

УДК 537.311:322

**СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СЛОЕВ КРЕМНИЯ,
ИМПЛАНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДОМ**

© 2010 г.

Н.Б. Бейсенханов

Физико-технический институт, г. Алматы, Казахстан

beisen@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2009

Методами Оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследуются состав и структура однородных слоев $\text{SiC}_{0.7}$, полученных многократной высокодозовой имплантацией ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ. Рассматривается влияние распада углеродных и углеродно-кремниевых кластеров на формирование тетраэдрических Si-C-связей и процессы кристаллизации в слоях кремния с высокой концентрацией углерода.

Ключевые слова: карбид кремния, ионная имплантация, структура, кристаллизация.

Введение

Благодаря широкой запрещенной зоне ($E_g = 2.3 \div 3.5$ эВ в зависимости от политипа), высокой твердости и химической стойкости, высокой подвижности носителей заряда и возможности получения материала с электронной и дырочной проводимостью, карбид кремния находит широкое применение в оптоэлектронике (светодиоды, фотодиоды), высокотемпературной электронике, радиационно-стойкой электронике (ядерные реакторы и космическая электроника), высокочастотной электронике [1, 2].

Синтез слоев SiC в кремнии методом ионной имплантации находит широкое распространение из-за возможностей получения пленок заданной толщины и состава [1–20]. Сформированные ионной имплантацией кремниевые структуры со скрытым слоем карбида кремния могут быть использованы как структуры «кремний на изоляторе» (КНИ), имеющие определенные преимущества перед традиционными структурами со скрытым слоем SiO_2 . Это существенно более высокие радиационная стойкость и теплопроводность скрытого слоя SiC, обеспечивающие возможность функционирования приборов в более жестких условиях.

Многократная имплантация ионами различных энергий используется для получения однородного слоя SiC_x [9, 10, 12, 16, 20]. Влияние концентрации углерода на процессы кристаллизации в имплантированном слое вызывает большой интерес исследователей [2, 7, 9, 10, 12, 16, 20]. При высокодозовой имплантации кластеры углерода препятствуют процессам кри-

сталлизации карбида кремния. Распад этих кластеров при высокотемпературном отжиге оказывает существенное влияние на формирование кристаллического SiC.

В этой работе методами Оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследуются состав и структура тонких приповерхностных слоев кремния, многократно имплантированных ионами углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ.

Экспериментальная часть

Имплантация ионов $^{12}\text{C}^+$ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ была выполнена на модернизированном ускорителе ИЛУ-4 при комнатной температуре в вакууме в монокристаллические (100) ориентированные пластины Si с удельным сопротивлением $4 \div 5$ Ом·см [12, 16, 20]. Образцы перед помещением в мишенную камеру ускорителя были обезжирены и протравлены с использованием стандартных процедур. Для предотвращения разогрева образцов плотность ионного тока выдерживалась ниже 4 мкА/см². С целью исключения углеродосодержащих примесей в вакуумной системе ускорителя имплантация ионов углерода проводилась в условиях полной безмасляной откачки.

Образцы были подвергнуты изохронному отжигу в вакууме (10^{-4} Па) в температурном интервале $200\text{--}1400^\circ\text{C}$ с шагом 100°C . После каждого отжига были измерены спектры ИК-пропускания в дифференциальном режиме на двухлучевом

инфракрасном спектрометре UR-20. Спектрометр охватывает диапазон волновых чисел от 400 до 5000 см^{-1} (25–2 $\mu\text{м}$). Положение полос поглощения определялось с точностью до 10 см^{-1} . Как известно, вследствие поперечности электромагнитных волн при их взаимодействии с кристаллической решеткой в решетке возбуждаются только поперечные оптические колебания атомов (ТО-фононы) [21, 22]. Однако при реализации определенных условий удается наблюдать и продольные оптические колебания атомов решетки (ЛО-фононы) [12, 23, 24]. Для их обнаружения в рабочую камеру спектрометра был вмонтирован вал, на котором жестко закреплялись держатели образцов. Эта система позволила измерить спектры ИК-пропускания имплантированного слоя как при перпендикулярном падении излучения на образец, так и при 73° к нормали к поверхности образца.

Отдельные образцы отожжены при температуре 1250°C в течение 30 мин в атмосфере аргона с незначительным содержанием кислорода с целью изучения стабильности пленок SiC.

Исследование элементного состава имплантированного слоя выполнено методом Оже-электронной спектроскопии. Типичными используемыми параметрами эксперимента были следующие: бомбардирующее травление ионами аргона производилось при угле падения пучка 45°, угол падения пучка первичных электронов 45°, диаметр пучка 1 $\mu\text{м}$, начальная энергия 10 кэВ, вакуум $1.33 \cdot 10^{-8}$ Па.

Структура слоев контролировалась методом рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного ($0.05 \cdot 1.5 \text{ мм}^2$) монокроматического (CuK_α) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца. Интенсивность рентгеновских отражений вдоль дебаеграммы измерялась через каждые 0.1° на микроденситометре MD-100. Средний размер кристаллитов в различных плоскостях определен по методу Джонса из полуширины рентгеновских линий. Погрешность в зависимости от величины уширения рентгеновской линии лежала в пределах 3–7%.

Микроструктура поверхности имплантированного слоя исследовалась на атомно-силовом микроскопе JSPM5200 Jeol Japan с использованием полуконтактного (AFM AC) метода. Сканирование поверхности проводилось на воздухе при комнатной температуре. Разрешение микроскопа по плоскости составляет 0.14 нм, вертикальное разрешение – 0.01 нм.

ПЭМ-исследование проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-100CX (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении

электронной пушки 100 кВ. Для морфологических исследований применялся в основном метод светлого поля, когда структура образцов наблюдается в проходящем электронном пучке.

Результаты и их обсуждение

Исследование методом Оже-электронной спектроскопии. Для получения прямоугольного профиля распределения атомов углерода в кремнии было выбрано 5 значений энергии и соответствующих доз таким образом (табл. 1), чтобы получить слой SiC_{0.5} с отношением концентраций атомов углерода и кремния по глубине (до ~120 нм) $N_C/N_{Si} = 0.5$ (рис. 1) [24].

