

## ОПТИЧЕСКИЕ И ОПТИКО-ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРИБОРЫ, СИСТЕМЫ И ТЕХНОЛОГИИ

УДК 681.7.069.32

### СТРУКТУРЫ PtSi/ПОЛИ-Si ДЛЯ ИК-ПРИЁМНИКОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИЗГОТОВЛЕНИЯ

© К. В. Чиж, Л. В. Арапкина, В. П. Дубков, Д. Б. Ставровский,  
В. А. Юрьев, М. С. Сторожевых

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,  
119991, Москва, ул. Вавилова, 38  
E-mail: chizh@kapella.gpi.ru*

Один из перспективных подходов к решению задачи производства недорогих матричных фотоприёмных устройств заключается в разработке диодных матриц на основе структур с барьерами Шоттки PtSi/поли-Si, производимых по стандартным КМОП-процессам. При создании таких структур возникает ряд задач, решению которых посвящена данная работа. На этапе формирования слоёв Si/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом инфракрасной Фурье-спектроскопии обнаружена и исследована диффузия атомов водорода из плёнки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в плёнку кремния при комнатной температуре. При исследовании формирования слоёв PtSi/поли-Si было установлено, что при магнетронном напылении платины на поверхности поли-Si образуется интерфейсная плёнка, состоящая из силицидов Pt<sub>3</sub>Si и Pt<sub>2</sub>Si, а при нагреве структуры Pt/(Pt<sub>3</sub>Si+Pt<sub>2</sub>Si)/поли-Si до ~300 °С в течение 30 мин происходит переход фазы Pt<sub>3</sub>Si в фазу Pt<sub>2</sub>Si; далее с повышением температуры начинает образовываться соединение PtSi, а при температуре 480 °С все силициды полностью переходят в фазу PtSi.

*Ключевые слова:* кремний, тонкие плёнки, силицид платины, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.15372/AUT20220610

**Введение.** Качественный скачок в разработке ИК-приёмников произошёл за последние два десятилетия вследствие бурного развития микроэлектроники, что привело к созданию недорогих и доступных широкому кругу пользователей неохлаждаемых ИК-матриц [1]. В настоящее время важной технологической задачей является снижение себестоимости производства матричных фотоприёмных устройств (МФПУ) в сочетании с возможностью их массового производства. Один из перспективных подходов к решению этой задачи заключается в разработке недорогих диодных МФПУ, производимых по технологии, совместимой с КМОП-процессами на основе диодов Шоттки PtSi/поли-Si по аналогии с технологией монолитных PtSi/Si охлаждаемых ИК МФПУ, хорошо освоенной промышленностью [2, 3].

Рассмотрим основные этапы формирования ячейки неохлаждаемого ИК-приёмника на основе диода Шоттки PtSi/поли-Si:

1. Нанесение на подложку Si слоёв для формирования мембраны термочувствительного элемента МФПУ. Наиболее часто используются слои SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
2. Нанесение на подложку Si слоя поли-Si, на котором формируется диод Шоттки.
3. Нанесение на подложку Si слоя Pt для формирования барьера диода Шоттки.
4. Формирование диода Шоттки PtSi/поли-Si методом термической обработки структуры Pt/поли-Si.
5. Формирование омических контактов к диоду Шоттки PtSi/поли-Si.

Этапы 1 и 4 являются хорошо отлаженными в технологии производства микросхем, а операции 2–4 представляют интерес, поскольку отличаются от стандартных.

Целью данной работы является изучение процессов, происходящих при нанесении слоя поли-Si на диэлектрические слои  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{SiO}_2)$ , и процесса формирования силицида платины на поли-Si при термической обработке структуры Pt/поли-Si. Рассмотрим их подробнее.

Структура  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ , представляющая собой несущую конструкцию мембраны ячейки ИК-приёмника, формировалась методом химического осаждения из газовой фазы слоя нитрида кремния на термически окисленную кремниевую подложку. Применение такого метода нанесения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  приводит к получению плёнок, насыщенных атомами водорода, концентрация которых может достигать 8 % [4–6]. Такая концентрация водорода может существенно влиять на свойства плёнок кремния, выращенных на поверхности сложной подложки  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ , из-за десорбции водорода из плёнки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  во время и после нанесения слоёв кремния.

Как правило, структуры, содержащие PtSi, получают с помощью термической обработки слоёв платины, нанесённых на поверхность кремния методом магнетронного распыления [7]. Детальное изучение влияния температуры отжига на химический состав плёнок, образующихся на границе раздела Pt/поли-Si, представляет значительный научный и технологический интерес для понимания процессов образования силицидов платины на сложной подложке  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ . В [8] было исследовано силицидообразование на других типах подложек ( $\text{SiO}_2$ , c-Si, сапфир, лангасит), а в [9] — образование силицидов платины на нелегированном аморфном Si, при этом фазовые превращения и интерфейсные слои технологически важных структур Pt/поли-Si слабо изучены.

**Исследование структур a-Si(поли-Si)/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{c-Si}$ .** Для исследования процессов, происходящих при росте плёнок кремния, изготавливались образцы со слоем кремния, нанесённым на подложки различного типа. В качестве подложек использовались три типа пластин.

