно протяженный характер [9,11,13,16,17], что свидетельствует об объемном характере протекающих реакций. Во-вторых, наблюдается накопление углерода как вблизи поверхности образца [2,6,11–13,16,17], так и вблизи границы с подложкой SiC [9,10,16,17].

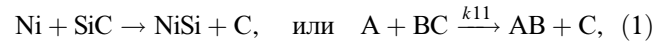
Простейшая модель взаимодействия металла с полупроводником заключается во взаимной диффузии металла в полупроводник и компонентов полупроводника в металл. Различие в коэффициентах диффузии мигрирующих навстречу атомов приводит к появлению эффекта Киркендалла [18]. Взаимная диффузия и перемещение межфазной границы в диффузионной паре, образующей непрерывный твердый раствор, описываются теорией Даркена [19], однако вопрос о применимости теории Даркена к многокомпонентным системам с образованием новых фаз остается открытым.

Цель настоящей работы заключается в разработке количественной модели взаимодействия Ni с монокристаллическим SiC на основе взаимной диффузии компонентов и объемных реакций образования силицидов.

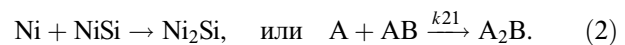
## 2. Описание модели

В предлагаемой модели полагается, что в паре Ni–SiC металл взаимодействует только с кремнием, образуя силициды. Это химическое взаимодействие является основной причиной, разрушающей прочную решетку карбида кремния. В отличие от контакта Ni с Si, когда образующиеся силициды сосредоточены только на границе раздела фаз [20], компоненты взаимодействия Ni с SiC распределены внутри довольно протяженной зоны, толщиной порядка начальной толщины металлической пленки [9,11,13,16,17]. Большая протяженность этой реакционной зоны свидетельствует об относительно низкой скорости твердофазной реакции по сравнению со

скоростью диффузии подвижных компонентов, что обусловлено, по-видимому, весьма прочными химическими связями Si–C в карбиде кремния. Образование силицидов происходит в этом случае не путем эпитаксиального роста на границе раздела фаз, а по так называемому межзельному механизму [20,21], когда быстро диффундирующие межзельные атомы металла способствуют ослаблению и разрыву соседних ковалентных связей полупроводника, в нашем случае Si–C, и замене их на связи кремний–металл. При этом происходит восстановление углерода в элементарной форме, который с металлом не взаимодействует. Реакция образования моносилицида металла на примере Ni имеет вид



где A — никель, B — кремний, C — углерод. При относительно невысоких температурах отжига ( $T = 600\text{--}950^\circ\text{C}$ ) образуется силицид, обогащенный металлом, — Ni<sub>2</sub>Si [3–5,7,8]:



При более высоких температурах ( $T = 950\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) [5,11], а также при протонном облучении [17] наряду с моносилицидом образуется дисилицид никеля с освобождением углерода по реакции



Здесь  $k_{11}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{12}$  — константы скорости реакций (1), (2) и (3) соответственно. Все эти реакции происходят в объеме SiC в результате диффузионного проникновения в него Ni. Подвижными компонентами в реакциях (1)–(3) являются атомы металла и, возможно, освобожденного C. При соотношении коэффициентов диффузии металла ( $D_A$ ) и углерода ( $D_C$ )  $D_A \gg D_C$  имеем перемещение межфазной границы к поверхности вследствие эффекта Киркендалла [18]. В бинарной системе с неограниченной растворимостью взаимная диффузия или диффузионное перемешивание компонентов, согласно теории Даркена [19], описывается с помощью эффективного коэффициента гетеродиффузии. Полагаем, что в системе металл–SiC диффузионное перемешивание Ni, Si (в составе SiC) и восстановленного C также может быть описано с помощью эффективного коэффициента гетеродиффузии ( $D^*$ ). Образование новых фаз силицидов учитываем с помощью кинетических (реакционных) членов в соответствующих уравнениях диффузии. Диффузионно-реакционные уравнения для компонентов реакций (1)–(4) в системе металл–SiC имеют вид