Таблица 1

Величины энергии E и дозы D ионов $^{12}\text{C}^+$, использованные при конструировании прямоугольного профиля распределения $^{12}\text{C}^+$ в Si

Энергия, кэВ	40	20	10	5	3
Доза, 10^{17} см^{-2}	2.8	0.96	0.495	0.165	0.115

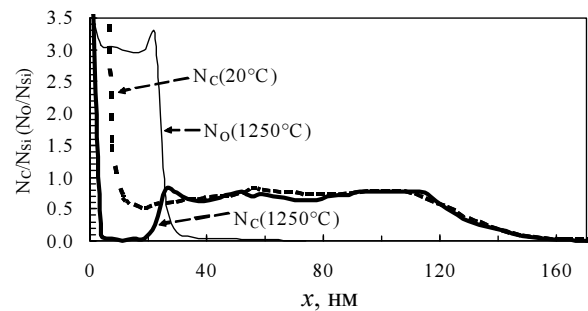


Рис. 1. Распределения атомов ^{12}C в Si, полученные многократной ионной имплантацией (таблица): $N_C(20^\circ\text{C})$, $N_C(1250^\circ\text{C})$ и $N_O(1250^\circ\text{C})$ – Оже-профили углерода и кислорода после имплантации и отжига при $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение 30 мин

Экспериментальные Оже-профили показывают соотношение концентраций атомов углерода и кислорода (N_C/N_{Si} и N_O/N_{Si}) по глубине образца после имплантации (20°C) и отжига при 1250°C в течение 30 мин в атмосфере аргона с незначительным содержанием кислорода. Из рис. 1 видно, что многократной имплантацией ионов углерода в кремний сформирован слой SiC_{0.7}, то есть среднее значение концентрации углерода по глубине превысило расчетное значение $N_C/N_{Si} = 0.5$. После отжига при 1250°C поверхностный слой углерода заменен слоем оксида кремния толщиной около 25 нм. Концентрация атомов кислорода превысила стехиометрическое значение для SiO₂, указывая на значительное содержание растворенного кислорода. Таким образом, наблюдается нестабиль-

ность пленок $\text{SiC}_{0.7}$ к высокотемпературному отжигу в присутствии кислорода. Как видно из рис. 1, профили $N_C(20^\circ\text{C})$ и $N_C(1250^\circ\text{C})$ имели почти прямоугольную форму.

Исследования структуры слоя методом рентгеновской дифракции. На рис. 2а для иллюстрации представлена фотография рентгеновской дебаграммы от слоя $\text{SiC}_{0.7}$ после отжига при температуре 1000°C в течение 30 минут, на которой видны линии $\beta\text{-SiC}(111)$ и слабая линия $\text{Si}(111)$. Дальнейший отжиг при температуре 1100°C привел к увеличению интенсивности линий $\beta\text{-SiC}(111)$ и $\text{Si}(111)$ (рис. 2б). Обнаружены линии $\beta\text{-SiC}(200)$, $\beta\text{-SiC}(220)$ и $\beta\text{-SiC}(311)$, а также линия $\text{Si}(220)$. Это свидетельствует об улучшении структуры кристаллитов. Фазовый состав слоя $\text{SiC}_{0.7}$ свидетельствует о преимущественном содержании после отжига поликристаллической фазы $\beta\text{-SiC}$ в сравнении с содержанием поликристаллической фазы Si , что вызвано относительно высокой концентрацией углерода. Средний размер кристаллитов $\beta\text{-SiC}$ и Si в различных плоскостях определен по формуле: $\varepsilon = \frac{R\lambda}{B \cdot \cos\theta}$, где $R = 5.73$ см – радиус дебаевской камеры; $\lambda = 0.15405$ нм – длина волны $\text{CuK}\alpha$ -излучения; B – величина уширения рентгеновской линии, θ – угол Вульфа – Брэгга, ε – средний размер кристаллитов (нм).

Величина уширения линии определялась по методу Джонса

$$B^4 = (B_0 - b)^2 \cdot (B_0^2 - b^2),$$

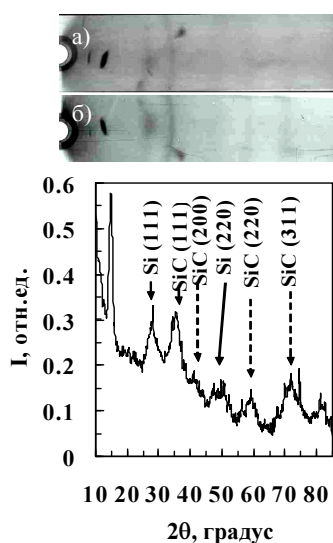


Рис. 2. Дебаграмма от слоя $\text{SiC}_{0.7}$ после отжига при температурах (а) 1000°C и (б) 1100°C в течение 30 мин. Кривая интенсивности соответствует дебаграмме (б)

$$\text{или } B = \left[B_0^4 \cdot \left(1 - 2 \frac{b}{B_0} + 2 \frac{b^3}{B_0^3} - \frac{b^4}{B_0^4} \right) \right]^{\frac{1}{4}},$$

где B_0 – экспериментально измеренная полуширина линии с поправкой на дублетность $\text{CuK}\alpha$ -излучения, b – инструментальная составляющая полуширины линии.

Средний размер кристаллитов $\beta\text{-SiC}$ и Si составил величину порядка 3–7 нм: $\beta\text{-SiC}(111) \sim 3$ нм, $\beta\text{-SiC}(220) \sim 6.5$ нм, $\text{Si}(111) \sim 4.5$ нм. При этом величина уширения B во много раз превосходила шаг измерения интенсивности, так что погрешность измерения размеров кристаллитов приблизительно составила 3.1%, 6.4%, 5.1%, соответственно.

Исследование слоя методом просвечивающей электронной микроскопии. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показывают, что слой $\text{SiC}_{0.7}$ после отжига при температуре 1200°C в течение 30 минут представляет собой сплошную, однородную, мелкодисперсную поликристаллическую пленку (рис. 3а).

На некоторых картинах наблюдается наложение точечной и кольцевой электронограмм (ЭГ) (рис. 3б). Эти ЭГ снимались с участков, на которых происходило совмещение исследуемых объектов с моно- и поликристаллическими структурами (в нашем случае $\text{Si} + \text{SiC}_{0.7}$). Это иллюстрируется на рис. 3г, на котором схематически показан разрез исследуемых объектов. Исследуемую область можно разделить на три участка: участок 1 состоит из слоя $\text{SiC}_{0.7}$; участок 2 включает в себя переходный слой $\text{Si-SiC}_{0.7}$ + слой $\text{SiC}_{0.7}$; участок 3 – слой c-Si + переходный слой + слой $\text{SiC}_{0.7}$. Переходный слой с пониженной концентрацией углерода между подложкой Si и $\text{SiC}_{0.7}$ не является однородным. Можно предположить, что атомы избыточного кремния, находящиеся между крупными зернами SiC , в процессе высокотемпературной рекристаллизации объединяются с подложкой, образуя пилообразную структуру SiC-Si (рис. 3б).