Тип N —  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{c-Si}(001)$ . Полированные с двух сторон пластины кремния с ориентацией (100) марки КДБ-12 термически окислялись до толщины 520 нм, далее при температуре 620–650 °С наносился слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  толщиной 170 нм. Слои  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  были сформированы на двух сторонах пластин при одинаковых технологических режимах.

Тип O —  $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ . Полированные с двух сторон пластины кремния марки КЭФ-100 с ориентацией (111) термически окислялись до толщины 700 нм.

Тип S — полированные с двух сторон пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100) марки КДБ-12.

Плёнки кремния наносились на все типы подложек методом молекулярно-лучевого осаждения в камере сверхвысоковакуумной молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) EVA 32 (Riber, Германия). Перед нанесением плёнок кремния подложки всех типов очищались с использованием стандартного процесса получения чистых поверхностей Si [10]. Далее проводилась предварительная термическая обработка пластин не менее 6 ч при температуре  $600 \pm 10$  °С. После проведения предварительной термообработки образцы перемещались в ростовую камеру Riber EVA 32 в условиях сверхвысокого вакуума ( $10^{-10}$  Торр) без контакта с атмосферой для проведения процесса напыления плёнок кремния при различных температурах подложки.

Регистрация спектров пропускания и отражения образцов в среднем ИК-диапазоне производилась с помощью вакуумного фурье-спектрометра IFS-66v/S (Bruker, Германия). Спектральное разрешение составляло  $10 \text{ см}^{-1}$ . Положения пиков и относительные интенсивности спектральных компонентов были проанализированы с применением процедуры деконволюции. В качестве функций подгонки использовались гауссовы профили. Сравнимые спектры нормировались на интенсивность самой сильной полосы, относящейся к колебаниям связи Si—O ( $1090 \text{ см}^{-1}$ ).

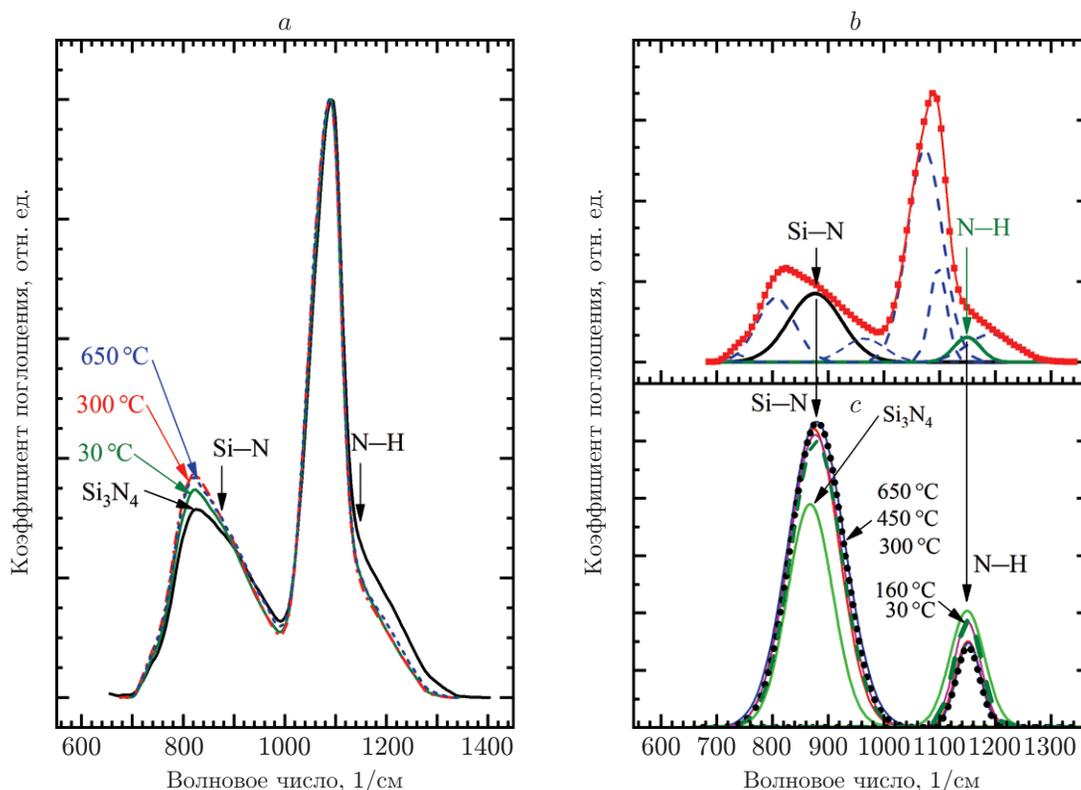


Рис. 1. Спектры ИК-поглощения образцов, выращенных при различных температурах на подложках типа N: *a* — спектры подложки и образцов, выращенных при трёх разных температурах, которые указаны на графике; спектры нормированы на максимум пика при  $1090\text{ см}^{-1}$ ; *b* — деконволюция спектральной полосы поглощения в диапазоне  $700\text{--}1350\text{ см}^{-1}$  (образец выращен при  $30\text{ °C}$ ); *c* — эволюция полос, относящихся к колебаниям связей Si—N и N—H в спектрах, которые получены на подложке типа N

Спектры, которые получены на подложке образцов типа N, выращенных при трёх различных температурах, показаны на рис. 1, *a*. Спектры характеризуются наличием двух широких полос с максимумами при  $825$  и  $1090\text{ см}^{-1}$ , причём последняя, самая интенсивная из них, относящаяся к колебаниям связи Si—O [11], имеет широкое плечо в области больших волновых чисел, достигающее  $\sim 1300\text{ см}^{-1}$ , что связано с колебаниями связей Si—O и N—H [12, 13]. Деконволюция этих полос и анализ частот колебаний, представленные на рис. 1, *b*, показывают, что они состоят из восьми спектральных компонентов с максимумами при  $735$ ,  $805$ ,  $875$ ,  $965$ ,  $1075$ ,  $1100$ ,  $1150$  и  $1190\text{ см}^{-1}$ . Пики при  $1150$  и  $1190\text{ см}^{-1}$  связаны с колебаниями связей N—H и Si—O соответственно [12, 13].