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) - k_{11} C_A C_{\text{BC}} - k_{21} C_A C_{\text{AB}}, \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{\text{BC}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_{\text{BC}}}{\partial x} \right) - k_{11} C_A C_{\text{BC}} - k_{12} C_{\text{AB}} C_{\text{BC}}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D^* \frac{\partial C_C}{\partial x} \right) + k_{11} C_A C_{BC} + k_{12} C_{BC} C_{AB}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_{AB}}{\partial t} = k_{11} C_A C_{BC} - k_{21} C_A C_{AB}, \quad (7)$$

$$\frac{\partial C_{ABB}}{\partial t} = k_{12} C_{BC} C_{AB}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_{AAB}}{\partial t} = k_{21} C_A C_{AB}, \quad (9)$$

где  $t$  — время,  $x$  — глубина,  $C_A$ ,  $C_{BC}$ ,  $C_{AB}$ ,  $C_{ABB}$ ,  $C_{AAB}$  и  $C_C$  — концентрация металла (Ni), кремния в составе SiC, силицида металла (NiSi), дисилицида металла (NiSi<sub>2</sub>), обогащенного металлом силицида (Ni<sub>2</sub>Si) и свободного углерода соответственно. Эффективный коэффициент гетеродиффузии имеет в нашем случае вид

$$D^* = \frac{D_A(C_{BC} + C_C + C_{AB} + C_{ABB} + C_{AAB}) + D_C C_A}{C_\Sigma} \quad (10)$$

Здесь  $C_\Sigma$  — суммарная концентрация всех компонентов,  $C_\Sigma = C_A + C_{BC} + C_C + C_{AB} + C_{ABB} + C_{AAB}$ . В работах [22,23] показано, что доминирующим подвижным компонентом является Ni, а освобождающийся при взаимодействии Ni с SiC углерод практически неподвижен. Поэтому принимаем  $D_C = 0$  в уравнении (10). Коэффициент диффузии металла в разных фазах различен; полагаем, что он линейно зависит от состава:

$$D_A = \frac{D_{AA} C_A + D_{AB} C_{AB} + D_{ABB} C_{ABB} + D_{AAB} C_{AAB} + D_{BC} C_{BC}}{C_A + C_{AB} + C_{ABB} + C_{AAB} + C_{BC}}, \quad (11)$$

где  $D_{AA}$ ,  $D_{AB}$ ,  $D_{ABB}$ ,  $D_{AAB}$  и  $D_{BC}$  — парциальные коэффициенты диффузии металла в фазах металла, моносилицида, дисилицида, обогащенного металлом силицида и SiC соответственно. Отсутствие диффузионных членов в уравнениях (7)–(9) обусловлено тем, что в установившемся режиме пластическое течение материала силицидов к внешней поверхности вследствие потока атомов никеля (эффект Киркендалла) компенсируется ростом силицидных фаз в противоположном направлении.

Начальными условиями для уравнений (4)–(9) являются:

$$C_A(x, 0) = N_{SA} \quad \text{при} \quad 0 \leq x \leq h, \quad (12)$$

$$C_B(x, 0) = N_{SB} \quad \text{при} \quad h \leq x \leq L, \quad (13)$$

$$C_{AB}(x, 0) = C_{ABB}(x, 0) = C_{AAB}(x, 0) = C_C(x, 0) = 0 \quad \text{при всех} \quad 0 \leq x \leq L, \quad (14)$$

где  $h$  — толщина пленки металла,  $L$  — толщина подложки SiC (глубина области решения),  $N_{SA}$  — собственная концентрация атомов металла ( $N_{SA} = 9 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для Ni),  $N_{SB}$  — собственная концентрация атомов кремния

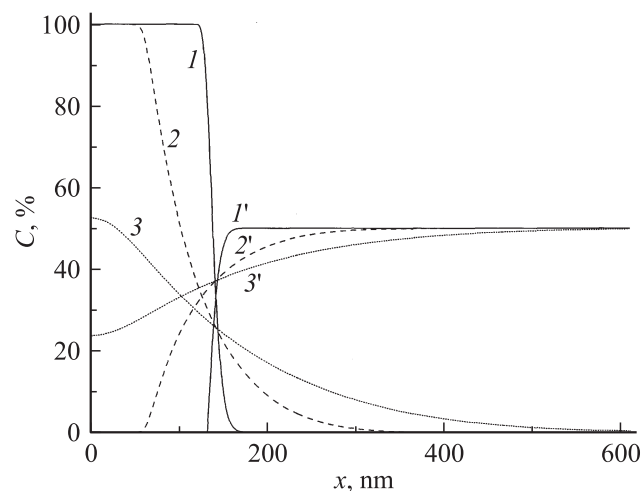
в подложке ( $N_{SB} = 4.8 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  для SiC). Граничные условия соответствуют отражающим границам:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{\partial C_{BC}}{\partial x} = \frac{\partial C_C}{\partial x} = 0 \quad \text{при} \quad x = 0 \quad \text{и} \quad x = L. \quad (15)$$

