

Структурные исследования тонких слоев кремния, многократно имплантированных ионами углерода

© К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, И.В. Валитова, Е.А. Дмитриева, Д. Жумагалиулы, Е.А. Шиленко

Физико-технический институт Министерства образования и науки Казахстана,
050032 Алма-Ата, Казахстан

E-mail: beisen@sci.kz

(Поступила в Редакцию 27 июня 2005 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2005 г.)

Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, Оже-электронной и ИК-спектроскопии исследуются состав и структура однородных слоев $\text{SiC}_{1.4}$ и $\text{SiC}_{0.12}$, полученных многократной имплантацией в кремний ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 keV. На основе температурных зависимостей (200–1400°C) параметров пика ИК-пропускания показано, что рост количества атомов углерода, находящихся в связанном состоянии с атомами кремния и участвующих в поглощении, обусловлен процессами формирования и распада гексагональных, близких к тетраэдрической и кратных связей Si–C, а также распада прочных оптически неактивных углеродных кластеров. Высокая температура кристаллизации SiC (1200°C) в слое $\text{SiC}_{1.4}$ объясняется наличием стабильных кратных связей Si–C и прочных кластеров углерода. Показано наличие прочных углеродных кластеров в имплантированном слое $\text{SiC}_{0.12}$ и влияние их распада на формирование тетраэдрических связей при температурах 1200–1400°C.

PACS: 68.35.Nq, 61.72.Tt

1. Введение

Широкозонный химически инертный, обладающий высокой термической стабильностью и светоиспускательной способностью карбид кремния (SiC) является перспективным материалом для использования в высокотемпературных, высокочастотных, высокоскоростных электронных приборах [1,2]. Синтез слоев SiC в кремнии методом ионной имплантации широко распространен ввиду возможности получения пленок заданной толщины и состава [3–10].

Некоторые исследователи сфокусировали свое внимание на влиянии концентрации углерода на процессы кристаллизации [2–5,10–13]. В частности, было показано, что при высокодозовой имплантации кластеры углерода препятствуют перемещениям атомов в процессе отжига, замедляя формирование кристаллитов SiC. Например, в работе [13] сообщается о наличии углеродных кластеров размером 2.5 nm в слоях кремния с избытком имплантированного углерода по отношению к стехиометрическому составу. Содержание SiC при фиксированной энергии оказалось растущим с дробной (0.41) степенью дозы в случае высокотоковой имплантации [14].

При исследовании структуры слоев методом ИК-спектроскопии синтез карбида кремния, как правило, идентифицируют с помощью спектров поперечных оптических фононов [2,6–19]. Обнаружение продольных оптических колебаний атомов решетки (LO-фононов) и их изменения в процессе отжига пленок позволяет получить дополнительную информацию о процессах кристаллизации [8,15]. В работах [8,9,13–15,17] была показана высокая информативность зависимостей площади под контуром ИК-спектра и величин амплитуды при различных частотах от температуры отжига. Неко-

торые предположения о взаимосвязи между размерами кристаллитов SiC и полушириной пика высказывались в работе [14].

Метод многократной имплантации ионами различных энергий является наиболее подходящим для получения однородного Si:C-слоя [4,13]. Моноэнергетическая имплантация для этой цели может быть использована в случае имплантации в разогретую подложку [2,14,17,18].

В настоящей работе методами Оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии исследуются состав и структура тонких приповерхностных слоев кремния, многократно имплантированных ионами углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 keV. Обсуждаются процессы кристаллизации в слоях кремния с избытком и недостатком углерода по отношению к стехиометрическому составу ($\text{SiC}_{1.4}$ и $\text{SiC}_{0.12}$) в широком температурном интервале 200–1400°C.

2. Эксперимент

В качестве подложек были использованы монокристаллические (100)-ориентированные пластины кремния размером $7 \times 12 \times 0.4$ mm с удельным сопротивлением $4\text{--}5 \Omega \cdot \text{cm}$. Имплантация ионов $^{12}\text{C}^+$ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 keV была выполнена при комнатной температуре в вакууме с использованием полной безмасляной откачки. Для предотвращения разогрева образцов плотность ионного тока поддерживалась ниже $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Изохронный отжиг был выполнен в вакууме (10^{-4} Pa) в температурном интервале 200–1400°C с шагом 100°C. После каждого отжига были измерены ИК-спектры пропускания как при перпендикулярном падении инфракрас-

Величины E , D , $R_p(E)$ и $\Delta R_p(E)$ ионов $^{12}\text{C}^+$ в Si, использованные при конструировании прямоугольного профиля распределения

E , keV	$D(\text{SiC}_{1.0})$, 10^{17} cm^{-2}	$D(\text{SiC}_{0.1})$, 10^{17} cm^{-2}	Профиль N_B (согласно [20])		Профиль N_G (согласно [21])	
			$R_p(E)$, nm	$\Delta R_p(E)$, nm	$R_p(E)$, nm	$\Delta R_p(E)$, nm
40	5.6	0.56	120.4	46	93	34
20	1.92	0.192	60	28.3	47	21
10	0.99	0.1	30.3	16.9	24	13
5	0.33	0.033	16.05	10.2	12.3	7
3	0.23	0.023	10.5	7.2	7.5	4.3

ных лучей на образец, так и при угле 73° от нормали к поверхности образца. Анализировалось изменение таких характеристик, как амплитуда, полуширина, площадь и положение пика ИК-спектра, с ростом температуры отжига. Часть образцов была отожжена при температуре 1250°C в течение 30 min в атмосфере аргона с незначительным содержанием кислорода с целью изучения стабильности пленок SiC.

Структура слоев контролировалась методом рентгеновской дифракции с применением узкоколлимированного ($0.05 \times 1.4 \text{ mm}$) монохроматического ($\text{CuK}\alpha$) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца. Интенсивность рентгеновских отражений вдоль дебаграммы измерялась через каждые 0.1° на микроденситометре MD-100.

ПЭМ-исследование проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении электронной пушки 100 kV. Для морфологических исследований применялся в основном метод светлого поля, когда структура образцов наблюдается в проходящем электронном пучке.

Состав слоев исследовался методом Оже-электронной спектроскопии.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследование состава слоев методом Оже-электронной спектроскопии. Для получения прямоугольного профиля распределения атомов углерода в кремнии было выбрано пять значений энергии и соответствующих доз таким образом [4] (см. таблицу), чтобы соотношение концентраций по глубине (до $\sim 120 \text{ nm}$) равнялось $N_C/N_{\text{Si}} = 1.0$ либо 0.1 (рис. 1, *a, b*). Приведенная на рис. 1 расчетная кривая $N_B(\text{calc})$ является суммой распределений, построенных для выбранных энергий E и доз D ионов углерода с использованием значений среднего проективного пробега ионов $R_p(E)$ и среднеквадратичного отклонения $\Delta R_p(E)$ согласно [20]. На этом же рисунке приведена расчетная кривая $N_G(\text{calc})$, являющаяся суммой гауссовых распределений, построенных с использованием $R_p(E)$ и $\Delta R_p(E)$ в соответствии с [21].

Экспериментальные кривые (кривые $N_C(\text{exp})$ и $N_O(\text{exp})$ на рис. 1, *a*), полученные методом Оже-электронной спектроскопии, показывают соотношение кон-

центраций атомов углерода и кислорода (N_C/N_{Si} и N_O/N_{Si}) по глубине образца после отжига при 1250°C в течение 30 min в атмосфере аргона с незначительным содержанием кислорода. Из рисунка видно, что средние значения концентраций углерода и кислорода превысили стехиометрические значения для SiC и SiO_2 и оказались равными $N_C/N_{\text{Si}} \approx 1.4$ и $N_O/N_{\text{Si}} \approx 2.6$. В процессе высокотемпературного отжига произошла десорбция атомов углерода со стороны поверхности и адсорбция атомов кислорода. Наличие четкой границы раздела $\text{SiO}_{2.6}\text{-SiC}_{1.4}$ позволяет предположить, что эти процессы взаимосвязаны. Проникновение атомов кислорода в глубь имплантированного слоя вплоть до подложки было показано также в работе [18]. Таким образом, можно считать нестабильными пленки карбида кремния, подвергнутые высокотемпературному отжигу в присутствии кислорода.

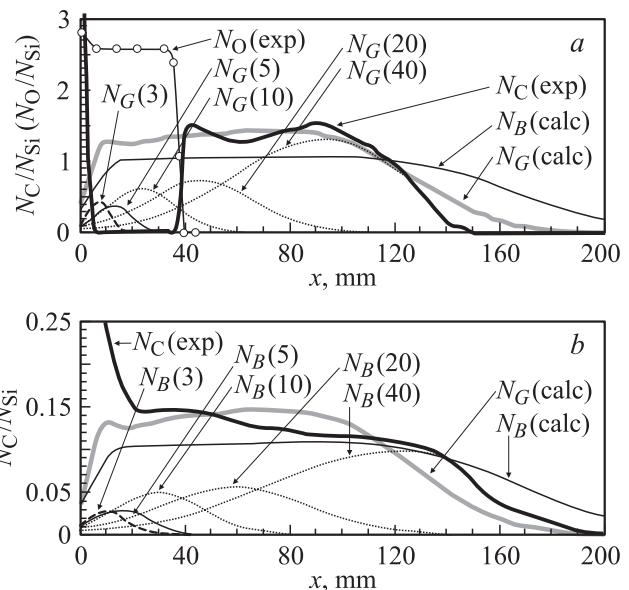


Рис. 1. Профили распределения ^{12}C в Si, полученные ионной имплантацией (см. таблицу). *a*) $N_C(\text{exp})$ и $N_O(\text{exp})$ — Оже-профили углерода и кислорода в слое после высокодозовой имплантации и отжига при $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение 30 min, N_B и N_G — расчетные профили согласно [20] и [21], где $N_G = N_G(40) + N_G(20) + N_G(10) + N_G(5) + N_G(3)$; *b*) $N_C(\text{exp})$ — Оже-профиль углерода в слое $\text{SiC}_{0.12}$ после имплантации.