Сравнение спектральных полос на рис. 1 показывает, что уменьшение интенсивности полосы поглощения, относящейся к колебаниям связи N—H, и одновременное увеличение интенсивности поглощения ИК-излучения связью Si—N определяются слоем выращенного кремния. Отметим, что интенсивность поглощения излучения колебаниями связи N—H в образцах, выращенных при температурах  $300$ ,  $450$  и  $650\text{ °C}$ , практически совпадает и имеет минимальное значение для всех образцов. Образцы, выращенные при температурах  $30$  и  $160\text{ °C}$ , также имеют близкие значения коэффициента поглощения излучения колебаниями связи N—H, однако интенсивность поглощений у таких образцов выше, чем у образцов, выращенных при температурах  $300$ ,  $450$  и  $650\text{ °C}$ . Наибольшее поглощение в

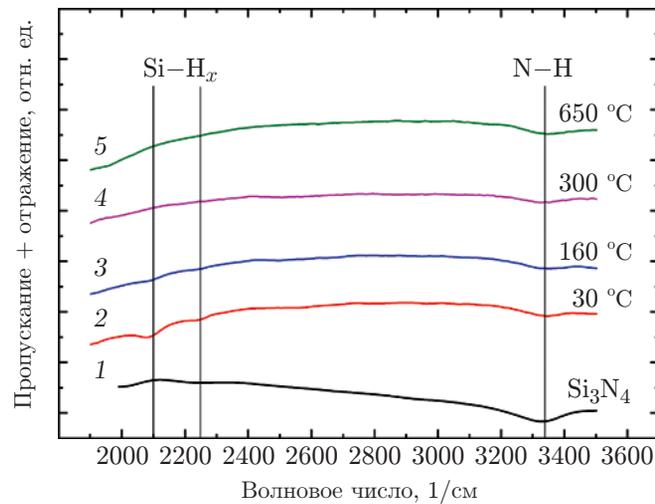


Рис. 2. Суммы спектров пропускания и отражения для образцов, выращенных методом молекулярно-лучевого отражения на подложках типа N при различных температурах осаждения кремния: исходная подложка типа N (1), 30 °C (2), 160 °C (3), 300 °C (4) и 650 °C (5); полосы, соответствующие колебаниям связей N—H и Si—H, показаны вертикальными линиями

полосе, относящейся к колебаниям связи N—H, имеет подложка типа N. Из приведённых данных видно, что с повышением температуры скорость разрушения связей N—H возрастает, достигая максимума при температуре  $\sim 300$  °C; далее при увеличении температуры скорость разрушения связей N—H не меняется.

Как отмечено выше, минимальное поглощение в полосе, связанной с колебаниями Si—N, имеет исходная подложка типа N, при этом интенсивность поглощения в образцах с нанесёнными плёнками Si независимо от температуры роста плёнок одинакова в пределах ошибки измерения. Эти данные показывают, что при нанесении плёнки Si даже при температуре, близкой к комнатной, в слое нитрида кремния формируются дополнительные связи Si—N. Этот процесс может быть вызван диффузией водорода из плёнки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в растущую плёнку Si.

На рис. 2 представлены суммы спектров ИК-пропускания и отражения, полученные в диапазоне волновых чисел от 1900 до  $3500\text{ см}^{-1}$  для образцов, выращенных методом молекулярно-лучевого осаждения кремния на подложках типа N при различных температурах. Полоса поглощения излучения при  $3350\text{ см}^{-1}$  связана с валентными колебаниями связей N—H [13, 14]. Интенсивность поглощения этой полосы уменьшается с увеличением температуры осаждения кремния. Для образцов, выращенных при низких температурах (30 и 160 °C), в интервале волновых чисел от 2000 до  $2300\text{ см}^{-1}$  появляются две линии поглощения: линия с максимумом около  $2100\text{ см}^{-1}$ , связанная с колебанием Si—H, и линия при  $2250\text{ см}^{-1}$ , которая предположительно также связана с колебаниями Si—H.

На рис. 3 представлены суммы спектров ИК-пропускания и отражения, которые измерены в интервале волновых чисел от 1900 до  $3500\text{ см}^{-1}$  для образцов со слоями кремния, нанесёнными при 30 °C на подложки различного типа. Видно, что полосы с максимумами  $\sim 2100$  и  $\sim 2250\text{ см}^{-1}$  присутствуют в спектрах, полученных на образцах, выращенных на подложках типов O и N, но отсутствуют в спектрах, полученных на образцах с подложками типа S и при больших температурах роста.