Наложение точечной (c-Si) и кольцевой электронограмм (SiC) может иметь место в случае, если просвечиваемая область включает в себя участок 3 (рис. 3б, г). На рис. 3б наглядно демонстрируется микроструктура участков 1 (светлая область), 2 (переходная область) и 3 (темная область).

Анализ кристаллографической структуры образцов проводился по ЭГ: кольцевым для SiC . Постоянная прибора, вычисленная из точечных электронограмм решетки кремния, составила величину (1.765 ± 0.005) нм·мм.

Средние значения диаметров S колец на электронограмме составили 14.0; 22.9; 26.9; 28.0; 35.3; 39.7 нм. Расчетные значения диаметров 1-го, 3-го, 4-го, 5-го, 7-го и 9-го колец (табл. 2) для возможных индексов (hkl) ГЦК-решетки β -SiC хорошо совпадают с экспериментально измеренными диаметрами колец на электронограмме. Не обнаружено каких-либо колец, диаметры которых не соответствуют расчетным β -SiC. Отсутствие некоторых колец на ЭГ связано с их слабой интенсивностью.

Таблица 2

Расчетные значения диаметров колец для β -SiC

№	hkl	$d, \text{Å}$	$S, \text{нм}$	№	hkl	$d, \text{Å}$	$S, \text{нм}$
1	111	2.518	14.02	6	400	1.090	32.38
2	200	2.174	16.24	7	331	1.000	35.30
3	220	1.542	22.89	8	420	0.975	36.21
4	311	1.311	26.93	9	422	0.890	39.66
5	222	1.259	28.04	10	333	0.839	42.07

В режиме темнопольного изображения (рис. 3в), в котором отдельные зерна видны как ярко светящиеся пятна, заметны морфологические

особенности кристаллитов. Для них характерно наличие как очень мелких, так и крупных кристаллитов.

Для определения размера d (нм) структурных особенностей исследуемых объектов использовались общепринятые формулы:

$$d = K / 10^{-6} \times M,$$

$$M = M_0 \eta,$$

где K – измеренный размер на микрофотографии (мм), M – итоговое увеличение микрофотографии, M_0 – увеличение микроскопа, η – увеличение при фотопечати.

Наблюдаемые кристаллиты имели размеры от 10 до 400 нм после отжига при 1200°C. По геометрии кристаллиты условно можно назвать игольчатыми и пластинчатыми. Мелкие кристаллиты имели также шарообразную форму. Представляет интерес различие полученных данных по размерам кристаллитов с данными рентгеновской дифракции. Здесь необходимо учесть, что методом рентгеновской дифракции определены средние размеры кристаллитов при температуре 1100°C. В слое $\text{SiC}_{0.7}$ можно ожидать большое количество

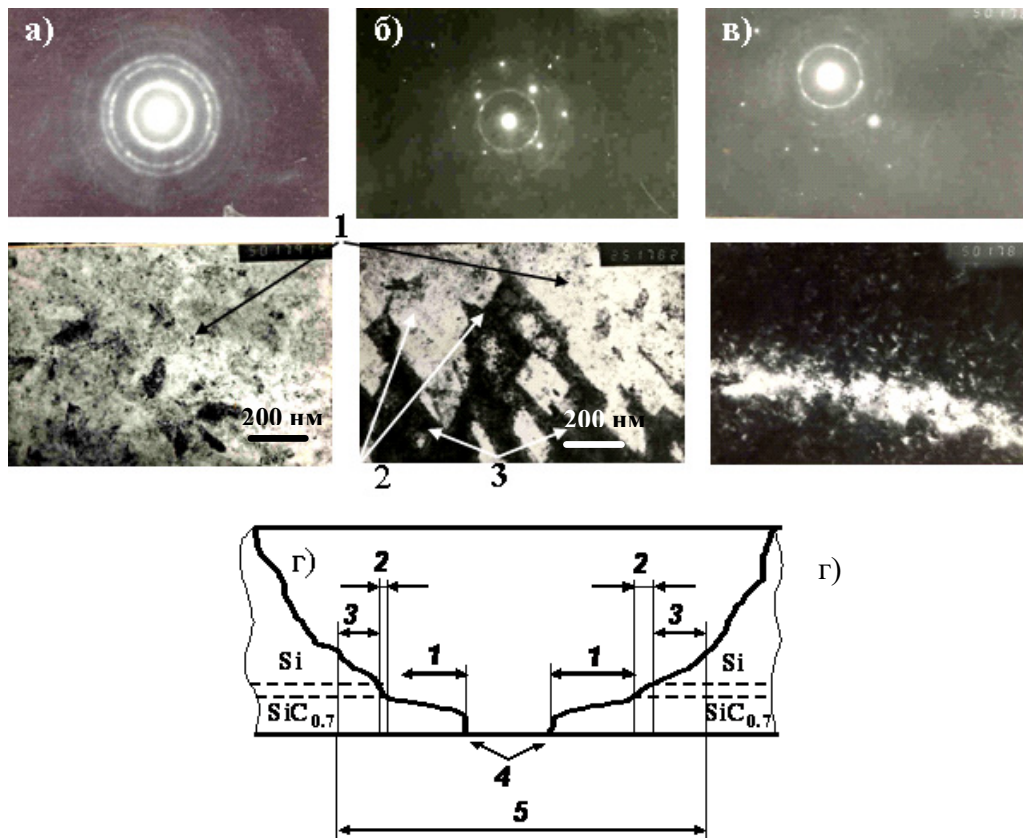


Рис. 3. Электронограммы на просвет и микроструктура ($\times 50000$) от многократно имплантированных $^{12}\text{C}^+$ слоев кремния ориентации (100): кольца – SiC; точечные рефлексы – Si; светлые участки – $\text{SiC}_{0.7}$; темные участки – c-Si; а) – участок $\text{SiC}_{0.7}$; б) – участки $\text{SiC}_{0.7}$ + переходный слой+ c-Si; в) – кристаллиты SiC в режиме темнопольного изображения; г) – схематический разрез исследуемого образца: 1 – участки $\text{SiC}_{0.7}$; 2 – участки переходного слоя Si– $\text{SiC}_{0.7}$; 3 – участки двойной дифракции; 4 – сквозное отверстие; 5 – просвечиваемый участок

прочных нанокластеров, препятствующих процессам кристаллизации. В этом случае следует предположить существенное превалирование нанокристаллов размером несколько нанометров, вносящих определяющий вклад в величину среднего размера кристаллитов. Мелкие нанокристаллы на электронограмме в режиме темнопольного изображения, согласно приведенным формулам, должны давать отражения размером в сотые и десятые доли миллиметра, т.е. трудноразличимы и выглядят в виде яркого диффузного фона между крупными наблюдаемыми кристаллитами.