В случае избыточной концентрации углерода ($\text{SiC}_{1.4}$) профиль $N_C(\text{exp})$ оказался близким по значению концентрации к расчетному профилю, полученному в соответствии с [21] (рис. 1, *a*). В случае низкой концентрации кривая профиля $N_C(\text{exp})$ имеет почти прямоугольную форму (рис. 1, *b*). Средние значения концентрации углерода оказались равными $N_C/N_{\text{Si}} \approx 0.12$. По значению концентрации углерода профиль $N_C(\text{exp})$ оказался близким к расчетному профилю, построенному согласно [20].

3.2. Исследование структуры слоя $\text{SiC}_{1.4}$ методом электронной микроскопии. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии пленок $\text{SiC}_{1.4}$ (рис. 2, *a*) после отжига при температуре 1200°C в течение 30 min показали, что слой $\text{SiC}_{1.4}$ представляет собой сплошную, однородную, мелкодисперсную поликристаллическую пленку (светлые участки). На некоторых картинах наблюдается наложение точечной и кольцевой электронограмм (ЭГ). Эти ЭГ снимались с участков, на которых происходило совмещение исследуемых объектов с моно- и поликристаллическими структурами (в нашем случае Si + $\text{SiC}_{1.4}$). Исследуемую область можно разделить на три участка (рис. 2, *b*): участок 1 состоит из слоя $\text{SiC}_{1.4}$; участок 2 включает в себя переходный слой Si– $\text{SiC}_{1.4}$ и слой

$\text{SiC}_{1.4}$; участок 3 — слой *c*-Si, переходный слой и слой $\text{SiC}_{1.4}$. Наложение точечной (*c*-Si) и кольцевой (SiC) ЭГ наблюдается в том случае, если просвечиваемая область включает в себя участок 3. На рис. 2, *a* наглядно демонстрируется микроструктура участков 1 (светлая область), 2 (переходная область) и 3 (темная область). Толщина слоя $\text{SiC}_{1.4}$ составляет примерно $0.1 \mu\text{m}$, а переходного слоя между Si и $\text{SiC}_{1.4}$ — $\sim 0.01 \mu\text{m}$.

Анализ кристаллографической структуры образцов проводился по ЭГ: кольцевым для SiC и точечным для Si (рис. 2, *a*). Для точечных рефлексов Si не наблюдалось сложной точечной ЭГ, характерной для поликристаллического образца с размером зерен в несколько μm и менее. Поэтому можно полагать, что вблизи границы раздела Si– $\text{SiC}_{1.4}$ (участок 3) кремний в целом практически сохранил свою предварительную монокристаллическую структуру.

Постоянная прибора ($2\lambda L$), вычисленная по точечным ЭГ решетки кремния, составила величину $3.53 \pm 0.01 \text{ nm} \cdot \text{nm}$. Средние значения D_0 наиболее интенсивных колец составили 10.4, 14.0, 22.9 и 26.9 nm. Диаметры второго, третьего и четвертого колец хорошо совпадают с расчетными значениями диаметров колец (111), (220) и (311) ГЦК-решетки β -SiC с межплоскостными расстояниями $d = 0.2518, 0.1542$ и 0.1311 nm . Отсутствие некоторых колец на ЭГ связано с их слабой интенсивностью. Диаметр первого кольца (10.4 nm) соответствует рефлексам от плоскостей с межплоскостным расстоянием $d = 2\lambda L/D_0 = 0.3394 \text{ nm}$. Плоскости с таким большим значением d не характерны для Si, SiO_2 , α - и β -SiC, а соответствуют только системе плоскостей (002) графита с межплоскостным расстоянием $d = 0.338 \text{ nm}$.

3.3. Исследование слоев $\text{SiC}_{1.4}$ и $\text{SiC}_{0.12}$ методом рентгеновской дифракции. После отжига образцов ($\text{SiC}_{1.4}$ на Si) в вакууме 10^{-4} Pa при температурах 1200 и 1400°C на рентгенограммах наблюдаются интенсивные линии поликристаллической фазы β -SiC и слабые линии поликристаллической фазы Si (рис. 3, *a, b*). Интегральная интенсивность линий β -SiC после отжига при 1400°C оказалась значительно ниже, чем при 1200°C . По-видимому, это связано с нестабильностью карбида кремния и уменьшением объема фазы вследствие десорбции углерода из слоя.

Отсутствие линий SiC после отжига при температурах 900 – 1100°C указывает на низкую способность атомов к перемещению в слое при этой концентрации углерода. Это может быть вызвано наличием стабильных кратных связей типа Si = C, Si \equiv C, C = C, C \equiv C, Si = Si, Si \equiv Si и прочих кластеров, препятствующих диффузии атомов в слое. Требуется более высокая энергия для их распада, и поэтому кристаллиты SiC образуются при температуре 1200°C , а не 850 – 900°C [6,7].

Исследования структуры слоев $\text{SiC}_{0.12}$ на Si показали, что сразу после имплантации в области линии Si(111) ($\theta = 14.3^\circ$) наблюдается широкая диффузная линия аморфного кремния (рис. 4, *a*). Отжиг при 800°C

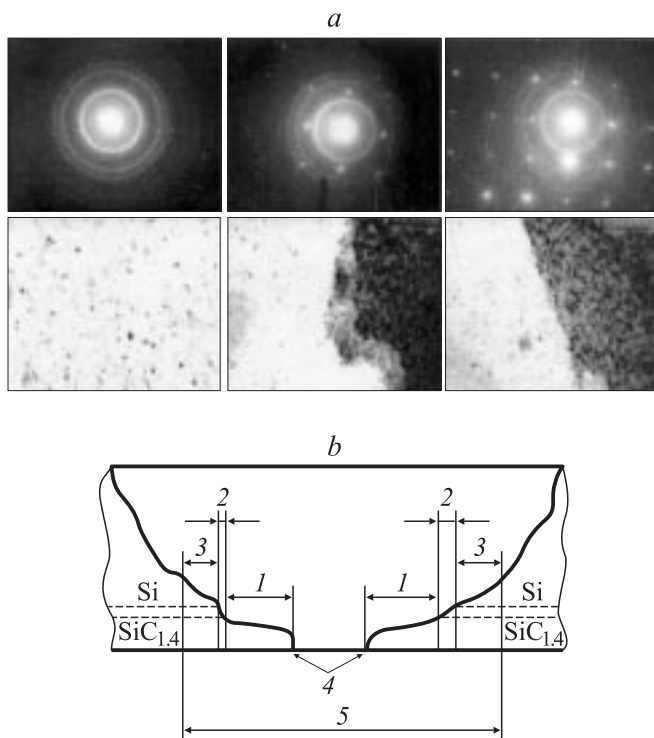


Рис. 2. Электронная микроскопия слоя $\text{SiC}_{1.4}$. *a*) — электронограммы на просвет и микроструктура ($\times 50000$) от слоев $\text{SiC}_{1.4}$: кольца — SiC, точечные рефлексы — Si, светлые участки — слой $\text{SiC}_{1.4}$, темные участки — слой *c*-Si; *b*) — схематический разрез исследуемого образца: 1 — участки $\text{SiC}_{1.4}$, 2 — участки переходного слоя Si– $\text{SiC}_{1.4}$, 3 — участки двойной дифракции, 4 — сквозное отверстие, 5 — просвечиваемый участок.