Как видно из вышеприведённых данных исследования слоёв кремния, выращенных на разных подложках при различных температурах осаждения, основные изменения по-

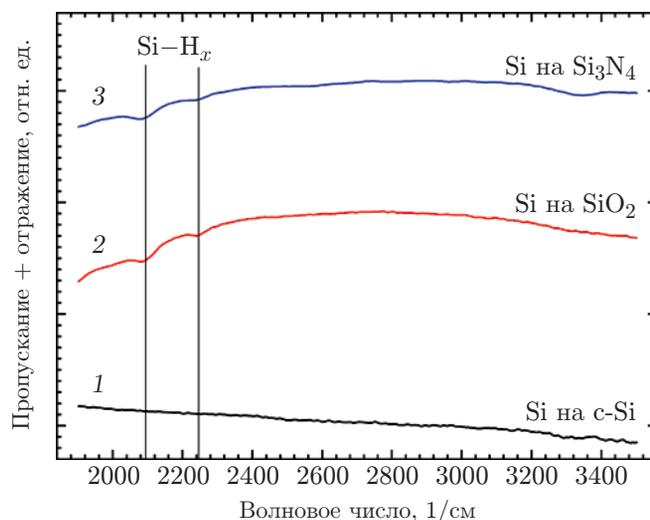


Рис. 3. Суммы спектров пропускания и отражения для образцов, выращенных при 30 °С на подложках типа S (1), O (2) и N (3); полосы, относящиеся к колебаниям связи Si—H, показаны вертикальными линиями

глощения наблюдаются в полосах, связанных с колебаниями связей N—H, Si—H и Si—N (см. рис. 1, 2, 3). Все процессы выращивания слоёв Si, использованные в данной работе, проводились при температурах ниже температуры выращивания слоёв Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiO<sub>2</sub>. Предварительная термообработка исходных подложек при 600 °С не влияла на спектры поглощения. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемые изменения в спектрах ИК-поглощения связаны с нанесением плёнок Si.

Установлено, что при температуре роста в диапазоне от 30 до 650 °С наблюдаются уменьшение ИК-поглощения в полосе, связанной с валентными колебаниями связи N—H с максимумом  $\sim 1150$  см<sup>-1</sup>, и увеличение интенсивности валентных колебаний связи Si—N полосы с максимумом  $\sim 875$  см<sup>-1</sup>. Изменения в спектрах поглощения, как видно, являются результатом уменьшения содержания водорода в слое Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> вследствие диффузии атомов водорода в растущий аморфный или поликристаллический слой Si. Они либо остаются в растущей плёнке Si, либо десорбируются из неё в зависимости от температуры осаждения. Если температура составляет 30 или 160 °С, что ниже температуры десорбции водорода [15], в спектрах появляется полоса поглощения, связанная с валентными колебаниями связи Si—H с максимумом  $\sim 2100$  см<sup>-1</sup>.

В слоях Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> подложки Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(001) атомы Н преимущественно связаны с атомами N, поскольку связь N—H имеет более высокую энергию ( $\sim 4$  эВ), чем связь Si—H (3 эВ) [16]. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии, поскольку в спектрах поглощения ИК-излучения подложкой Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si(001) не видно полосы, соответствующей колебанию связи Si—H, расположенной около 2100 см<sup>-1</sup> (см. рис. 2, 3), но имеется полоса поглощения, связанная с колебаниями связи N—H (см. рис. 1, 2, 3) [13].

Накопление атомов водорода в плёнке аморфного Si, растущей при 30 °С на подложке типа O, проявляется в возникновении полосы поглощения с максимумом  $\sim 2100$  см<sup>-1</sup>; полоса с максимумом  $\sim 2250$  см<sup>-1</sup> также появляется в этом случае. Во время осаждения Si на подложку типа O слой SiO<sub>2</sub> является источником атомов водорода, которые присутствуют в слоях SiO<sub>2</sub>, полученных с помощью термического окисления. Эти полосы отсутствовали в спектрах ИК-поглощения, полученных на образце сравнения, выращенном при 30 °С на подложке типа S.

Рассмотрим возможный механизм диффузии атомов водорода из диэлектрического

слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SiO}_2$  в растущий слой Si. Этот процесс имеет важную особенность: он происходит уже при комнатной температуре осаждения Si. Очевидно, диффузия при такой низкой температуре не носит активационного характера. Энергия активации диффузии атомов водорода в слоях аморфного Si составляет около 1,5 эВ [15]; энергия, необходимая для разрыва связи N—H, составляет  $\sim 4$  эВ; энергия, необходимая для разрыва связи Si—H, составляет  $\sim 3$  эВ [16]. В обсуждаемом случае механизм диффузии атомов водорода можно описать с помощью модели, рассмотренной в [17–22]. Модель основана на предположении, что диффузия атомов водорода в аморфном кремнии ограничена захватом атомов водорода оборванными связями атомов Si с образованием связей Si—H, которые являются глубокими ловушками атомов водорода.