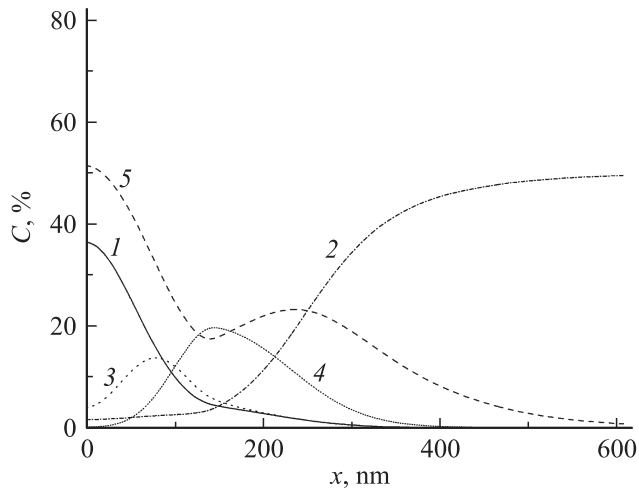
Система уравнений (4)–(9) с концентрационно-зависимым эффективным коэффициентом гетеродиффузии (10), (11), начальными условиями (12)–(14) и граничными условиями (15) решалась численно с использованием неявной разностной схемы для уравнений (4)–(6) и метода Эйлера для уравнений (7)–(9). Параметрами модели являлись: коэффициент диффузии металла и константы скоростей реакций.

### 3. Результаты расчета и сравнение с экспериментом

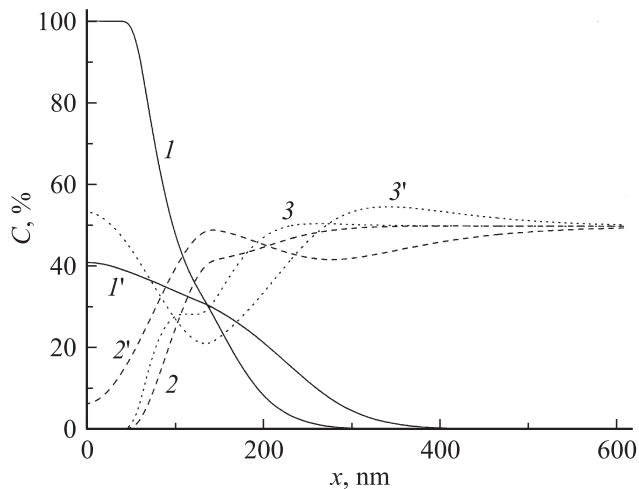
В диффузионной паре металл–подложка при подвижных атомах металла происходит диффузия металла из нанесенной пленки в подложку SiC. В результате встречного потока вакансий и их последующей гибели на стоках происходит диффузионное перемешивание двух материалов, как это показано на рис. 1 при отсутствии образования силицидов ( $k_{11} = k_{21} - k_{12} = 0$ ). Граница раздела фаз или плоскость равных относительных концентраций металла и кремния (плоскость Киркендалла) при этом перемещается к поверхности в соответствии с эффектом Киркендалла [18]. Перераспределение металла (кривые 1–3) и материала подложки — кремния в составе SiC (кривые 1'–3'), в соответствии с теорией Даркена [19], описывается уравнениями (4) и (5) с одним и тем же эффективным коэффициентом гетеродиффузии  $D^*$  (10). Распределения концентраций металла и кремния становятся примерно симметричными друг другу относительно плоскости Киркендалла (см. рис. 1)



**Рис. 1.** Распределение по глубине относительных концентраций  $C$  металла (1–3) и кремния (в составе SiC) (1'–3') при  $k_{11} = k_{21} = k_{12} = 0$ . Расчет при  $D_A = 6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ . Время отжига, мин: 1, 1' — 0.1; 2, 2' — 10; 3, 3' — 60.