Исследования методом инфракрасной спектроскопии. Спектры ИК-пропускания слоя SiC_{0,7}

измерены до и после изохронного отжига в вакууме при температурах 200–1400°C как при перпендикулярном падении инфракрасных лучей на образец, так и при угле 73° от нормали к поверхности образца (рис. 4). После имплантации наблюдается пик ИК-пропускания с минимумом при волновом числе приблизительно 750 см⁻¹. Многими исследователями появление полосы ИК-поглощения с максимумом, смещенным в длинноволновую область относительно максимума полосы поглощения монокристаллического SiC (800 см⁻¹), после высокодозовой имплантации ионов углерода в кремний [3, 4] ассоциировалось с аморфной фазой Si:C.

В процессе дальнейшего отжига пик ИК-пропускания смещается вправо, увеличивает свою

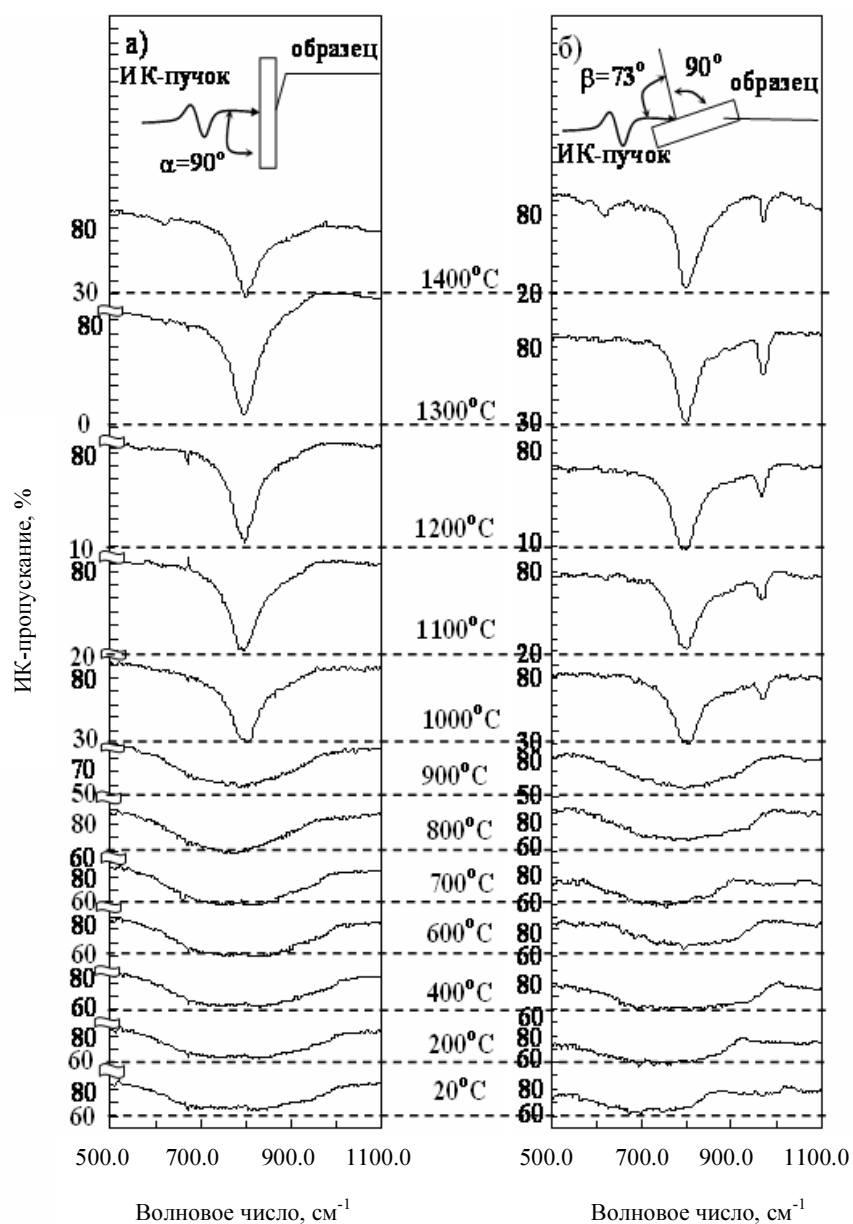


Рис. 4. Зависимость от температуры отжига спектров ИК-пропускания слоя SiC_{0,7}

амплитуду и сужается, свидетельствуя о формировании тетраэдрических Si–C-связей и кристаллизации карбида кремния. После отжига при температуре 1000°C в случае падения ИК-излучения на поверхность образца под углом Брюстера (73° от нормали) наблюдается появление пика продольных оптических фононов (ЛО-фононов) SiC с минимумом при волновом числе 965 см⁻¹. С ростом температуры отжига пик увеличивает свою амплитуду синхронно с пиком поперечных оптических фононов (ТО-фононов) карбида кремния.

Как известно, в рассматриваемую область спектра от 1100 до 500 см⁻¹ попадают полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям (при которых изменяются преимущественно длины связей) групп Si–C, C–C, C–O, а также деформационным колебаниям (изменяются углы между связями). В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос поглощения к отдельным связям в принципе невозможно. Если в идеальном случае все же допустить, что каждому виду Si–C-связей соответствует поглощение на какой-либо частоте или в узком интервале частот, то из спектров на рис. 4 видно, что после имплантации углерода в кремний контур кривой ИК-спектра охватывает большой диапазон частот (или волновых чисел), т.е. в ионно-имплантированном слое имеется множество различных видов Si–C-связей, поглощающих на разных частотах. Если характерные для кристаллического карбида кремния тетраэдрически ориентированные Si–C-связи с длиной 0.194 нм поглощают на частоте, соответствующей волновому числу 800 см⁻¹, то в аморфизированном имплантацией ионов углерода слое кремния имеются Si–C-связи с длиной больше и меньше указанной. Это может быть следствием того, что останавливающиеся частицы образуют новые Si–C-связи, не являющиеся ковалентными в силу изменений как в длинах связей, так и углов между ними. Кроме того, в аморфном имплантированном Si:C-слое можно ожидать присутствие коротких двойных Si=C и тройных Si≡C-связей, длина которых значительно меньше [12, 16, 26]. Среди вновь образовавшихся могут быть связи, расстояния и углы между атомами которых в точности соответствуют расположению атомов в кристаллитах SiC. Например, авторы [27] методом электронной дифракции обнаружили кристаллиты карбида кремния сразу после имплантации. В этом случае можно наблюдать отличное от нуля поглощение при частоте 800 см⁻¹ сразу после имплантации.