Атомы водорода перемещаются через межузлия, что сопровождается разрывом слабых связей Si—Si. Атом водорода диффундирует до тех пор, пока снова не образуется связь Si—H, являющаяся глубокой ловушкой для атомов водорода. В модель введено понятие химического потенциала атома водорода ( $\mu_{\text{H}}$ ), положение которого определяется концентрацией атомов водорода в слое. Для начала диффузии атом водорода должен перейти с энергетического уровня, соответствующего связи Si—H, на так называемый транспортный уровень (в межузельное положение). Уровень  $\mu_{\text{H}}$  расположен между уровнем глубоких ловушек и транспортным уровнем. Чем больше концентрация атомов водорода, тем выше уровень  $\mu_{\text{H}}$ . Когда слои с разными уровнями атомов водорода объединяются, они будут диффундировать из области с высоким уровнем  $\mu_{\text{H}}$  в область с низким уровнем  $\mu_{\text{H}}$ . В нашем случае содержание атомов водорода выше в диэлектрических слоях  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SiO}_2$ . Процесс диффузии атомов водорода из слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (или  $\text{SiO}_2$ ) в растущий слой Si возможен до тех пор, пока химические потенциалы атомов водорода в них не уравниваются. Толщина слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , в котором концентрация атомов водорода уменьшается, и глубина проникновения атомов в растущий слой Si будут увеличиваться с повышением температуры осаждения. Вероятность десорбции атомов водорода с ростовой поверхности слоя Si также вырастет. В результате при низких температурах роста в спектрах поглощения наблюдаются полосы, соответствующие связям Si—H, а при повышении температуры атомы водорода начинают диффундировать через слой Si на его поверхность и десорбироваться [20]. Это объясняет наблюдаемое уменьшение поглощения ИК-излучения в спектральных полосах, порождаемых колебаниями связей Si—H, при высоких температурах осаждения кремния.

**Исследование структур Pt/поли-Si.** Для исследования процессов, происходящих при формировании диода Шоттки Pt<sub>x</sub>Si/поли-Si были изготовлены следующие образцы. Плёнка поли-Si толщиной 125 нм наносилась на поверхность подложки типа N. Далее плёнка поли-Si легировалась методом имплантации ионов  $\langle P^+ \rangle$  (энергия ионов фосфора  $E_P^+ = 60$  кэВ, доза  $1,25 \cdot 10^{14}$  см<sup>-2</sup>). Активация примеси проводилась термообработкой при 850 °С в течение 30 мин в вакууме  $\sim 10^{-7}$  Торр. Затем при комнатной температуре на слой поли-Si методом магнетронного распыления наносился слой платины толщиной (20–22) нм. Силицид платины формировался термообработкой в кварцевой трубе при температурах в интервале 125–480 °С в течение 30 мин в атмосфере Ar. Для всех образцов избыток платины удаляли химическим травлением в тёплом ( $\sim 50$  °С) водном растворе царской водки  $\text{H}_2\text{O} : \text{HCl} : \text{HNO}_3$  [4 : 3 : 1] в течение  $\sim 15$  мин.

Образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследование проводилось в высоковакуумной аналитической камере Riber SSC2, оснащённой анализатором энергии электронов с цилиндрическим зеркалом (Riber EA 150). Давление остаточного газа при проведении измерений составляло  $P \leq 5 \cdot 10^{-8}$  Па. Фотовозбуждение осуществлялось немонахроматическим рентгеновским излучением Al  $K_{\alpha 1,2}$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ), генерируемым при мощности источника 180 Вт. Все фотоэлектронные спектры регистрировались в режиме фиксированного пропускания анализатора с энергией прохождения  $\Delta E_P = 5,6$  эВ. Инструментальное разрешение составляло 0,62 эВ. Спектр

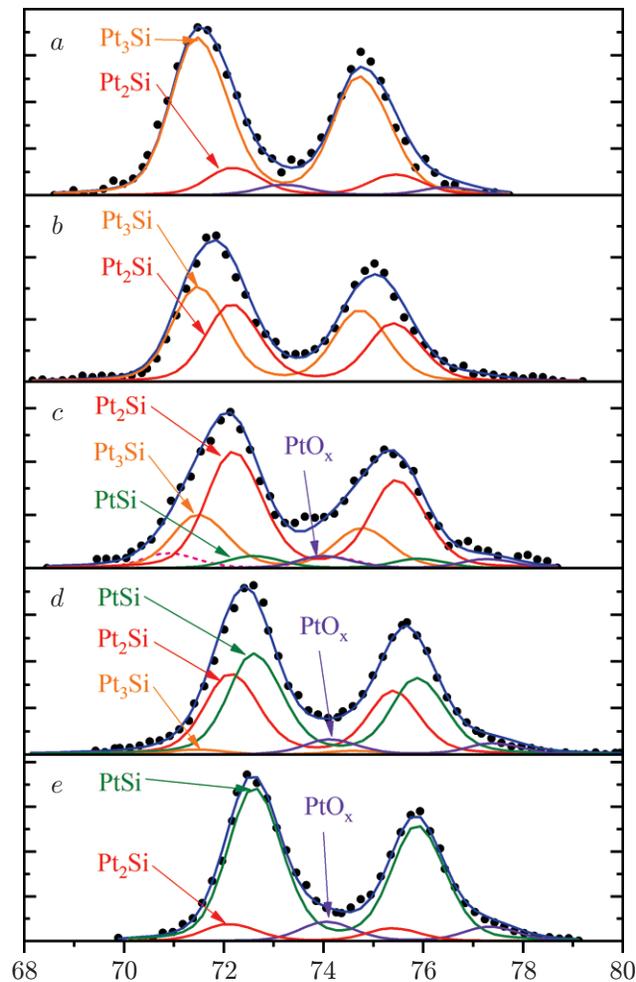


Рис. 4. Рентгеновские фотоэлектронные спектры полосы Pt 4f образцов, обработанных при различных температурах: без обработки (a), при 125 °C (b), при 300 °C (c), при 400 °C (d), при 480 °C (e)

фотоэмиссии Pt 4f каждого образца был разложен на несколько компонентов, относящихся к различным силицидам платины, процедура разложения проводилась с помощью программы XPSPEAK 4.1. Данный метод позволил изучить химический состав и структуру границы раздела, сформированные при нанесении платины на поверхность поли-Si при комнатной температуре и после термообработки.