**Рис. 2.** Распределение по глубине относительных концентраций  $C$  компонент при  $k_{11} = k_{12} \neq 0$ : 1 — Ni, 2 — Si (в составе SiC), 3 — NiSi, 4 — NiSi<sub>2</sub>, 5 — C. Расчет при  $D_A = 6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с,  $k_{11} = k_{12} = 6 \cdot 10^{-26}$  см<sup>3</sup>/с. Время отжига 60 мин.



**Рис. 3.** Влияние времени на распределение по глубине относительных суммарных концентраций  $C$  металла (1, 1'), кремния (2, 2') и свободного углерода (3, 3'). Расчет при  $D_A = 6 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с,  $k_{11} = k_{12} = 6 \cdot 10^{-26}$  см<sup>3</sup>/с. Время отжига, мин: (1–3) — 10, (1'–3') — 60.

при том, что кремний остается связанным в составе SiC и сам не диффундирует.

При образовании фаз силицидов (например, моносилицида NiSi и дисилицида NiSi<sub>2</sub> при  $k_{11} = k_{12} \neq 0$ ,  $k_{21} = 0$ ) между слоем металла и подложкой формируется переходная область — реакционная зона (рис. 2), в которой сосуществуют исходные фазы металла (кривая 1) и подложки SiC (кривая 2) с новыми фазами — продуктами реакций (1) и (3) NiSi (кривая 3) и NiSi<sub>2</sub> (кривая 4). При образовании силицида освобождается элементарный углерод (кривая 5), который накапливается в передней части реакционной зоны, прилегающей

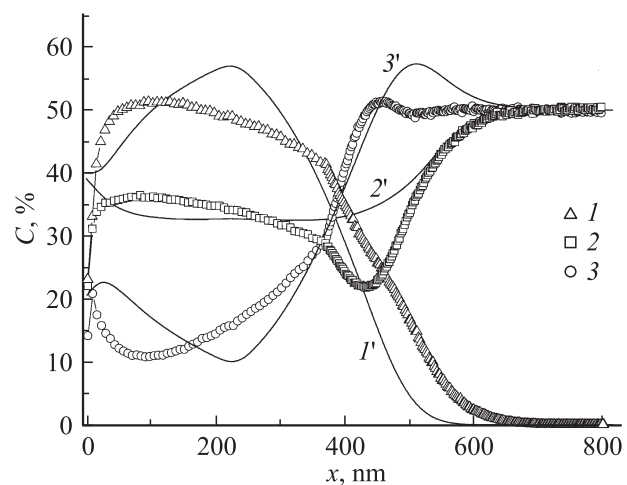
к подложке SiC, а также оттесняется растущей фазой силицида к поверхности и задней части реакционной зоны.

С увеличением времени (рис. 3) интегральная концентрация металла в нанесенном слое уменьшается, а концентрация силицида растет, что приводит к изменению профилей суммарной концентрации металла ( $C_{AS} = C_A + C_{AB} + C_{ABV}$ , кривые 1, 1'), кремния ( $C_{BS} = C_{BC} + C_{AB} + 2C_{ABV}$ , кривые 2, 2') и углерода ( $C_{CS} = C_C + C_{BC}$ , кривые 3, 3'). Реакционная зона становится более протяженной, перемещаясь одновременно и в глубину подложки, и к поверхности. Аналогичное действие оказывает увеличение коэффициента диффузии металла  $D_A$ .