Кроме того, в имплантированном слое можно ожидать присутствие удлиненных одинарных, свободных («болтающихся») и гибридизи-

рованных Si–C-связей, резонансов и других взаимодействий более высокого порядка [12]. Помимо этих можно ожидать присутствие кратных связей: двойных (Si=Si, C=C) и тройных (Si≡Si, C≡C) [12, 16, 28, 29]. Если поглощение двойных C=C-связей (1620–1680 см⁻¹) и тройных C≡C-связей (2100–2200 см⁻¹) лежит за пределами исследуемого контура кривой ИК-спектра 500–1100 см⁻¹, то колебания C–C находятся в области 900–1100 см⁻¹. Тем не менее вклад в изменение контура кривой в рассматриваемом диапазоне и, в особенности, в изменение площади пика будет оказывать распад не только одинарных C–C-связей, но и кратных C=C и C≡C-связей ввиду формирования после их распада Si–C-связей, поглощающих в данном диапазоне [30–32].

Положение минимума пика ИК-пропускания определяет некий вид связей, на который приходится максимум поглощения при данной температуре [12, 16, 20]. Положение минимума SiC-пика ИК-пропускания для ТО-фононов плавно смещается от 750 до 792 см⁻¹ с ростом температуры отжига до 900°C и до 797 см⁻¹ при более высоких температурах (рис. 5), свидетельствуя о формировании тетраэдрических Si–C-связей [3, 4]. Зависимость для ТО-фононов построена на основе спектров ИК-пропускания, измеренных при перпендикулярном падении ИК-излучения на образец. При этом в интервале 800–900°C имеет место скачкообразный сдвиг от 765 до 792 см⁻¹. Смещение минимума пика отражает следующий факт: энергетически невыгодные длинные одинарные Si–C-связи, поглощающие на низких частотах, во время отжига при 600–900°C распадаются, тогда как более сильные короткие Si–C-связи, поглощающие на более высоких частотах, формируются.

Согласно данным рентгеновской дифракции (рис. 2), формирование кристаллитов Si и SiC начинается при температуре 1000°C. Сдвиг минимума пика ИК-пропускания к 797 см⁻¹ происходит при этой же температуре (рис. 5). Чтобы имело место поглощение на частоте ~ 800 см⁻¹ необходимо образование кристаллитов SiC атомами, связанными друг с другом тетраэдрическими Si–C-связями. Для образования кристаллитов SiC в слое с пониженной концентрацией углерода SiC_{0.7} необходимы интенсивные перемещения атомов, которым обычно препятствуют прочные углеродные и углеродно-кремниевые кластеры. Были произведены измерения полуширины пика ИК-пропускания. Как видно из рис. 6, в интервале 900–1000°C наблюдается резкое сужение пика с 280 до 85 см⁻¹ в результате распада кластеров и связей, поглощающих на частотах, удаленных от значения 800 см⁻¹.

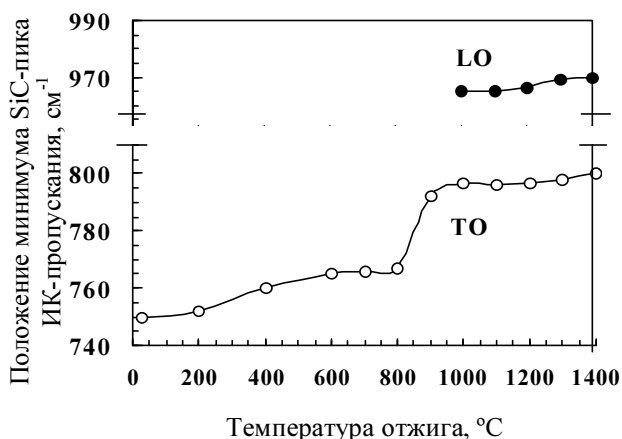


Рис. 5. Зависимость положения минимума SiC-пика ИК-пропускания от температуры отжига

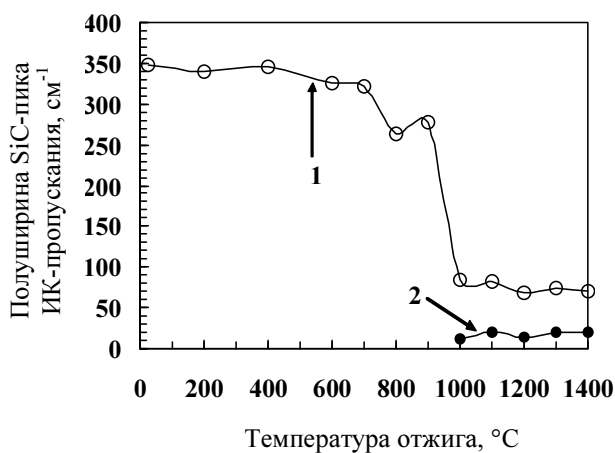


Рис. 6. Зависимость от температуры отжига полуширины пика ИК-пропускания для ТО-фононов при падении ИК-лучей на образец под прямым углом (кривая 1) и для LO-фононов при падении под углом 73° от нормали (кривая 2)

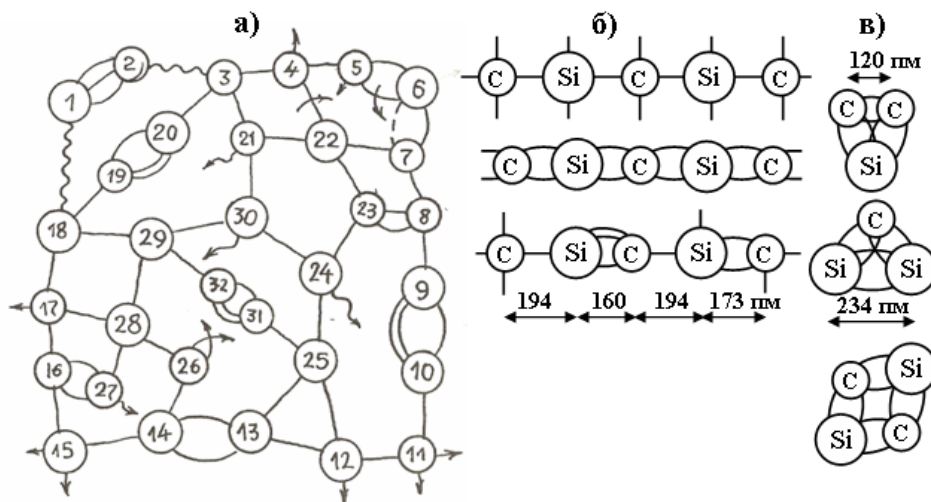


Рис. 7. Возможные варианты оптически неактивных кластеров из атомов Si (кружки большего диаметра) и атомов C [12]: а) плоская сетка; б) цепи; в) треугольные и четырехугольные кластеры

Сужение пика для слоя $\text{SiC}_{0.7}$ произошло более заметно, чем для слоев с большей концентрацией углерода $\text{SiC}_{0.95}$ (115 см^{-1} , 1200°C) и $\text{SiC}_{1.4}$ (108 см^{-1} , 1300°C), что свидетельствует о значительно меньшей концентрации прочных кластеров в слое $\text{SiC}_{0.7}$.