Спектры, полученные вблизи линии Pt 4f образцов, обработанных при различных температурах, приведены на рис. 4. Установлено, что в спектре линии Pt 4f нетермообработанного образца преобладает дублет с наименьшей энергией связи электронов ( $E_b = 71,47 \pm 0,04$  эВ) (рис. 4, a). Это значение близко к энергии связи соединения Pt<sub>3</sub>Si, ( $71,45 \pm 0,2$  эВ), приведённого в различных работах, описывающих синтез силицидов платины [8, 23]. Таким образом, вышерассмотренный компонент линии Pt 4f можно связать с соединением Pt<sub>3</sub>Si. Следующий дублет, сдвинутый в сторону большей энергии связи  $E_b = 72,16 \pm 0,02$  эВ, относится к соединению Pt<sub>2</sub>Si [8, 23]. Последний компонент с энергией связи  $E_b = 73,8 \pm 0,3$  эВ может быть отнесён к семейству оксидов PtO<sub>x</sub> ( $x = 1, 2$ ) [24]. Отметим, что этот компонент присутствует в спектрах всех образцов и возникает вследствие контакта образцов с воздухом.

Низкотемпературный отжиг образцов ( $125 \leq T \leq 300$  °C) вызывает значительные из-

менения в структуре фотоэлектронного спектра (рис. 4, *b, c*). После отжига при температуре 125 °С вклад в полосу спектра Pt 4*f* сигналов от Pt<sub>3</sub>Si и Pt<sub>2</sub>Si становится равным. При увеличении температуры отжига вклад сигнала от Pt<sub>3</sub>Si в спектр начинает уменьшаться. В спектре линии Pt 4*f* образца, обработанного при  $T = 300$  °С, появляются два новых заметных компонента (рис. 4, *c*). Первый, с энергией связи  $E_b = 72,60 \pm 0,05$  эВ, относится к моносилициду платины, а дублет, связанный с чистой платиной, имеет  $E_b = 70,90 \pm 0,02$  эВ [8, 23, 24]. В то же время отношение площадей спектров становится  $S_{Pt_3Si}/S_{Pt_2Si} = 0,45$ , что указывает на дальнейшее уменьшение содержания Pt<sub>3</sub>Si в плёнке.

Высокотемпературная обработка при  $T \geq 400$  °С (рис. 4, *d*) приводит к дальнейшим изменениям структуры спектра Pt 4*f*: компоненты, соответствующие PtSi значительно возрастают и несколько превышают вклад компонентов Pt<sub>2</sub>Si. Сигнал Pt<sub>3</sub>Si падает до незначительных величин, а сигнал чистой платины полностью отсутствует. Спектр линии Pt 4*f* образца, отожжённого при  $T = 480$  °С (рис. 4, *e*), указывает на последнюю стадию формирования плёнки PtSi на границе со слоем поли-Si. В спектре доминирует дублет моносилицида платины. Кроме того, наблюдаются слабые компоненты, относящиеся к силициду Pt<sub>2</sub>Si и семейству оксидов платины с примерно равными долями ~0,1 (см. рис. 4, *a*).

Образец после магнетронного напыления Pt и травления в растворе царской водки (нетермообработанный) был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии. Анализ выполнялся на микроскопе FEI TITAN 80-300, оснащённом корректором зонда Cs и работающем при ускоряющем напряжении 300 кВ. Анализ образцов проводился в обычном режиме светлого и тёмного полей, а также в режиме дифракции и сканирования на пропускание. Элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии проводился с использованием детектора EDAX Si (Li) с энергетическим разрешением 140 эВ.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) получали с помощью травления сфокусированным ионным пучком с использованием двухлучевого сканирующего электронного микроскопа FEI Helios NanoLab DualBeam. Для защиты поверхностного слоя образца перед процедурой травления наносился вольфрамовый защитный слой. Окончательная полировка образцов проводилась пучком ионов Ga<sup>+</sup> при ускоряющем напряжении 2 кВ с использованием слабого ионного тока.

На светлопольном ПЭМ-изображении, представленном на рис. 5, *a*, видна микроструктура образца с хорошо упорядоченным набором слоёв разного состава. Видно, что слой Pt<sub>3</sub>Si, расположенный поверх слоя поли-Si, сплошной и равномерно распределён в большом поле зрения.

Анализ кристалличности слоя Pt<sub>3</sub>Si проводился методом ПЭМ ВР. На рис. 5, *b* представлена граница слоёв поли-Si/Pt<sub>3</sub>Si. Плоскости решётки слоя поли-Si хорошо видны, в то время как в слое Pt<sub>3</sub>Si упорядоченная структура не наблюдается. Локальный анализ изображения ПЭМ ВР, выполненный методом быстрого преобразования Фурье, подтвердил, что слой Pt<sub>3</sub>Si является аморфным.