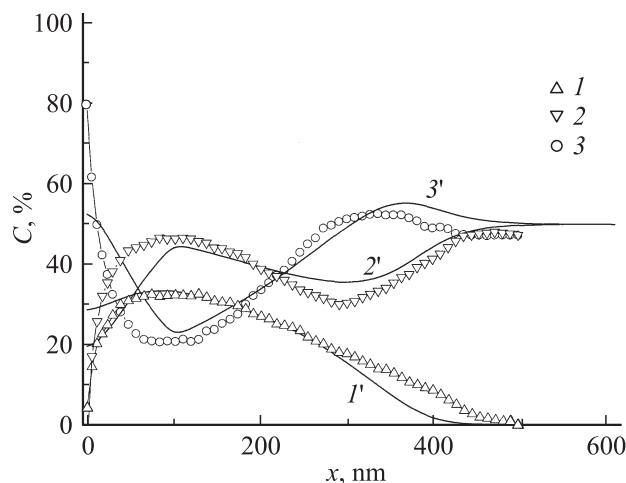
Увеличение константы скорости реакции силицидообразования приводит ко все большему накоплению свободного углерода в передней части реакционной зоны, прилегающей к подложке SiC, и ко все большему отклонению отношения суммарных концентраций углерода и кремния  $C_{CS}/C_{BS}$  от 1 в этой области.

Численные решения модели сравнивались с экспериментальными распределениями относительных суммарных концентраций никеля, кремния и углерода, определенными методами вторично-ионной масс-спектропии (ВИМС) и оже-электронной спектроскопии с ионным травлением при различных температурах отжига системы Ni–SiC, а также в условиях протонного облучения.

В методе ВИМС для выравнивания ионных выходов из металла и SiC использовалось травление положительными ионами Cs<sup>+</sup>, а анализ проводился относительно комплексных ионов CsNi<sup>+</sup>, CsSi<sup>+</sup> и CsC<sup>+</sup> по методике, описанной в работе [24]. Температура отжига составляла  $T = 850^\circ\text{C}$ , время отжига —  $t = 10$  мин, толщина пленки Ni —  $h \approx 0.2$  мкм. При этой тем-



**Рис. 4.** Экспериментальные (ВИМС) (1–3) и расчетные (1'–3') распределения по глубине относительных суммарных концентраций  $C$  металла (1, 1'), кремния (2, 2') и углерода (3, 3') при термическом отжиге в режиме  $T = 850^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  мин.



**Рис. 5.** Экспериментальные (оже-спектроскопия [17]) (1–3) и расчетные (1'–3') распределения по глубине относительных суммарных концентраций  $C$  металла (1, 1'), кремния (2, 2') и углерода (3, 3') при протонном облучения ( $E = 40$  кэВ,  $j = 5$  мА/см<sup>2</sup>,  $t = 30$  мин) и повышенной температуре ( $T = 750^\circ\text{C}$ ).

пературе отжига преобладает обогащенный металлом силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [3,7], поэтому в расчете полагалось  $k_{12} = 0$ ,  $k_{21} = 10k_{11}$ . На рис. 4 показано сравнение экспериментальных профилей суммарных концентраций с расчетными при следующих значениях параметров:  $D_A = 1.1 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с,  $k_{11} = 4 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup>/с. Для получения удовлетворительного согласия с экспериментом была учтена зависимость коэффициента диффузии металла  $D_A$  от состава вида (11) при следующих соотношениях парциальных коэффициентов диффузии:  $D_{BC} = 0.12D_A$ ,  $D_{AB} = D_{AAB} = 3.5D_A$ .

В работе [17] образцы монокристаллического  $6H$ -SiC с нанесенной на поверхность пленкой никеля толщиной  $h \approx 0.13$  мкм подвергались протонному облучению с энергией  $E = 40$ – $100$  кэВ при плотности тока в пучке  $j = 5$  мА/см<sup>2</sup> при температуре  $T = 750^\circ\text{C}$  в течение времени  $t = 30$  мин. Распределение концентрации компонентов по глубине определялось методом Оже с травлением пучком ионов  $\text{Ag}^+$ . На рис. 5 показаны концентрационные профили компонентов в режиме облучения при энергии  $E = 40$  кэВ с пробегом, примерно соответствующим толщине пленки никеля ( $R_p = 160$  нм). В условиях протонного облучения образуется смесь моно- и дисилицида никеля ( $\text{NiSi}$  и  $\text{NiSi}_2$ ) [17], поэтому при расчетах полагалось  $k_{11} = k_{12}$ ,  $k_{21} = 0$ . Удовлетворительное соответствие с экспериментом достигается при следующих значениях параметров:  $D_A = 1.5 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с,  $k_{11} = 1 \cdot 10^{-25}$  см<sup>3</sup>/с,  $D_{BC} = 0.3D_A$ ,  $D_{AB} = D_{ABV} = 4D_A$ . Отметим, что найденные значения параметров превышают соответствующие значения для контрольного образца без облучения протонами в 2.5 и 10 раз соответственно, т.е. протонное облучение приводит к существенному

увеличению коэффициентов диффузии металла и констант скорости реакции.