Под распадом кластеров понимается перегруппировка атомов с изменением длин химических связей и углов между ними с целью выбора при многократных столкновениях наиболее энергетически выгодного состояния – состояния с тетраэдрически ориентированными

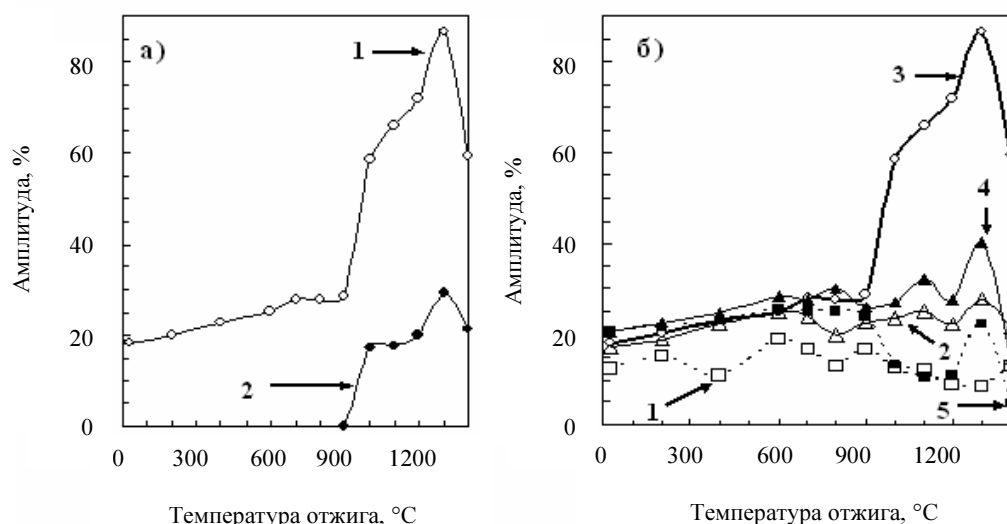


Рис. 8. Зависимость от температуры отжига амплитуды ИК-пропускания для спектров на рис. 4: а) при волновом числе 800 см^{-1} для перпендикулярного падения ИК-лучей на образец (кривая 1) и амплитуда LO-фононов для угла 73° от нормали (кривая 2); б) при волновых числах: кривая 1 – 700 см^{-1} , кривая 2 – 750 см^{-1} , кривая 3 – 800 см^{-1} , кривая 4 – 850 см^{-1} и кривая 5 – 900 см^{-1} для перпендикулярного падения ИК-лучей на образец

связями, являющимися наиболее устойчивыми и прочными. Все остальные виды связей и их геометрическое расположение являются энергетически невыгодными и недостаточно устойчивыми [12, 16]. Для лучшей иллюстрации на рис. 7 схематично изображены оптически неактивные SiC-кластеры [12], атомы которых, связанные одинарными, двойными и тройными связями, лежат в одной плоскости. В плоской оптически неактивной сетке (рис. 7а) помимо этих связей показаны также свободные («болтающиеся») связи на атомах кремния (атомы 30 и 24) и углерода (21 и 27), которые возникли из-за занятости всех четырех связей окружающих их атомов. Свободные связи этих и других атомов (4, 11, 12, 15, 17) могут замыкаться на группах атомов, не лежащих в одной плоскости, и образовывать ассоциацию оптически активных кластеров. Поскольку расстояния между атомами 22–4 и 22–5 равны, то связь 22–4 может замыкаться на атомах 22–5, т.е. осциллировать. Одна двойная связь обслуживает три атома 5, 6 и 7, т.е. в данном случае налицо наличие резонанса, вследствие чего атом 6 не имеет возможности взаимодействовать с другими группами атомов. Наличие двух свободных связей атома 26 может привести к их гибридизации, т.е. объединению. Также показаны удлинённые одинарные связи между атомами 2–3 и 1–18, распадающиеся в первую очередь с увеличением температуры отжига. В ионно-имплантированном слое могут также присутствовать длинные оптически неактивные цепи кластеров (рис. 7б), а также прочные замкнутые кластеры из нескольких атомов

(рис. 7в), которые соединены друг с другом кратными связями, вследствие чего являются наиболее устойчивыми [12, 16, 20].

Были произведены измерения амплитуд ИК-пропускания для ТО-фононов при волновых числах 700 , 750 , 800 , 850 и 900 см^{-1} (рис. 8). Амплитуда при 800 см^{-1} слабо меняется в интервале $20\text{--}900^\circ\text{C}$. Начиная с температуры 1000°C наблюдается ее интенсивный рост до температуры 1300°C , свидетельствующий об интенсивном формировании тетраэдрических Si–C-связей. Уменьшение амплитуды при температуре 1400°C вызвано распадом кристаллитов SiC в результате процессов десорбции углерода из слоя [12, 16, 20]. Рост амплитуды LO-фононов также свидетельствует об улучшении структуры кристаллитов карбида кремния (рис. 8а).

При температуре 1300°C идет также интенсивное формирование связей, близких к тетраэдрической, поглощающих на частотах 750 и 850 см^{-1} , и коротких связей, поглощающих на частоте 900 см^{-1} (рис. 8б). Это может иметь место при распаде прочных кластеров углерода и формировании за счет этого дополнительных Si–C-связей. Формирование связей, близких к тетраэдрической, при температуре 1300°C наблюдалось ранее [12, 16] для высоких концентраций углерода в слоях SiC_{0.95} и SiC_{1.4}. Рост амплитуды при 800 см^{-1} в 4.4 раза от 20 до 87% в интервале температур $20\text{--}1300^\circ\text{C}$ происходит на фоне роста площади SiC-пика лишь в 1.54 раза (рис. 9). Отсюда следует, что рост количества тетраэдрических связей происходит в основном за счет распада оптически активных