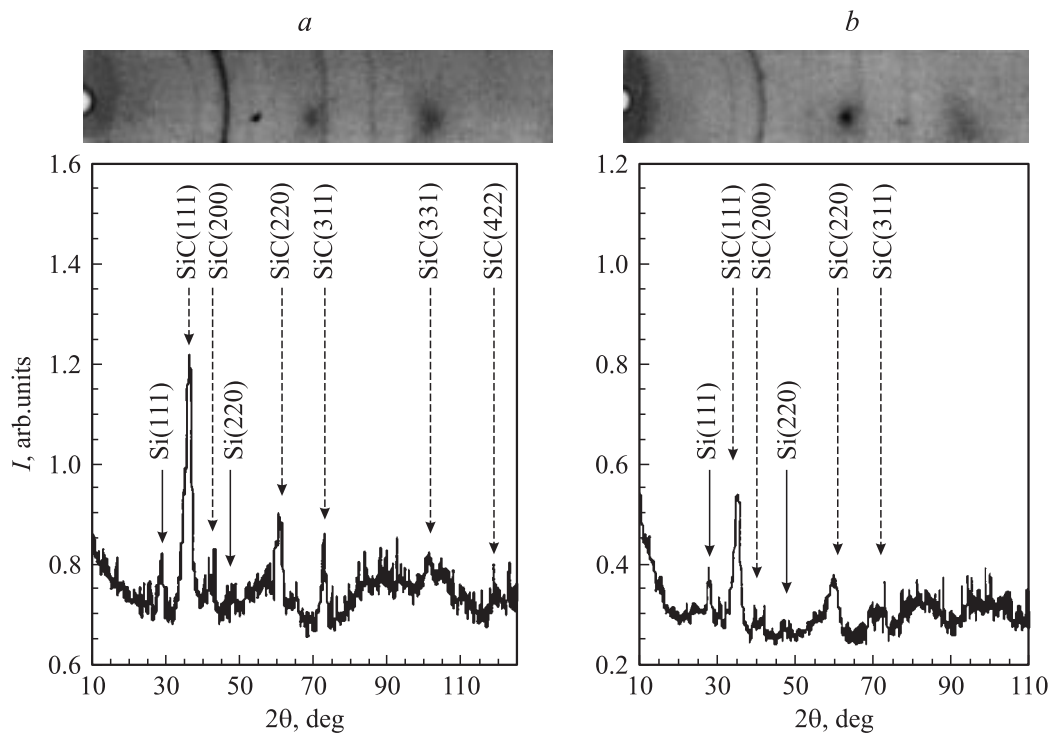


Рис. 3. Рентгенограммы от слоя $\text{SiC}_{1.4}$ после отжига в течение 30 min при температурах 1200 (a) и 1400°C (b).

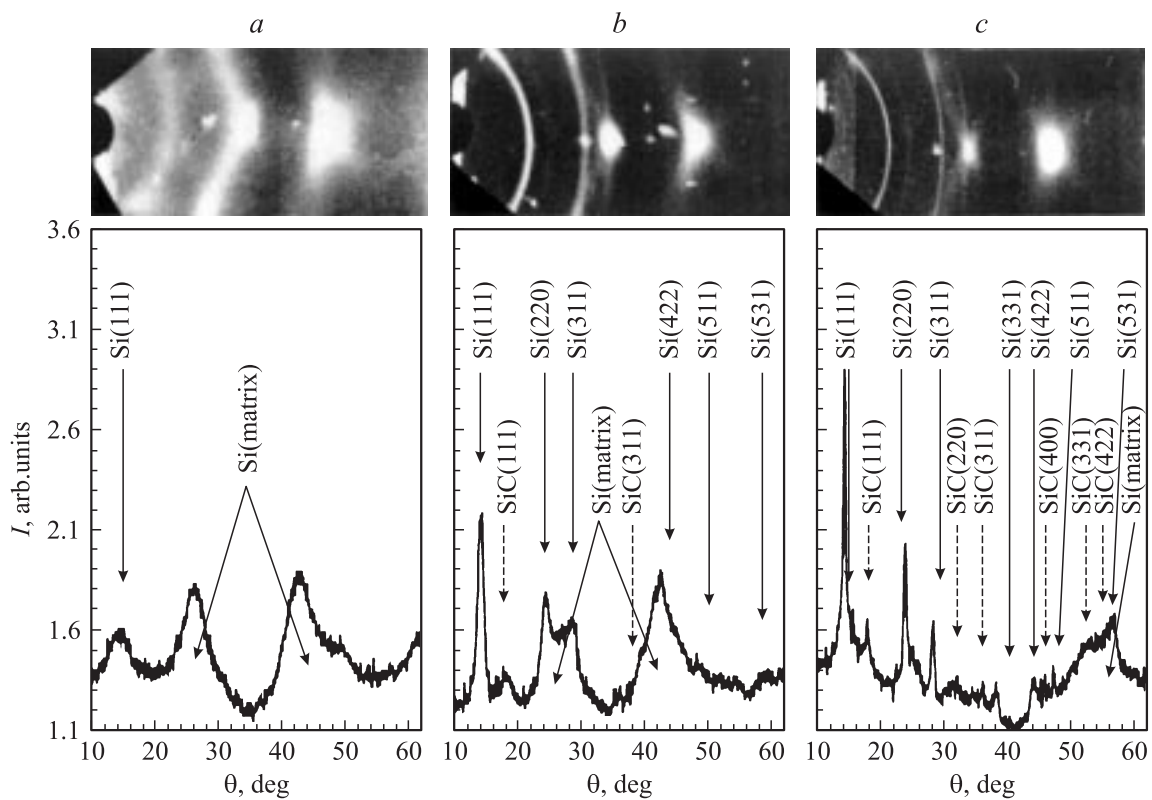


Рис. 4. Рентгенограммы от слоя $\text{SiC}_{0.12}$ после имплантации ионов углерода (a) и отжига при 1000 (b) и 1250°C (c) в течение 30 min. Камера РКД.

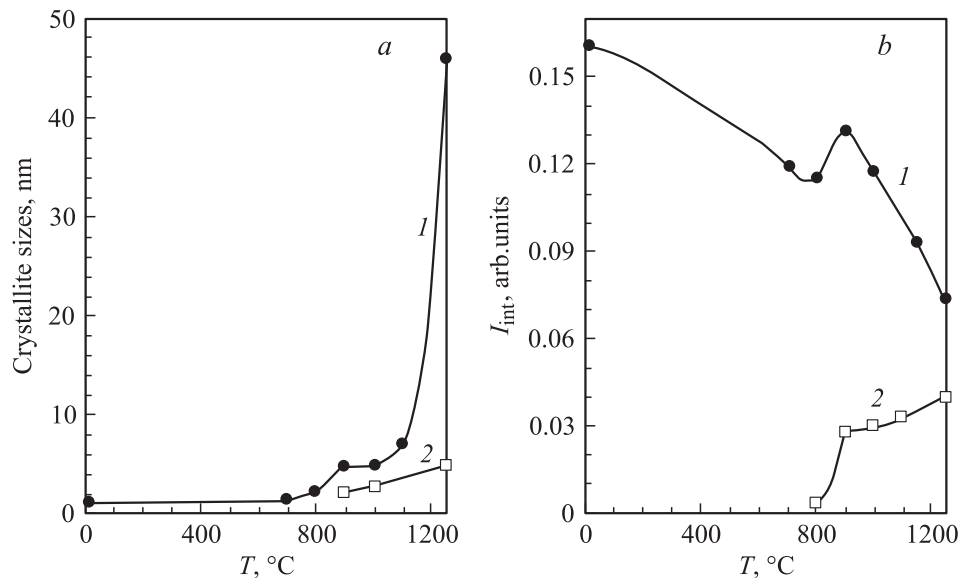


Рис. 5. Средний размер кристаллитов Si (1) и SiC (2) в плоскости (111) (a) и интегральная интенсивность линий Si (111) (1) и SiC (111) (2) после имплантации ионов $^{12}\text{C}^+$ в ($\text{SiC}_{0.12}$) и отжига (b).

вызывает сужение линии, при 900°C — резкое сужение линии и появление линий Si(220) и Si(311), что указывает на образование поликристаллической фазы Si. После отжига при 900 – 1000°C наблюдается появление двух слабых линий β -SiC, при 1250°C — уменьшение интегральной интенсивности линий Si (рис. 4, b, c).

На рис. 5, a показано изменение среднего размера кристаллитов Si (кривая 1) и SiC (кривая 2) в плоскости (111) с ростом температуры отжига. В области низких температур кривая характеризуется медленным ростом размеров кристаллитов Si. Имплантация углерода вызвала аморфизацию кремния с образованием множества хаотически ориентированных слабоупорядоченных наноразмерных областей Si размером ~ 1.5 nm. С ростом температуры отжига наблюдается рост размеров кристаллитов Si до 47 nm при 1250°C . Полной рекристаллизации Si препятствуют образовавшиеся кристаллиты β -SiC.

На рис. 5, b представлена интегральная интенсивность линии Si(111), пропорциональная объему отражающего вещества [2,2]. Кривая имеет три участка в температурных интервалах 20 – 800 , 800 – 900 и 900 – 1250°C . Имея максимальное значение после имплантации, величина I_{int} уменьшается при 800°C . При этом размеры кристаллитов Si увеличиваются от 1.1 до 2.2 nm. Предполагается, что причиной этого является образование и рост кристаллита Si внутри слабоупорядоченной нанобласти с вытеснением атомов углерода в окружающее пространство, которое уже не вносит вклада в интенсивность линии Si(111) ввиду повышенной концентрации углерода. Кроме того, идет рекристаллизация кремния со стороны подложки. Можно полагать, что после отжига при 800°C приблизительно $k_{800} = [I_{\text{int}}(800)/I_{\text{int}}(20)] \cdot 100\% = 72\%$ атомов кремния

в слое входит в состав кристаллитов Si. Оставшиеся атомы Si (28%) находятся в аморфной смеси атомов Si и C либо присоединяются к подложке.

В интервале 800 – 900°C наблюдается рост как размеров кристаллитов Si (от 2.2 до 4.7 nm), так и объема поликристаллической фазы Si (рис. 5). Теперь $k_{900} \approx 82\%$. Это вызвано образованием кристаллита SiC в местах скопления углерода при 900°C с присоединением избыточных атомов кремния к кристаллитам Si. Интенсивный рост размеров кристаллитов Si вызван также их объединением. Рост числа линий Si указывает на улучшение кристаллической структуры зерен. Можно полагать, что сравнительно низкая температура кристаллизации Si является причиной низкотемпературного формирования кристаллитов β -SiC (900°C).