#### 4. Обсуждение результатов

Как видно из рис. 4 и 5, результаты экспериментов по термическому отжигу и протонному облучению удовлетворительно описываются в рамках предложенной модели на основе диффузии Ni в SiC, а не Si в Ni, как это полагалось ранее в некоторых работах [11,13,17]. Найденный коэффициент самодиффузии Ni оказался равным  $6.0 \cdot 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/с при  $T = 750^\circ\text{C}$  (без протонного облучения) и  $1.1 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с при  $T = 850^\circ\text{C}$ , что примерно соответствует литературным данным [25]. Коэффициент диффузии Ni в силицидах оказался в 3.5–4 раза выше, а в SiC — в 3–8 раз ниже, чем коэффициент самодиффузии Ni. Этот результат также соответствует литературным данным, показывающим, что коэффициент диффузии Ni в силицидах значительно больше, чем в SiC [26,27]. Глубокое проникновение Ni в подложку SiC оказывается возможным из-за малой скорости реакций образования силицидов. Действительно, оценка радиуса взаимодействия  $R$  из соотношения  $k_{11} = 4\pi RD_A$  дает значение  $R \approx (3-5) \cdot 10^{-14}$  см, что на много порядков меньше типичных значений для твердотельных реакций, лимитируемых диффузией, составляющих  $(0.1-1) \cdot 10^{-8}$  см. Малая скорость реакций образования силицидов металла (1) и (2) обусловлена, по-видимому, высокой прочностью связи Si–C, а также необходимостью отвода углерода, восстановленного в реакциях (1) и (3).

Разница в профилях суммарных концентраций углерода C и Si (в составе SiC) в передней части реакционной зоны ( $C_{CS}/C_{BS} > 1$ ) в рамках модели объясняется оттеснением восстановленного в реакциях (1) и (3) свободного углерода растущими фазами силицидов к передней части реакционной зоны. В другой (задней) части реакционной зоны происходит оттеснение свободного углерода к поверхности. Накопление углерода при термическом отжиге системы Ni/SiC наблюдалось ранее экспериментально на внутренней границе силицида с подложкой SiC — в работах [9,10], а также в приповерхностной области — в работах [2,6,11–13]. Отметим, что предлагаемая модель не вполне удовлетворительно описывает распределение свободного углерода вблизи поверхности. Экспериментальные профили показывают более сильное накопление и в более тонком поверхностном слое силицида, чем расчетные (см. рис. 4, 5). Модель совсем не дает накопления углерода в приповерхностном слое не полностью прореагировавшего металла (ср. кривые 3 и 3' на рис. 3). Накопление углерода в тонком ( $\sim 13$  нм) приповерхностном слое Ni наблюдалось экспериментально уже при температуре термического отжига системы Ni–SiC  $450^\circ\text{C}$  [28]. Эффект объяснялся авторами [28] диффузией углерода, освободившегося в пограничной реакции силицидооб-

разования, к поверхности через слой металла. Это поверхностное накопление углерода сохранялось и при полном превращении пленки никеля в силицид  $\text{Ni}_2\text{Si}$  при повышении температуры отжига до  $700^\circ\text{C}$  [28]. В настоящей модели диффузия углерода через слой металла к поверхности не учитывалась (полагалось  $D_C = 0$ ).

Стимуляция коэффициента диффузии металла облучением протонами при повышенных температурах является следствием образования простейших радиационных дефектов — межузельных атомов и вакансий. Эти собственные точечные дефекты ускоряют диффузию металла во всех имеющихся фазах (известный эффект радиационно-стимулированной диффузии [29]).