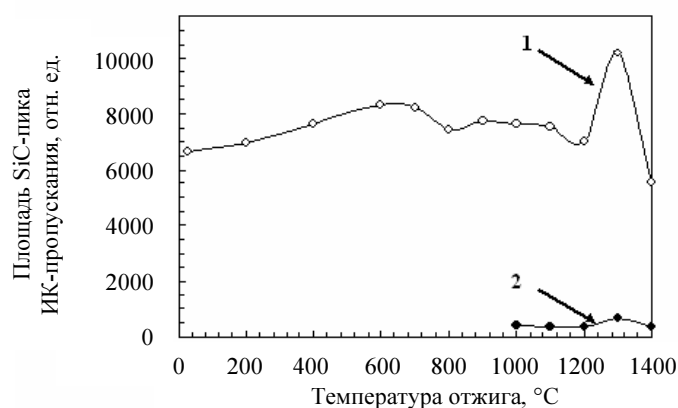


Рис. 9. Зависимость от температуры отжига площади под пиком ИК-пропускания для ТО-фононов при падении ИК-лучей на образец под прямым углом (кривая 1) и для LO-фононов под углом 73° от нормали (кривая 2)

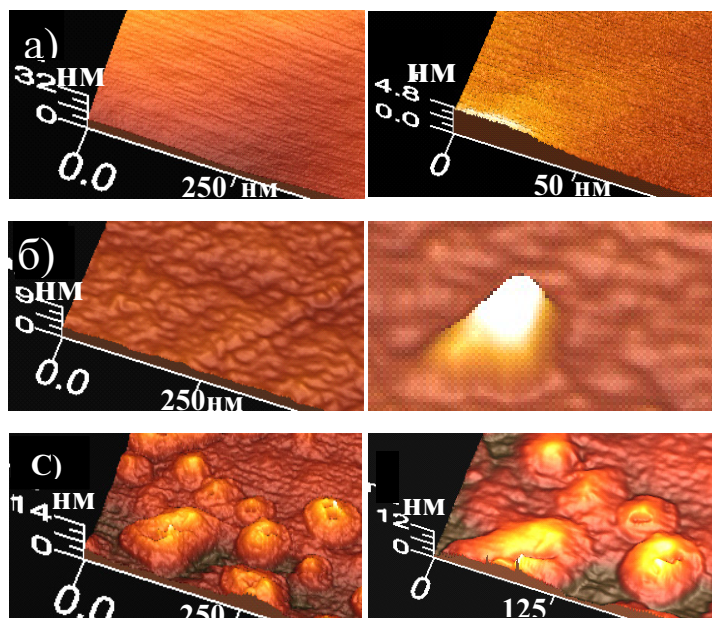


Рис. 10. Топография поверхности слоя $\text{SiC}_{0.7}$, полученного многократной имплантацией в кремний ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ, после имплантации (а) и отжига в течение 30 минут при температуре 800°C (б) и 1250°C (в)

Si–C-связей. Из рис. 8 также видно, что формирование этих связей наблюдается и при низких температурах $20\div 600^\circ\text{C}$. Это связано с распадом в процессе отжига длинных одинарных Si–C-связей, поглощающих на частоте 700 см^{-1} (рис. 8б, кривая 1), с трансформацией их в тетраэдрическую (рис. 8б, кривая 3), близкие к тетраэдрической (рис. 8б, кривая 2 и 4) и короткие Si–C-связи (рис. 8б, кривая 5). Наиболее интенсивный распад длинных одинарных Si–C-связей происходит в процессе отжига в интервале $900\text{--}1300^\circ\text{C}$.

Если провести базовые линии к каждому спектру, то площадь пика отражает суммарное

поглощение ИК-излучения на всех рассматриваемых частотах, т.е. она пропорциональна количеству всех видов поглощающих Si–C-связей [12, 16, 20]. В качестве поглощающих объектов могут выступать не только кристаллиты SiC, но и другие виды оптически активных соединений углерода с кремнием, формирующих кластеры. Величина площади в интервале температур $20\text{--}1400^\circ\text{C}$ колеблется в пределах значений от 6600 до 10160 ед. и имеет максимум при 1300°C (рис. 9). Сразу после имплантации слой состоит преимущественно из оптически активных связей $\sim(6600/10160)\cdot 100\% \approx 65\%$ и значительная часть атомов углерода ($\sim 35\%$)

включена в состав прочных оптически неактивных кластеров, распадающихся при 1300°C.

Некоторый рост площади в интервале 200–600°C (рис. 9), обусловленный формированием связей, близких к тетраэдрической, поглощающих на частотах 750÷850 см⁻¹ (рис. 8б, кривые 2–4), а также коротких связей, поглощающих на 900 см⁻¹ (рис. 8б, кривая 5), является достаточно заметным, несмотря на распад длинных одинарных Si–C-связей, поглощающих на частоте 700 см⁻¹ (рис. 8б, кривая 1). Отсутствие роста площади в интервале температур 900÷1200°C на фоне значительного роста поглощения на частоте 800 см⁻¹ (рис. 8) обусловлено интенсивным распадом длинных и коротких связей, поглощающих на частотах 700 и 900 см⁻¹. Этот процесс отражает формирование кристаллитов карбида кремния.

Максимум площади при 1300°C обусловлен ростом всех видов оптически активных связей, кроме длинных связей, поглощающих на 700 см⁻¹ (рис. 8). Это может иметь место при появлении дополнительного мощного источника атомов углерода, находившихся ранее в оптически неактивном состоянии. Это могут быть прочные треугольные, четырехугольные (рис. 7) и другие кластеры из атомов углерода и кремния, находившиеся в кратных связях друг с другом [12, 16, 20], распад которых вызвал рост количества оптически активных связей.

Исследование поверхности слоя SiC_{0.7} методом атомно-силовой микроскопии. Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали (рис. 10), что слой SiC_{0.7} после имплантации имеют ровную поверхность. После отжига при 800°C в течение 30 мин поверхность слоя SiC_{0.7} деформируется, хотя температура ниже температуры кристаллизации β-SiC. После отжига при 1250°C в течение 30 мин слой SiC_{0.7} имеет частично гранулярную структуру поверхности, состоящую из гранул размером ~50÷100 нм и ровных участков. Сопоставление с данными рентгеновской дифракции позволяет предполагать, что гранулы, в свою очередь, состоят из хаотически ориентированных нанокристаллов.

Заключение

1. Методом ионной имплантации получен близкий к прямоугольному профиль распределения атомов C в Si с концентрационным соотношением $N_C/N_{Si} = 0.7$. Обнаружено формиро-

вание в слое поликристаллических фаз β-SiC и Si при температурах 1000–1100°C со средним размером кристаллитов в различных плоскостях ~3–7 нм. Показано, что после отжига при 1200°C слой SiC_{0.7} представляет собой сплошную, однородную, мелкодисперсную поликристаллическую пленку карбида кремния, состоящую из кристаллитов шарообразного, игольчатого и пластинчатого типов размером до 400 нм.