После отжига при температурах 1000 и 1250°C имеет место некоторый рост объема фазы и размеров кристаллитов β -SiC, а также уменьшение величины k вследствие рекристаллизации со стороны подложки: $k_{1000} \approx 73\%$ и $k_{1250} \approx 46\%$. Размеры кристаллитов Si увеличиваются почти в 10 раз (до 47 nm) за счет их объединения друг с другом. Вероятно, имеет место разрушение неустойчивых дефектных кристаллитов при высоких температурах.

На рис. 6 схематически представлено изменение структуры слоя $\text{SiC}_{0.12}$, его фазового состава в объемном выражении и среднего размера зерен с ростом температуры отжига. Диаграмма построена на основе зависимостей, приведенных на рис. 5, a, b. Области аморфной смеси Si-C и c -Si рассчитаны с помощью соотношения аморфная смесь $\text{Si-C} + c\text{-Si} = 100\%$ — (поли-SiC + поли-Si + аморфный Si).

Рост объема поликристаллических фаз Si при 900°C и β -SiC при 900 – 1000°C происходит за счет присоединения атомов аморфной Si-C-фазы (рис. 6, a, b),

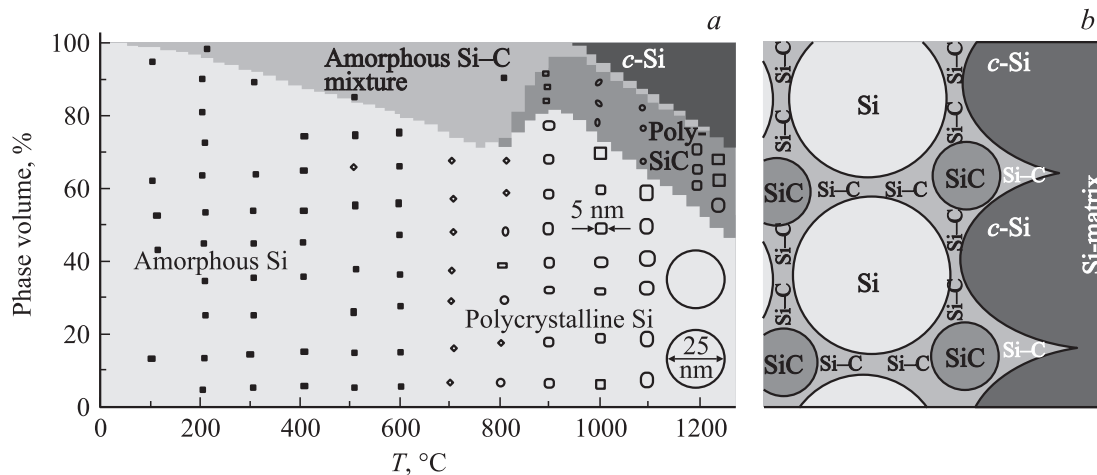


Рис. 6. Кристаллизация слоя $\text{SiC}_{0.12}$. *a* — соотношение объемов фаз при различных температурах отжига, *b* — формирование кристаллических нанозерен Si и SiC (900–1000°C).

формирующейся в интервале 100–800°C вследствие выдавливания атомов углерода из зоны формирования кристаллитов Si. После высокотемпературного отжига при 1200°C (рис. 6) слой $\text{SiC}_{0.12}$ состоит из поликристаллического кремния (50% объема) со средним размером зерен 25 nm, нанозернистого карбида кремния с размером зерен 5 nm (25%) и рекристаллизованного со стороны подложки кремния *c*-Si (25%).

После отжига при температуре 1400°C значения интенсивности линий поликристаллической фазы Si стали значительно меньше интенсивности линий β -SiC (рис. 7). Отсюда следует, что на подложке кремния получен рекристаллизованный слой Si с вкраплениями кристаллитов β -SiC.

В процессе роста размеров кристаллитов проявляется основной термодинамический закон: в изолированной системе процессы, протекающие с увеличением свободной энергии, запрещены. Объединение двух кристаллитов имеет место в случае, если это сопровождается выигрышем в энергии, превышающим ее затраты на разрушение кристаллитов. При этом происходит перераспределение атомов с изменением длин химических связей и углов между ними для реализации более

выгодного энергетического состояния, которым является состояние с тетраэдрически ориентированными связями, характерными для кристаллических фаз Si и SiC.

Согласно данным Оже-электронной спектроскопии, концентрация атомов углерода в слое составляет $N_C/N_{\text{Si}} = 0.12/1$ (рис. 1). Тогда предельно возможное соотношение атомов, вошедших в состав SiC и Si есть $N_{\text{SiC}}/N_{\text{Si}} = 0.24/0.88$. Как видно из рис. 5, *b*, максимальное количество поли-SiC получено при 1250°C: $I_{\text{int}}(\text{SiC}) = 0.040$. Для поли-Si $I_{\text{int}}(\text{Si}) = 0.131$ при 900°C. Таким образом, $I_{\text{int}}(\text{SiC})/I_{\text{int}}(\text{Si}) = 0.30$, что сравнимо с данными Оже-электронной спектроскопии.

3.4. Исследования методом ИК-спектроскопии. На рис. 8 представлены спектры ИК-пропускания от имплантированного ионами углерода образца кремния ($\text{SiC}_{1.4}$ на Si) до и после изохронного отжига в вакууме в интервале температур 200–1400°C. Спектры измерены как при перпендикулярном падении ИК-лучей на образец, так и при угле 73° от нормали к поверхности образца. Наблюдается пик пропускания с максимумом на частоте 750 cm^{-1} , характерный для аморфного карбида кремния [6]. В процессе дальнейшего отжига пик смещается вправо до 805 cm^{-1} , увеличивает свою амплитуду и сужается. После отжига при температуре 1000°C в случае падения ИК-излучения на поверхность образца под углом Брюстера (73° от нормали) наблюдается появление пика *LO*-фононов SiC при частоте 955 cm^{-1} . С ростом температуры отжига пик увеличивает свою амплитуду синхронно с пиком поперечных оптических фононов (*TO*-фононов) карбида кремния. Возрастание температуры отжига в интервале 1000–1300°C ведет к нелинейному увеличению длины волны *LO*-фононов в максимуме амплитуды от 955 до 980 cm^{-1} . Затем она выходит на насыщение (рис. 9, *a*).

В аналогичных спектрах для слоев $\text{SiC}_{0.12}$ на Si наблюдается пик пропускания с максимумом на частоте 720 cm^{-1} (рис. 9, *b*), который также характерен для

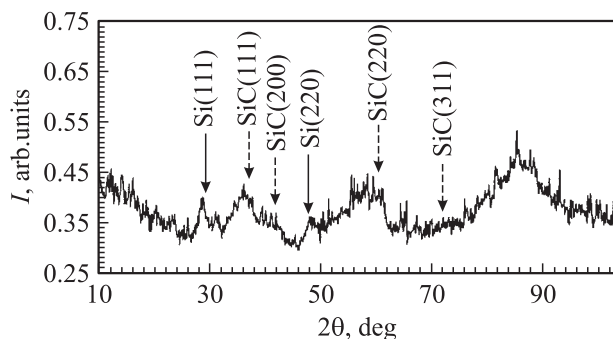


Рис. 7. Рентгенограмма после отжига имплантированного образца $\text{SiC}_{0.12}$ при 1400°C в течение 30 min. Камера РКУ-114М1.