Для протекания твердофазных реакций (1)–(3) необходим свободный объем, поскольку молекулярные объемы силицидов ( $\Omega(\text{NiSi}) = 24.3 \text{ \AA}^3$ ,  $\Omega(\text{Ni}_2\text{Si}) = 33.4 \text{ \AA}^3$ ,  $\Omega(\text{NiSi}_2) = 39.5 \text{ \AA}^3$  [30]) превосходят молекулярный объем  $\text{SiC}$  ( $\Omega(\text{SiC}) = 20.8 \text{ \AA}^3$ ). Интересно отметить, что образование фазы дисилицида никеля с максимальным молекулярным объемом наблюдается только в условиях протонного облучения при температурах  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  [17], тогда как при обычном термическом отжиге с температурами  $600\text{--}950^\circ\text{C}$  преобладает фаза  $\text{Ni}_2\text{Si}$  [3–5,7,8], в которой молекулярный объем меньше. Поэтому естественно связать стимуляцию твердофазных реакций (1)–(3) облучением протонами прежде всего с поставкой свободного объема вакансиями, образующимися при протонном облучении.

## 5. Заключение

Впервые разработана количественная модель взаимодействия пленки силицидообразующего металла  $\text{Ni}$  с  $\text{SiC}$ , основанная на взаимной диффузии компонентов и объемных реакциях образования силицидов металла. Модель позволяет удовлетворительно описать основные закономерности перераспределения компонентов при вжигании пленок  $\text{Ni}$  в  $\text{SiC}$ , а именно большую протяженность реакционной зоны, превышение концентрации углерода над концентраций кремния в передней части реакционной зоны, прилегающей к подложке  $\text{SiC}$ , а также накопление углерода вблизи поверхности. Найденные коэффициенты диффузии никеля в силицидах значительно больше, чем в  $\text{SiC}$ , что соответствует литературным данным. Показано, что стимулирование взаимодействия металла  $\text{Ni}$  с  $\text{SiC}$  протонным облучением при повышенной температуре происходит вследствие увеличения коэффициента диффузии металла и возрастания констант скоростей реакций образования силицидов. Ускорение диффузии металла связывается с генерацией простейших радиационных дефектов — межузельных атомов и вакансий, а возрастание констант скоростей реакций — с генерацией вакансий, являющихся поставщиками свободного объема для твердофазных реакций силицидообразования.

Авторы выражают благодарность Yu. Kudriavtsev, R. Asomoza (Department Ingenieria Electrica — SEES, CINVESTAV-IPN, Mexico) за проведение ВИМС-измерений, а также Н.Н. Афонину за интерес к работе и полезные замечания.