Исследование образцов Pt/поли-Si, термообработанных при различных температурах, показывает, что кинетика образования слоя PtSi на границе раздела Pt/поли-Si близка к кинетике формирования слоя PtSi на монокристаллическом кремнии, однако между этими процессами есть и существенные различия. Во-первых, на поверхности слоя поли-Si диффузия Pt активируется при температуре около ~250 °С, в то время как при использовании подложек монокристаллического Si это происходит при температуре от 190 до 200 °С. Во-вторых, диффузия в слоях поли-Si происходит медленнее, чем в подложках монокристаллического Si, в результате чего после термообработки в технологических процессах, проведённых в данной работе, на каждом образце остаётся непрореагировавшая платина,

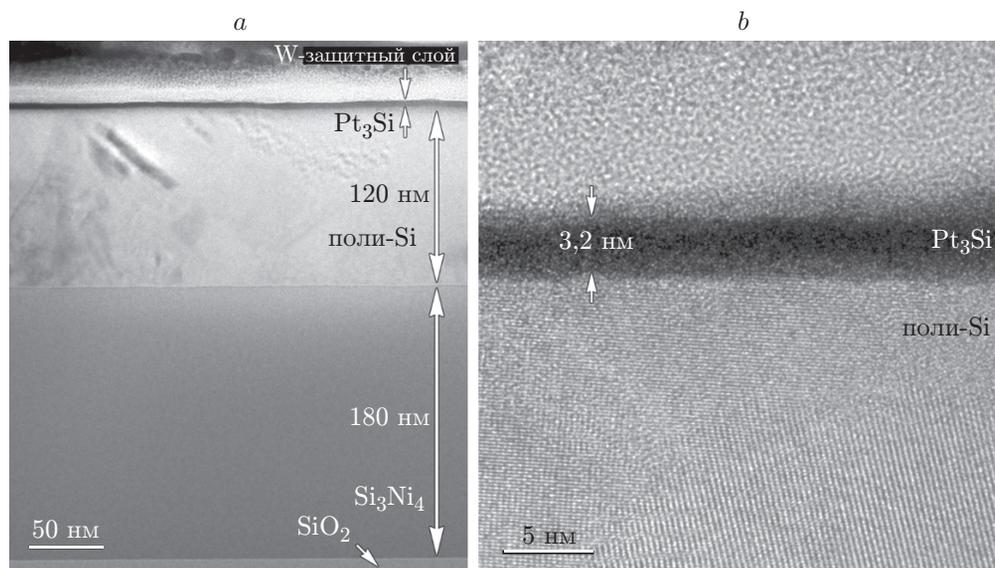


Рис. 5. ПЭМ-изображение поперечного сечения образца с-Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/поли-Si/Pt<sub>3</sub>Si: после магнетронного напыления Pt (непрореагировавшая Pt удалена) (а), изображение границы раздела Pt<sub>3</sub>Si/поли-Si (b)

тогда как на монокристаллическом кремнии вся платина, осаждённая в условиях сверхвысокого вакуума, диффундирует в толщу образца с образованием силицидов. Эти отличия связаны с межзёрнными границами на поверхности и в объёме плёнки поли-Si, которые адсорбируют кислород при контакте с окружающей средой в процессе изготовления образцов. При нанесении слоя Pt и термообработках структур Pt/поли-Si атомы кислорода из границ зёрен диффундируют к границе раздела Pt/поли-Si, что приводит к образованию более плотного интерфейсного слоя, обогащённого кислородом, чем в случае монокристаллического кремния; именно данный плотный слой и препятствует диффузии атомов Pt в структурах Pt/поли-Si [25, 26].

**Заключение.** Рост плёнки кремния на слое Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученном методом химического газофазного осаждения, или на слое SiO<sub>2</sub>, сформированном методом термического окисления кремниевой подложки, сопровождается диффузией атомов водорода из слоя диэлектрика в растущую плёнку кремния. При температурах осаждения Si ниже температуры десорбции атомов водорода в ИК-спектрах образцов плёнок кремния, выращенных как на Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, так и на SiO<sub>2</sub>, появляется полоса поглощения, связанная с валентным колебанием связи Si—H с максимумом ~2100 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует об увеличении концентрации атомов водорода в кремниевых плёнках.