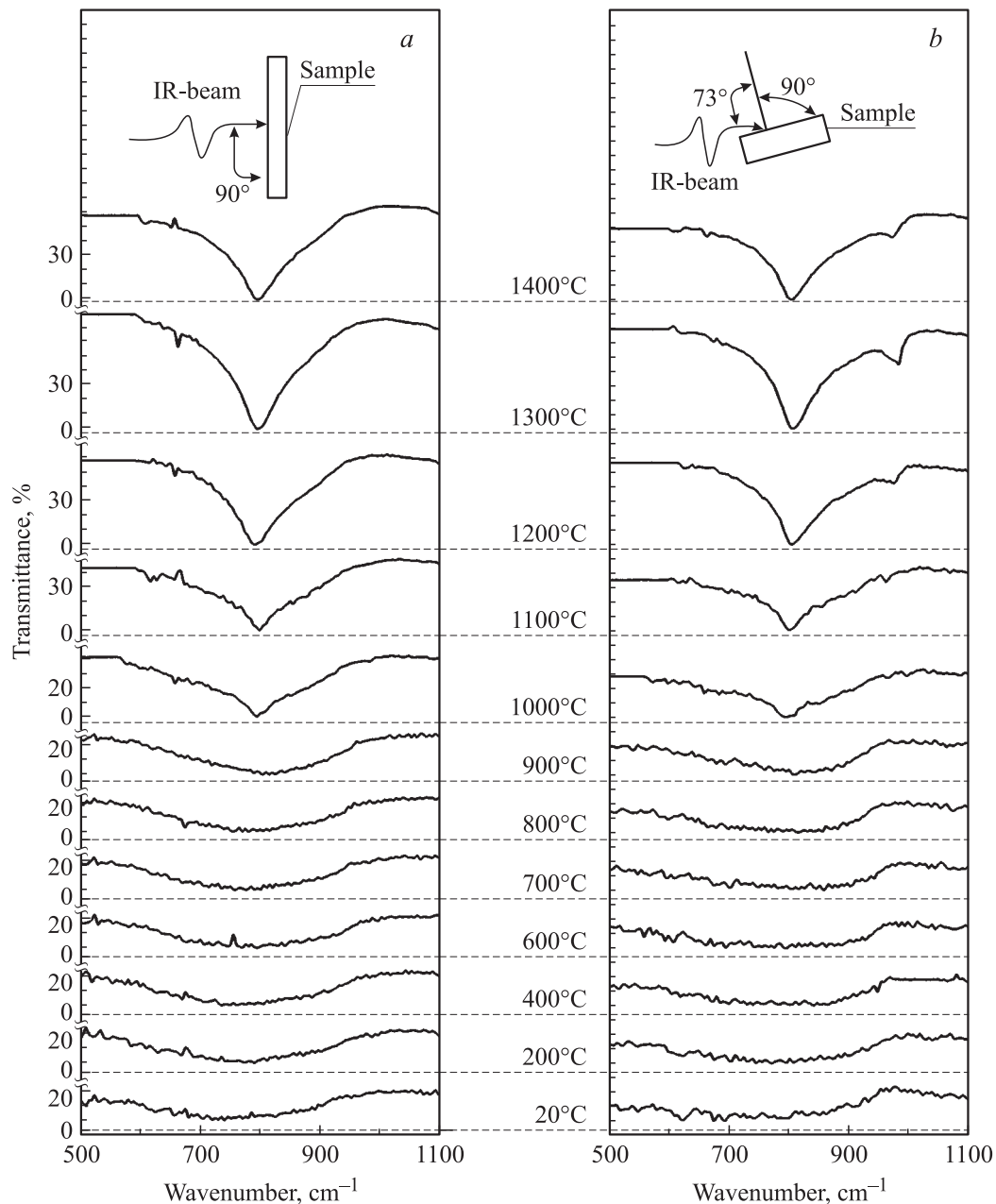


Рис. 8. Зависимость от температуры отжига спектров ИК-пропускания слоя $\text{SiC}_{1.4}$, полученных при перпендикулярном падении ИК-излучения на образец (а) и при угле падения 73° от нормали к поверхности образца (б).

аморфной смеси атомов С и Si [6]. В процессе дальнейшего отжига пик смещается вправо, увеличивает свою амплитуду и сужается. Пика LO -фононов не наблюдалось. Это может быть связано с низкой концентрацией атомов углерода в слое $\text{SiC}_{0.12}$.

Если считать, что каждому виду связей соответствует поглощение на какой-либо частоте, то положение максимума ИК-пропускания определяет некий вид связей, на который приходится максимум поглощения при данной температуре. Положение максимума пика для TO -фононов плавно смещается от 750 до 805 cm^{-1} с ростом температуры отжига до 900°C (рис. 9, а),

что свидетельствует о формировании тетраэдрических связей, характерных для SiC [6]. Наиболее интенсивно максимум пика смещается во время отжига при 200°C и в интервале $700\text{--}900^\circ\text{C}$, что указывает на интенсивные процессы упорядочения слоя $\text{SiC}_{1.4}$. Дальнейший отжиг до 1400°C не приводит к смещению максимума пика. Это может быть объяснено завершением процесса формирования $\beta\text{-SiC}$. Однако, как видно из рис. 9, а, если кривые TO -фононов выходят на насыщение и не дают дополнительной информации в температурном интервале $900\text{--}1400^\circ\text{C}$, то кривые LO -фононов претерпевают существенные изменения при этих температу-

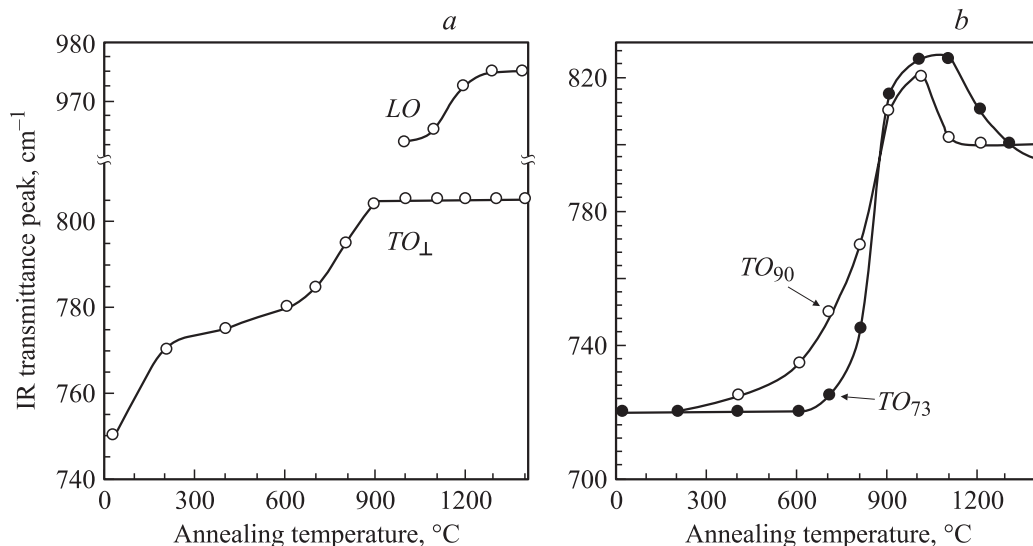


Рис. 9. Волновое число максимума ИК-пропускания для TO - и LO -фононов SiC в зависимости от температуры отжига. *a* — $\text{SiC}_{1.4}$, *b* — $\text{SiC}_{0.12}$.

рах, что указывает на структурные изменения в ионно-имплантированном слое. Можно полагать, что формирование тетраэдрических связей $\text{Si}-\text{C}$ необходимой длины и углов между ними не завершается вплоть до 1300 $^{\circ}\text{C}$, что находится в соответствии с данными рентгеновской дифракции.

Положение максимума пика ИК-пропускания для TO -фононов в случае $\text{SiC}_{0.12}$ неравномерно смещается от 720 до 820 cm^{-1} с ростом температуры отжига до 1000 $^{\circ}\text{C}$ и возвращается к 800 cm^{-1} при 1100 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 9, *b*). При этом до температуры 600 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается слабый сдвиг максимума, а затем имеет место скачкообразный сдвиг от 735 до 820 cm^{-1} в интервале 600–1000 $^{\circ}\text{C}$. Дальнейший отжиг в интервале 1100–1400 $^{\circ}\text{C}$ не приводит к смещению максимума пика. Таким образом, максимум пика достигает положения 805–810 cm^{-1} при 900 $^{\circ}\text{C}$. Мы полагаем, что смещение максимума пика отражает следующий факт: энергетически невыгодные длинные одинарные связи $\text{Si}-\text{C}$, поглощающие на низких частотах, распадаются во время отжига при 600–900 $^{\circ}\text{C}$, тогда как более сильные короткие связи $\text{Si}-\text{C}$, поглощающие на более высоких частотах, формируются.

Причина скачкообразного сдвига максимума пика в случае $\text{SiC}_{0.12}$ может заключаться в следующем. Для регистрации поглощения на частоте $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ необходимо наличие микрообластей с близким к стехиометрии (SiC) составом атомов, связанных друг с другом тетраэдрическими связями $\text{Si}-\text{C}$. Для появления таких областей в слое с концентрацией углерода ниже стехиометрической необходимо интенсивное перемещение атомов, сопровождаемое процессами кристаллизации. Данные рентгеновской дифракции (рис. 5) указывают на формирование кристаллитов Si и SiC при температурах 800 и 900 $^{\circ}\text{C}$ соответственно. Именно при этих температурах

происходит скачкообразный сдвиг максимума пика ИК-пропускания к 800 cm^{-1} (рис. 9, *b*).

Полагая, что амплитуда ИК-пропускания при волновом числе 800 cm^{-1} пропорциональна концентрации тетраэдрически ориентированных связей $\text{Si}-\text{C}$, мы провели измерения амплитуды при 800 cm^{-1} после имплантации и отжига (рис. 10). Были также проведены измерения амплитуд для частот 700, 750, 850 и 900 cm^{-1} . Мы полагаем, что ионно-имплантированный слой состоит в основном из различных комбинаций девяти видов одинарных и кратких связей типа $\text{Si}-\text{C}$, $\text{Si}=\text{C}$, $\text{Si}\equiv\text{C}$, $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}=\text{Si}$, $\text{Si}\equiv\text{Si}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ [13,15]. Возможно также наличие удлиненных одинарных, полуторных, свободных („болтающихся“) и гибридных связей и резонансов, поглощающих на разных частотах. При этом мы исходим из контура спектра ИК-пропускания, охватывающего большой диапазон частот [23,24]. Интегральный характер контура спектра ИК-пропускания рассматривался также в работах [2,14,17], где спектры ИК-поглощения слоев SiC были разложены на две или три компоненты, одна из которых относилась к аморфному SiC , а остальные — к $\beta\text{-SiC}$.