## Список литературы

- [1] F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri. *Int. J. High Speed Electron. Syst.*, **15** (4), 781 (2005).
- [2] J. Crofton, L.M. Porter, J.R. Williams. *Phys. Status Solidi B*, **202** (1), 581 (1997).
- [3] C.S. Pai, C.M. Hanson, S.S. Lau. *J. Appl. Phys.*, **57** (2), 618 (1985).
- [4] I. Ohdomari, S. Sha, H. Aochi, T. Chikyow. *J. Appl. Phys.*, **62** (9), 3747 (1987).
- [5] J. Crofton, P.G. McMullin, J.R. Williams, M.J. Bozack. *J. Appl. Phys.*, **77** (3), 1317 (1995).
- [6] W.F. Slijckerman, A.E. Fischer, J.F. van der Veen, I. Ohdomary, S. Yoshida, S. Misawa. *J. Appl. Phys.*, **66** (2), 666 (1989).
- [7] F. La Via, F. Roccaforte. *Microelectron. Eng.*, **70**, 519 (2003).
- [8] F. Roccaforte, F. La Via, V. Raineri, L. Calcagno, P. Musumeci. *Appl. Surf. Sci.*, **184**, 295 (2001).
- [9] A. Kakanakova-Georgieva, T. Marinova, O. Noblanc, C. Arnodo, S. Cassette, C. Brylinski. *Thin Sol. Films*, **343–344**, 637 (1999).
- [10] I.P. Nikitina, K.V. Vassilevski, N.G. Wright, A.B. Horsfall, A.G. O'Neill, C.M. Johnson. *J. Appl. Phys.*, **97** (8), 083 709 (2005).
- [11] E. Kurimoto, H. Harima, T. Toda, M. Sawada, M. Iwami, S. Nakashima. *J. Appl. Phys.*, **91** (12), 10 215 (2002).
- [12] S.Y. Han, K.H. Kim, J.K. Kim, H.W. Jang, K.H. Lee, N.-K. Kim, E.D. Kim, J.-L. Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **79** (12), 1816 (2001).
- [13] S.Y. Han, J.-L. Lee. *J. Electrochem. Soc.*, **149** (3), G189 (2002).
- [14] L. Calcagno, E. Zanetti, F. La Via, F. Roccaforte. *Mater. Sci. Forum*, **433–436**, 721 (2003).
- [15] F. Roccaforte, L. Calcagno, P. Musumeci, F. La Via. *Mater. Sci. Forum*, **353–356**, 255 (2001).
- [16] V.V. Kozlovski, V.N. Lomasov, D.S. Rummyantsev, I.V. Grekhov, P.A. Ivanov, T.P. Samsonova, H.I. Helava, L.O. Ragle. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **215** (3–4), 385 (2004).
- [17] В.В. Козловский, П.А. Иванов, Д.С. Румянцев, В.Н. Лома-сов, Т.П. Самсонова. *ФТП*, **38** (7), 778 (2004).
- [18] A.D. Smigelskas, E.O. Kirkendall. *Trans. AIME*, **171**, 130 (1947).
- [19] L.S. Darken. *Trans. AMIE*, **175**, 184 (1948).
- [20] *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*, под ред. Дж. Поуга, К. Ту, Дж. Мейера (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: *Thin Films — Interdiffusion and Reactions*, ed. by J.M. Poate, K.N. Tu and J.W. Mayer (N.Y., John Wiley&Sons, 1978)].
- [21] B.A. Julies, D. Knoesen, R. Pretorius, D. Adams. *Thin Sol. Films*, **347**, 201 (1999).
- [22] J.H. Güppen, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo. *Z. Metallkd.*, **86**, 530 (1995).
- [23] K. Bhanumurthy, R. Schmid-Fetzer. *Composites A*, **32** (3–4), 569 (2001).
- [24] Yu. Kudriavtsev, A. Villegas, A. Godines, R. Asomoza. *Appl. Surf. Sci.*, **206**, 187 (2003).

- [25] M.-P. Macht, A. Müller, V. Naundorf, H. Wollenberger. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **16** (2–3), 148 (1986).
- [26] J.C. Ciccarello, S. Poize, P. Gas. J. Appl. Phys., **67**, 3315 (1990).
- [27] R. Nagel, K. Weyrich, D.H.H. Hofmann, A.G. Balogh. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **178**, 315 (2001).
- [28] A. Bächli, M.-A. Nicolet, L. Baud, C. Jaussaud, R. Madar. Mater. Sci. Eng. B, **56** (1), 11 (1998).
- [29] В.В. Козловский. *Модифицирование полупроводников пучками протонов* (СПб., Наука, 2003).
- [30] Ш. Мьюрарка. *Силициды для СБИС* (М., Мир, 1986) [Пер. с англ.: S.P. Murarka. *Silicides for VLSI applications* (N.Y., Academic Press, 1984)].

Редактор Л.В. Шаронова

## Modeling of nickel interaction with silicon carbide during ohmic contacts forming

O.V. Aleksandrov, V.V. Kozlovski\*

Saint-Petersburg State Electrotechnical  
University "LETI",  
197376 St. Petersburg, Russia  
Saint-Petersburg State Polytechnical University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A quantitative model of the interaction of a silicide-forming metal Ni with single-crystal SiC has been developed for the first time on the basis of the mutual component diffusion and bulk reaction of silicide formation. The model enables a satisfactory description of the basic features of component redistribution in the system Ni–SiC under thermal annealing and irradiation with protons at elevated temperatures, namely: existence of an extended reaction zone, excess of carbon concentration over that of silicon at the interface with a SiC substrate, and accumulation of carbon near the surface. It is shown that the proton irradiation raises the diffusion coefficient of the metal and the rate of the silicide formation chemical reactions. The metal diffusion acceleration is attributed to generation of elementary radiation defects — interstitial atoms and vacancies, and enhance of the rate of the silicide formation reactions is attributed to generation of vacancies, which serve as a source of a free volume.