2. Показано, что слои SiC_{0.7} после имплантации имеют ровную поверхность. При температуре 800°C поверхность деформируется, хотя температура ниже температуры кристаллизации β-SiC. После отжига при 1250°C слой SiC_{0.7} имеет частично гранулярную структуру поверхности, состоящую из зерен размером ~50–100 нм и аморфных участков.

3. Установлено, что энергетически невыгодные длинные одинарные Si–C-связи, поглощающие на частотах ниже 797 см⁻¹, во время отжига при 600÷900°C распадаются, тогда как тетраэдрические Si–C-связи, поглощающие на частоте 797 см⁻¹, формируются. При температурах выше 900°C наблюдается интенсивное формирование тетраэдрических связей, характерных для кристаллического SiC. Уменьшение амплитуды пика ИК-пропускания при температуре 1400°C интерпретируется десорбцией углерода из слоя.

4. Показано, что при температуре 1300°C идет интенсивное формирование связей тетраэдрической и близких к тетраэдрической, поглощающих на частотах 750÷850 см⁻¹, а также укороченных связей, поглощающих на частоте 900 см⁻¹, и это обусловлено распадом прочных кластеров из атомов углерода и кремния, находившихся в кратных связях друг с другом в оптически неактивном состоянии.

5. Показано, что при отжиге при 1250°C в течение 30 мин в атмосфере аргона в присутствии кислорода поверхностный слой карбида кремния заменяется слоем оксида кремния толщиной около 25 нм с значительным содержанием избыточного кислорода. Показано наличие четкой границы раздела SiO₃:SiC_{0.7}.

Автор выражает глубокую благодарность д.ф.-м.н. К.Х. Нусупову, к.ф.-м.н. И.В. Валитовой, к.ф.-м.н. К.А. Мить за содействие в проведении эксперимента, а также Комитету науки МОН Республики Казахстан за финансирование исследований.

Список литературы

1. Theodossiu E., Baumann H., Polychroniadis E.K., Bethge K. // Nucl. Instrum. and Meth. B. 2000. V. 161. P. 94–945.
2. Chen D., Wong S.P., Yang S., Mo D. // Thin Solid Films. 2003. V. 426. P. 1–7.
3. Borders J.A., Picraux S.T. and Beezhold W. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18(11). P. 509–511.
4. Баранова Е.К., Демаков К.Д., Старинин К.В. и др. // Доклады АН СССР. 1971. Т. 200. С. 869–870.
5. Герасименко Н.Н., Кузнецов О.Н., Лежейко Л.В. и др. // Микроэлектроника. 1974. Т. 3. Вып. 5. С. 467–468.
6. Akimchenko I.P., Kisseleva K.V., Krasnopevtsev V.V. et al. // Radiation Effects. 1977. V. 33. P. 75–80.
7. Kimura T., Kagiya Sh. and Yugo Sh. // Thin Solid Films. 1984. V. 122. P. 165–172.
8. Хохлов А.Ф., Павлов Д.А., Машин А.И., Мордвинова Ю.А. // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. Вып. 3. С. 531–535.
9. Nussupov K.Kh., Sigle V.O. and Beisenkhanov N.B. // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1993. V. 82. P. 69–79.
10. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B. and Tokbakov J. // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1995. V. 103. P. 161–174.
11. Calcagno L., Compagnini G., Foti G. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1996. V. 120. P. 121–124.
12. Нусупов К.Х. Автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: ФИАН им. П.Н. Лебедева, 1996. 43 с.
13. Zaytouni M., Riviere J.P., Denanot M.F. and Allain J. // Thin Solid Films. 1996. V. 287. Iss. 1–2. P. 1–7.
14. Wong S.P., Chen Dihu, Ho L.C. et al. // Nucl. Instrum. and Meth. B. 1998. V. 140. P. 70–74.
15. Brink D.J., Camassel J. and Malherbe J.B. // Thin Solid Films. 2004. V. 449 (1–2). P. 73–79.
16. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., et al. // Physics of the Solid State. 2006. V. 48 (7). P. 1255–1267.
17. Wan Y.Z., Xiong G.Y., Song F. et al. // Surface Review and Letters. 2007. V. 14 (06). P. 1103–1106.
18. Guo L.B., Wang Y.L., Song F., et al. // Materials Letters. 2007. V. 61 (19–20). P. 4083–4085.
19. Sari A.H., Ghorbani S., Dorrani D., et al. // Applied Surface Science. 2008. V. 255(5). Part 1. P. 2180–2184.
20. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., et al. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2008.
21. Peierls R.E. Quantum theory of solids. Oxford: Clarendon Press, 1956. P. 54–58.
22. Ziman J.M. Electrons and phonons. Oxford: Clarendon Press, 1960. 209 p.
23. Berreman D.W. // Phys. Rev. 1963. V. 130(6). P. 2193–2198.
24. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Tokbakov J. et al. // Proceedings of the 5th World Seminar on Heat Treatment and Surface Engineering. IFHT-95. Sept. 26–29, 1995. Isfahan (Iran). P. 466–472.
25. Буренков А.Ф., Комаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Темкин М.М. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М.: Энергоатомиздат, 1985. 245 с.
26. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Изд-во «Мир», 1978. 683 с.
27. Kimura T., Kagiya Sh. and Yugo Sh. // Thin Solid Films. 1981. 81. P. 319–327.
28. Хохлов А.Ф., Павлов Д.А., Машин А.И., Хохлов Д.А. // Физика и техника полупроводников. 1994. Т. 28. Вып. 10. С. 175–1754.
29. Raabe G., Miche J. // Chem. Rev. 1985. 85. P. 419.
30. Ершов А.В., Машин А.И., Карабанова И.А. Изучение колебательных свойств аморфного кремния методом ИК-спектроскопии: Лабораторная работа по курсу «Физика аморфных и нанокристаллических полупроводников». Н. Новгород: ННГУ, 2007. 24 с.
31. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
32. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектротрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977, 590 с.

STRUCTURAL ANALYSIS OF CARBON IMPLANTED SILICON LAYERS

N.B. Beisenkhanov

The composition and structure of homogeneous SiC_{0.7} layers derived by multiple high-dose implantation of 40-, 20-, 10-, 5-, and 3-keV carbon ions are studied by Auger electron spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, IR spectroscopy and atomic force spectroscopy. The influence of carbon and silicon-carbon cluster disintegration on the formation of tetrahedral Si-C bonds and crystallization processes in silicon layers with high carbon concentration is discussed.

Keywords: silicon carbide, ion implantation, structure, crystallization.