Из рис. 10, *a* следует, что амплитуды почти всех частот возрастают при температуре 400 $^{\circ}\text{C}$, что может быть вызвано формированием включений $\alpha\text{-SiC}$ в слое $\text{SiC}_{1.4}$. Некоторый рост амплитуды при 800 cm^{-1} указывает на то, что формирование тетраэдрических связей начинается при достаточно низких температурах. Амплитуды при 700 и 900 cm^{-1} во всем температурном интервале 20–1400 $^{\circ}\text{C}$ существенным образом не изменились. Более значительно возрастают амплитуды при 800 cm^{-1} и близлежащих к ней частот 750 и 850 cm^{-1} после отжига при температурах 800–1300 $^{\circ}\text{C}$. Наиболее интенсивный рост амплитуды при 800 cm^{-1} наблюдается в интервалах 900–1000 и 1100–1300 $^{\circ}\text{C}$. Из этого сле-

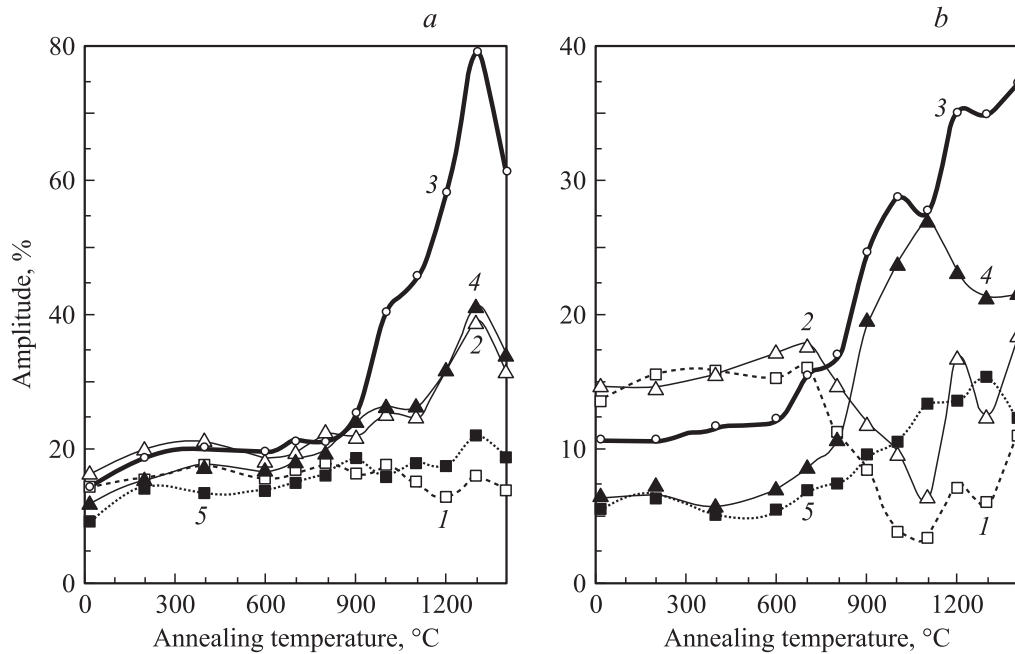


Рис. 10. Зависимость от температуры отжига амплитуды ИК-пропускания при волновых числах 700 (1), 750 (2), 800 (3), 850 (4) и 900 см⁻¹ (5) для перпендикулярного падения ИК-лучей на образец. *a* — SiC_{1.4}, *b* — SiC_{0.12}.

дует, что процесс интенсивного формирования тетраэдрических связей Si–C, начинаясь при 800°C, в интервале 900–1000°C приобретает лавинообразный характер. Замедление скорости их формирования при температуре 1100°C может быть вызвано ее недостаточностью для распада прочных связей типа C=C, C≡C, Si=C, Si≡C и прочных кластеров, имеющих в слое SiC_{1.4}. Отжиг при 1200–1300°C привел к их интенсивному распаду и быстрому росту числа тетраэдрических связей Si–C, а также к появлению интенсивных линий поликристаллической фазы SiC на рентгенограммах.

При 1300°C наблюдаются максимальные значения амплитуд ИК-спектров во всем диапазоне частот. В интервале 1000–1300°C происходит рост амплитуды пика LO-фононов (рис. 8), что указывает на усовершенствование структуры слоя карбида кремния. Однако отжиг при 1400°C приводит к снижению амплитуд во всем интервале частот 700–900 см⁻¹, а также амплитуды LO-фононов, что, по-видимому, связано с распадом SiC в результате процессов десорбции углерода из слоя. Это находится в согласии с данными рентгеновской дифракции (рис. 3). В работе [12] методом ИК-спектроскопии было продемонстрировано ослабление и уширение SiC-пика после обработки пленок большим числом лазерных импульсов в атмосфере воздуха вследствие взаимодействия Si с кислородом и освобождения атомов углерода.

На рис. 10, *b* представлены амплитуды ИК-пропускания для LO-фононов в слое SiC_{0.12}. Амплитуда при 800 см⁻¹ практически не меняется в интервале 20–600°C. Интенсивный рост амплитуды при темпера-

туре 700°C может быть вызван отсутствием большого числа оптически неактивных SiC-кластеров (цепочек, плоских сеток и т.д.) [9,15,25] вследствие низкой концентрации углерода. Действительно, рост амплитуды при 800 см⁻¹ в 2.5 раза (от 12 до 29%) в интервале температур 600–1000°C (рис. 10, *b*) происходит при почти неизменной площади под пиком ИК-пропускания (рис. 11, *b*), т.е. рост числа тетраэдрических связей Si–C происходит за счет распада других оптически активных связей Si–C. Таким образом, слой SiC_{0.12} состоит преимущественно из атомов кремния с преобладанием связей типа Si–Si и длинных слабых связей Si–C, поглощающих на низких частотах и распадающихся при пониженной температуре.

Амплитуда для всех частот 700–900 см⁻¹ практически не меняется в интервале 20–600°C (рис. 10, *b*). Начиная с температуры 700°C наблюдается неравномерный рост амплитуды при частотах 800, 850 и 900 см⁻¹. При этом для частоты 850 см⁻¹ имеет место ее уменьшение в интервале 1200–1400°C. Для низких частот 700 и 750 см⁻¹ наблюдается уменьшение амплитуды в интервале 800–1100°C, после чего она претерпевает зигзагообразный рост. Таким образом, для слоя SiC_{0.12} с ростом температуры отжига наблюдается рост амплитуд на высоких частотах ($T > 600^\circ\text{C}$) за счет их уменьшения на низких частотах ($T > 700^\circ\text{C}$).

Пик при низких температурах отжига имел большую полуширину 230 см⁻¹ (рис. 12, *b*) и был сдвинут влево с максимумом в интервале 720–730 см⁻¹. Значения амплитуд при 700 и 750 см⁻¹ превосходят значения амплитуд при 850 и 900 см⁻¹, что отражает более

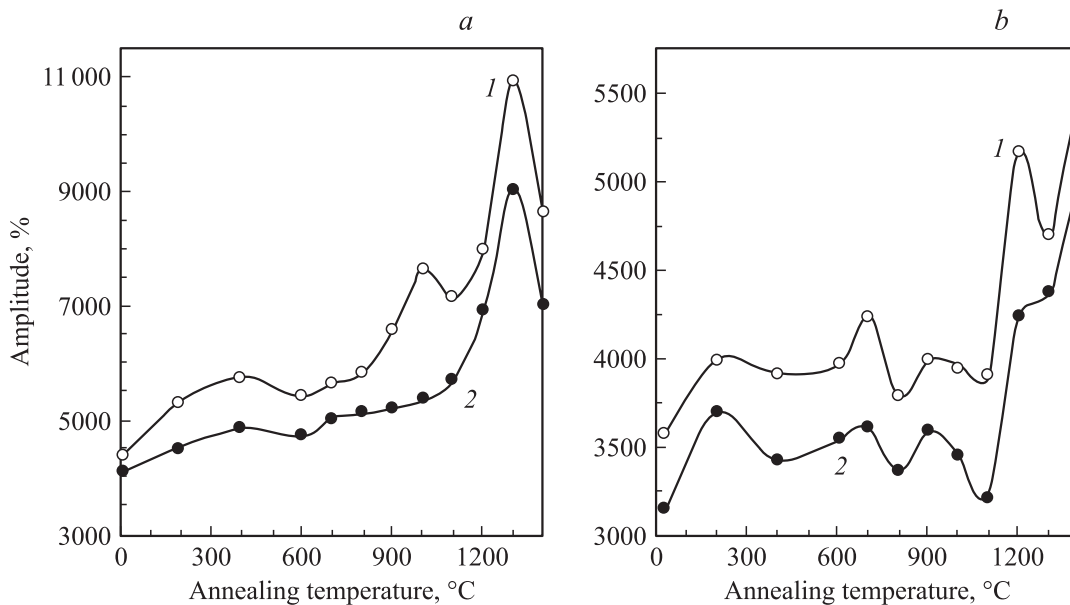


Рис. 11. Зависимость от температуры отжига площади под пиком ИК-пропускания для TO -фононов при нормальном падении ИК-лучей на образец (1) и при падении под углом 73° от нормали к поверхности (2). a — $SiC_{1.4}$, b — $SiC_{0.12}$.