Показано, что обогащённая металлом интерфейсная плёнка, образующаяся на поверхности поли-Si под слоем магнетронно-напылённой платины, состоит из силицидов Pt<sub>3</sub>Si и Pt<sub>2</sub>Si, находящихся в аморфном и кристаллическом состояниях. Нагрев образца до температуры ~125 °С в течение 30 мин вызывает релаксацию интерфейсной плёнки за счёт частичного перехода Pt<sub>3</sub>Si в Pt<sub>2</sub>Si. Дальнейшее повышение температуры отжига приводит к дальнейшему снижению содержания фазы Pt<sub>3</sub>Si в слое: эта фаза обнаруживается до температуры отжига ~300 °С. При температурах отжига от 300 до 480 °С происходит полный переход фаз Pt<sub>3</sub>Si и Pt<sub>2</sub>Si в фазу PtSi.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Иванов С. Д., Косцов Э. Г.** Тепловые приёмники неохлаждаемых многомерных тепловизионных матриц. Ч. I. Теплоизолированные элементы // *Автометрия*. 2015. **51**, № 6. С. 79–88.
2. **Kimata M.** Silicon Infrared Focal Plane Arrays / Handbook of Infra-Red Detection Technologies /Eds. M. Henini, M. Razeghi. Elsevier, 2002. P. 353–392. DOI: 10.1016/b978-185617388-9/50010-1.
3. **Rogalski A.** History of infrared detectors // *Opto-Electron. Rev.* 2012. **20**, N 3. P. 279–308.
4. **Paduschek P., Eichinger P.** Quantitative determination of hydrogen in silicon-nitride films using proton-proton scattering // *Appl. Phys. Lett.* 1980. **36**, N 1. P. 62–63.
5. **Chernov I. P., Shadrin V. N., Cherdantsev Ju. P. et al.** Hydrogen determination in silicon nitride films by the nuclear recoil method // *Thin Solid Films*. 1982. **88**, N 1. P. 49–54.
6. **Peercy P. S., Stein H. J., Doyle B. L. et al.** Hydrogen concentration profiles and chemical bonding in silicon nitride // *Journ. Electron. Mater.* 1979. **8**, N 1. P. 11–24.
7. **Murarka S. P., Kinsbron E., Fraser D. B. et al.** High temperature stability of PtSi formed by reaction of metal with silicon or by cosputtering // *Journ. Appl. Phys.* 1983. **54**, Iss 12. P. 6943–6951.
8. **Fryer R. T., Lad R. J.** Synthesis and thermal stability of Pt<sub>3</sub>Si, Pt<sub>2</sub>Si, and PtSi films grown by e-beam co-evaporation // *Journ. Alloys Compd.* 2016. **682**. P. 216–224.
9. **Streller F., Agarwal R., Mangolini F., Carpick R. W.** Novel metal silicide thin films by design via controlled solid-state diffusion // *Chem. Mater.* 2015. **27**, N 12. P. 4247–4253.
10. **Arapkina L. V., Yuryev V. A., Shevlyuga V. M., Chizh K. V.** Phase transition between (2 × 1) and c(8 × 8) reconstructions observed on the Si(001) surface around 600 °C // *JETP Lett.* 2010. **92**, N 5. P. 310–314.
11. **Паулиш А. Г., Дмитриев А. К., Гельфанд А. В., Пыргаева С. М.** Исследование спектральных характеристик поглощения ИК-излучения в плёнках диоксида кремния для детекторов теплового излучения // *Автометрия*. 2019. **55**, № 5. С. 101–106. DOI: 10.15372/AUT20190514.
12. **Davazoglou D., Vamvakas V. E.** Arrangement of Si and O atoms in thermally grown SiO<sub>2</sub> films // *Journ. Electrochem. Soc.* 2003. **150**, N 5. F90.
13. **Taft E. A.** Characterization of silicon nitride films // *Journ. Electrochem. Soc.* 1971. **118**, N 8. 1341.
14. **Lanford W. A., Rand M. J.** The hydrogen content of plasma-deposited silicon nitride // *Journ. Appl. Phys.* 1978. **49**, N 4. 2473.
15. **Beyer W.** Hydrogen Effusion: a Probe for Surface Desorption and Diffusion // *Hydrogen in Semiconductors* /Eds. Stutzmann M., Chevallier J. Elsevier, 1991. P. 105–114.
16. **Robertson J.** Defects and hydrogen in amorphous silicon nitride // *Philos. Mag. B.* 1994. **69**, N 2. P. 307–326.
17. **Street R. A.** Hydrogen chemical potential and structure of a-Si:H // *Phys. Rev. B.* 1991. **43**, N 3. P. 2454–2457.
18. **Santos P. V., Johnson N. M., Street R. A. et al.** Hydrogen migration and electronic carriers in a-Si:H // *Phys. Rev. B.* 1993. **47**, N 16. P. 10244–10260.
19. **Van De Walle C. G., Street R. A.** Silicon-hydrogen bonding and hydrogen diffusion in amorphous silicon // *MRS Proc.* 1995. **377**, N 1. 389.
20. **Jackson W. B., Tsai C. C.** Hydrogen transport in amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* 1992. **45**, N 12. P. 6564–6580.

21. **Beyer W.** Diffusion and evolution of hydrogen in hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2003. **78**, N 1–4. P. 235–267.
22. **Beyer W.** Hydrogen incorporation, stability, and release effects in thin film silicon // Phys. Status Solidi. 2016. **213**, N 7. P. 1661–1674.
23. **Streller F., Wabiszewski G. E., Mangolini F. et al.** Tunable, source-controlled formation of platinum silicides and nanogaps from thin precursor films // Adv. Mater. Interfaces. 2014. **1**, N 3. P. 1–6.
24. **Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J.** NIST X-ray photoelectron spectroscopy database // Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST). 2012. **20899**, N 20. 20899. URL: <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> (дата обращения: 27.01.2020).
25. **Nava F., Valeri S., Majni G.** The oxygen effect in the growth kinetics of platinum silicides // Journ. Appl. Phys. 1981. **52**, N 11. P. 6641–6646.
26. **Čechal J., Šikola T.** A study of the formation and oxidation of PtSi by SR-PES // Surf. Sci. 2006. **600**, N 20. P. 4717–4722.

*Поступила в редакцию 23.09.2022*

*После доработки 11.10.2022*

*Принята к публикации 21.10.2022*

---