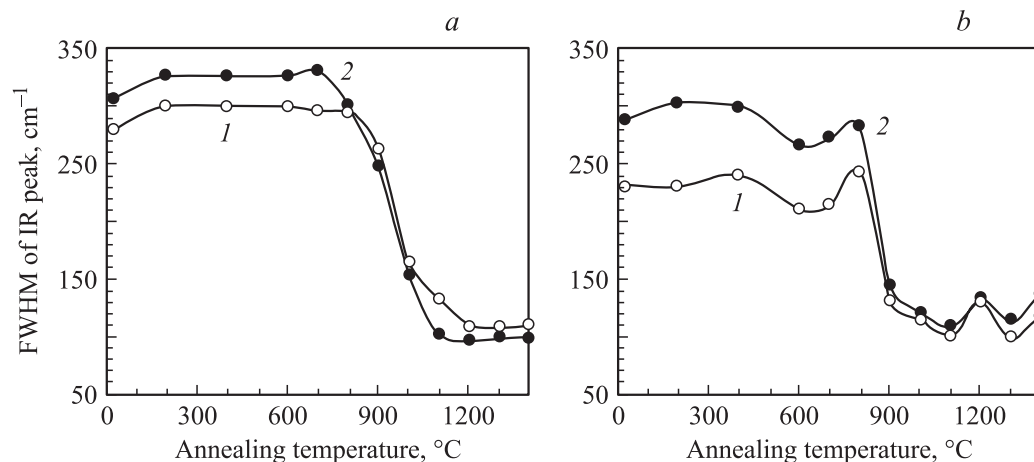


Рис. 12. Зависимость от температуры отжига полуширины пика ИК-пропускания для TO -фононов при нормальном падении ИК-лучей на образец (1) и при падении под углом 73° от нормали к поверхности (2). a — $SiC_{1.4}$, b — $SiC_{0.12}$.

высокое содержание длинных одинарных связей Si–C в слое. В процессе отжига до 800°C пик смещается вправо до 770 cm^{-1} . Наблюдающийся сдвиг максимума пика к 820 cm^{-1} , а также значительный рост амплитуды при 850 cm^{-1} в интервале $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ вызван формированием укороченных связей Si–C. Это может иметь место при формировании кристаллитов кремния, сопровождающемся вытеснением углерода за пределы кристаллита и ростом его концентрации на границах. Согласно данным рентгеновской дифракции, средний размер кристаллита Si составляет при 900°C величину порядка 5 nm . Если предположить, что вытесненные атомы углерода расположены на его границах в слое толщиной приблизительно в один монослой атомов ($\sim 0.5\text{ nm}$), объем кристаллита Si превосходит объем монослоя в 1.37 раза для кристаллита в виде куба или шара.

Концентрация углерода в монослое после вытеснения составит величину $N_C/N_{Si} \approx 0.3$ вместо 0.12 до отжига. Таким образом, создаются условия для формирования в межкристаллитном пространстве кристаллитов SiC с присоединением избыточных атомов кремния к кристаллитам Si.

Были проведены измерения полуширины пика ИК-пропускания (рис. 12). Сужение пика происходит в результате формирования тетраэдрических связей, поглощающих на частоте 800 cm^{-1} , и распада связей, поглощающих на частотах, удаленных от 800 cm^{-1} . Поскольку тетраэдрическая связь соответствует кристаллической фазе карбида кремния, сужение SiC-пика связано с процессом упорядочения слоя SiC_{1.4}. В интервале $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ наблюдается резкое сужение пика от 300 до 110 cm^{-1} , далее полуширина существенно не

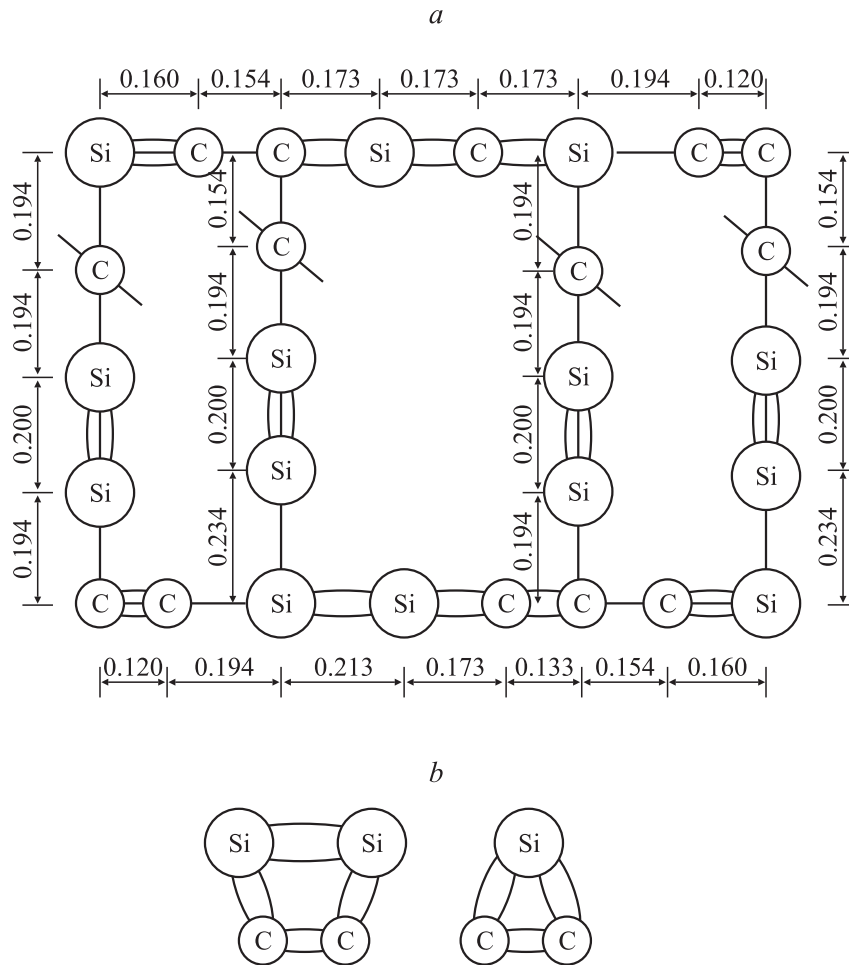


Рис. 13. Кластеры Si–C в слое $\text{SiC}_{1.4}$. *a* — группа линейных цепочек атомов, формально представленная в виде плоской замкнутой сетки, *b* — прочные кластеры с кратными связями. Расстояния между кластерами указаны в нанометрах.

изменяется (рис. 12, *a*). Наиболее интенсивно процесс протекает в интервале $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Однако появление рентгеновских линий поликристаллического SiC наблюдается после отжига при 1200°C и выше (рис. 3). Отсюда следует, что для $\text{SiC}_{1.4}$ появление поликристаллической фазы $\beta\text{-SiC}$ регистрируется тогда, когда процесс формирования тетраэдрических связей (сужения линий) уже является в значительной мере завершенным. На взаимосвязь между размерами кристаллитов SiC и полушириной пика указывалось также в [14,17].

Ввиду того что амплитуда пика на какой-либо частоте является пропорциональной поглощению на этой частоте, общая площадь [14,17] под пиком отражает суммарное поглощение ИК-излучения на всех частотах, т.е. она пропорциональна числу всех видов поглощающих связей Si–C [9,15,26]. На рис. 11, *a* представлены кривые зависимости площади под пиком ИК-пропускания, соответствующего *TO*-фононам, от температуры отжига при падении ИК-излучения на образец под прямым углом (кривая 1) и под углом 73° от нормали к поверхности (кривая 2) для спектров, приведенных на рис. 8 (слой $\text{SiC}_{1.4}$). Кривая роста площади имеет три

максимума при 400 , 1000 и 1300°C . Это может быть связано с процессами формирования и распада связей и кластеров в слое. Например, рост площади в интервале $20\text{--}400^\circ\text{C}$, вероятно, связан с формированием гексагональных связей, характерных для $\alpha\text{-SiC}$.

Площадь под пиком сразу после имплантации имеет наименьшее значение, т.е. до отжига имплантированный слой состоит преимущественно из оптически неактивных кластеров. Около 30% атомов углерода находятся в связанном состоянии и 70% в оптически неактивном состоянии, если предположить, что после отжига при 1300°C $\sim 70\%$ атомов углерода в слое $\text{SiC}_{1.4}$ находятся в связанном состоянии с атомами кремния и участвуют в поглощении. Это утверждение не противоречит данным работ [9,14,15,17,18,26], где был показан рост площади после отжига, свидетельствующий о большом числе несвязанных атомов углерода после имплантации.

Уменьшение площади в интервале $400\text{--}600^\circ\text{C}$ вызвано распадом удлиненных одинарных связей, поглощающих на низких частотах (рис. 10, *a*). Дальнейший незначительный рост площади в интервале $600\text{--}800^\circ\text{C}$ вызван ростом поглощения на всех частотах, что указывает на

рост числа всех видов оптически активных связей в слое $\text{SiC}_{1.4}$. Это может происходить в случае начала распада плоских сеток кластеров и цепочек (рис. 13, *a*) [15,26]. Значительный рост за счет этого площади в интервале $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ вызван ростом поглощения на частотах $800 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, что свидетельствует об интенсивном формировании тетраэдрической и близких к ней связей (рис. 10, *a*). При этом общее количество атомов углерода, находящихся в оптически активном состоянии, увеличилось с 30 до 50%.

Дальнейшее незначительное уменьшение площади при 1100°C вызвано снижением поглощения на частотах 700, 750 и 850 cm^{-1} на фоне некоторого увеличения поглощения на частоте 800 cm^{-1} . Другими словами, происходит некоторый рост числа тетраэдрических связей в SiC за счет распада длинных одинарных связей и связей, близких к тетраэдрической.

Интенсивный рост площади в интервале $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$ обусловлен ростом числа всех видов связей, поглощающих на всех рассмотренных частотах. Количество атомов углерода, находящихся в оптически активном состоянии, вырастает с 50 до 70%. Это может иметь место при появлении дополнительного источника свободных атомов углерода, ранее бывших в оптически неактивном состоянии. Например, подобный эффект может наблюдаться при распаде прочных кластеров из атомов углерода и кремния, находившихся ранее в прочных кратных связях друг с другом, например треугольных и четырехугольных кластеров (рис. 13, *b*).

Уменьшение площади при 1400°C связано с уменьшением амплитуды на всех рассматриваемых частотах, особенно при 800 cm^{-1} , что указывает на распад большого числа тетраэдрических связей в SiC . Распад этих связей, по-видимому, обусловлен десорбцией атомов углерода. При этом в глубине слоя завершается процесс упорядочения структуры, о чем свидетельствует выход на насыщение кривой смещения максимума пика LO -фононов (рис. 9, *a*).

В случае $\text{SiC}_{0.12}$ величина площади под пиком ИК-пропускания в интервале температур $20\text{--}1400^\circ\text{C}$ колеблется (см. кривую 2 на рис. 11, *b*) и не имеет постоянной тенденции к росту до температуры 1100°C . Кривая изменения площади с ростом температуры имеет несколько максимумов и минимумов, которые связаны с процессами формирования и распада связей. Сразу после имплантации площадь имеет наименьшее значение. Тем не менее слой состоит преимущественно из оптически активных связей ($\approx 65\%$). Это обусловлено тем, что концентрация углерода в слое ниже стехиометрической.

Отсутствие значительного роста площади в интервале температур $200\text{--}1100^\circ\text{C}$ для слоя $\text{SiC}_{0.12}$ обусловлено малым числом оптически неактивных углеродсодержащих плоских сеток и цепочек, распад которых мог бы вызвать интенсивное формирование поглощающих связей. Более того, в интервалах $700\text{--}800$ и $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение площади, вызванное интенсивным распадом удлиненных связей (рис. 10, *b*).

Интенсивный рост площади при температурах $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ обусловлен ростом числа всех видов оптически активных связей с 70 до 100%. Это может иметь место при появлении мощного источника атомов углерода вследствие распада прочных треугольных и четырехугольных кластеров из атомов углерода и кремния, находившихся ранее в кратных связях друг с другом [9,15,25].

В интервале $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ наблюдается резкое сужение пика от 240 до 100 cm^{-1} (рис. 12, *b*) в результате распада кластеров и связей, поглощающих на частотах, удаленных от значения 800 cm^{-1} . После отжига при температурах выше 1000°C полуширина пика существенно не уменьшается, что указывает на формирование поликристаллической фазы SiC при этой температуре (см. подраздел 3.3).

4. Заключение

Анализ структуры и состава слоев $\text{SiC}_{1.4}$ и $\text{SiC}_{0.12}$ позволяет сделать следующие выводы.

Установлено, что формирование тетраэдрических связей $\text{Si}\text{--}\text{C}$ для нанослоев $\text{SiC}_{1.4}$ и Si начинается при температуре 900°C за счет распада кластеров (цепочки и плоские сетки), тогда как для слоев $\text{SiC}_{0.12}$ формирование тетраэдрических связей $\text{Si}\text{--}\text{C}$ начинается при 700°C из-за отсутствия этих кластеров, преобладания связей $\text{Si}\text{--}\text{Si}$ и длинных слабых связей $\text{Si}\text{--}\text{C}$, распадающихся при температурах $700\text{--}900^\circ\text{C}$.

В однородных нанослоях $\text{SiC}_{1.4}$ и $\text{SiC}_{0.12}$ на Si обнаружены оптически неактивные в ИК-области прочные кластеры, состоящие из атомов углерода и кремния, соединенные друг с другом кратными связями ($\text{Si}=\text{C}$, $\text{Si}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и др.), которые распадаются только при температурах 1200°C и выше. Несмотря на низкую концентрацию углерода в слое $\text{SiC}_{0.12}$, около 30% атомов углерода находилось в составе этих кластеров, которые замедляют процессы кристаллизации SiC при более низких температурах.

После высокотемпературного отжига при 1200°C слой $\text{SiC}_{0.12}$ состоит из поликристаллического кремния ($\sim 50\%$ объема) со средним размером зерен 25 nm , нанозернистого карбида кремния ($\sim 25\%$) с размером зерен 5 nm и рекристаллизованного со стороны подложки кремния $c\text{-Si}$ ($\sim 25\%$). Интенсивные процессы объединения кристаллитов Si и рекристаллизации кремния произошли вследствие распада прочных кластеров.

Обнаруженные процессы десорбции атомов углерода и адсорбции атомов кислорода с появлением четкой границы раздела $\text{SiO}_{2.6}\text{--}\text{SiC}_{1.4}$ позволяют считать нестабильным пленки карбида кремния, подвергнутые высокотемпературному (1250°C) отжигу в присутствии кислорода. Интенсивный распад тетраэдрических связей $\text{Si}\text{--}\text{C}$ при температуре 1400°C в вакууме вызван активизацией процессов десорбции углерода.

Список литературы

- [1] E. Theodossiu, H. Baumann, E.K. Polychroniadis, K. Bethge. Nucl. Instr. Meth. B **161–163**, 941 (2000).
- [2] H. Yan, B. Wang, X.M. Song, L.W. Tan, S.J. Zhang, G.H. Chen, S.P. Wong, R.W.M. Kwok, W.M. Lau. Diamond Related Mater. **9**, 1795 (2000).
- [3] K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, J. Tokbakov. Nucl. Instr. Meth. B **103**, 161 (1995).
- [4] K.Kh. Nussupov, V.O. Sigle, N.B. Beisenkhanov. Nucl. Instr. Meth. B **82**, 69 (1993).
- [5] T. Kimura, Sh. Kagiya, Sh. Yugo. Thin Solid Films **122**, 165 (1984).
- [6] J.A. Borders, S.T. Picraux, W. Beezhold. Appl. Lett. **18**, 11, 509 (1971).
- [7] Е.К. Баранова, К.Д. Демаков, К.В. Старинин, Л.Н. Стрельцов, И.Б. Хайбуллин. ДАН СССР **200**, 869 (1971).
- [8] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков. Изв. Министерства науки–НАН РК. 2, 88 (2002).
- [9] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков. Изв. Министерства науки–НАН РК. 6, 68 (2002).
- [10] T. Kimura, Sh. Kagiya, Sh. Yugo. Thin Solid Films **94**, 191 (1982).
- [11] P. Durupt, B. Canur, J.P. Gauthier, J.A. Roger, J. Pivot. Mater. Res. Bull. **15**, 1557 (1980).
- [12] Z. Kantor, E. Fogarassy, A. Grob, J.J. Grob, D. Muller, B. Prevot, R. Stuck. Appl. Surf. Sci. **109/110**, 305 (1997).
- [13] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, M.G. Grimaldi, P. Musumeci. Nucl. Instr. Meth. B **120**, 121 (1996).
- [14] S.P. Wong, Dihu Chen, L.C. Ho, H. Yan, R.W.M. Kwok. Nucl. Instr. Meth. B **140**, 70 (1998).
- [15] К.Х. Нусупов. Автореф. докт. дис. ФИАН, М. (1996). 43 с.
- [16] I.P. Akimchenko, K.V. Kisseleva, V.V. Krasnopevtsev, Yu.V. Milyutin, A.G. Touryansky, V.S. Vavilov. Rad. Eff. **33**, 75 (1977).
- [17] Dihu Chen, W.Y. Cheung, S.P. Wong. Nucl. Instr. Meth. B **148**, 589 (1999).
- [18] Dihu Chen, S.P. Wong, Shenghong Yang, D. Mo. Thin Solid Films **426**, 1 (2003).
- [19] I.P. Akimchenko, K.V. Kisseleva, V.V. Krasnopevtsev, A.G. Touryansky, V.S. Vavilov. Rad. Eff. **48**, 7 (1980).
- [20] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. Энергоиздат, М. (1985). 245 с.
- [21] J.F. Gibbons, W.S. Johnson, S.W. Hylroic. Projected range statistics. 2nd ed. Dowden, Stroudsburg, PA (1975). Pt 1. P. 93.
- [22] А. Тейлор. Рентгеновская металлография. Металлургия, М. (1965). 663 с.
- [23] L. Pauling, P. Pauling. Chemistry. W.H. Freeman and Company, San Francisco (1975). [Л. Полинг, П. Полинг. Химия. Мир, М. (1978). С. 683].
- [24] G. Raabe, J. Miche. Chem. Rev. **85**, 419 (1985).
- [25] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков. Изв. Министерства науки–НАН РК. 2, 13 (2003).
- [26] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков. Изв. Министерства науки–НАН РК. 6, 73 (2003).