

УДК 539.216.2:538.975

**ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИОННО-СИНТЕЗИРОВАННЫХ
ТОНКИХ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ**© 2013 г. **И.К. Бейсембетов, К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков,
Б.К. Кенжалиев, Т.К. Ахметов, Б.Ж. Сеитов**

Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан

beisen@mail.ru

Поступила в редакцию 17.04.2013

Произведена имплантация ионов $^{12}\text{C}^+$ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ в монокристаллические подложки Si (20°C) с ориентациями (100) и (111) с удельным сопротивлением 4–5 и 10 Ом·см, соответственно. Методом инфракрасной спектроскопии показан линейный характер уменьшения количества Si–C-связей в однородных слоях карбида кремния на кремнии с увеличением длительности изотермического (1200°C) отжига, что свидетельствует о независимости скорости распада SiC от степени удаленности фронта окисления от поверхности пленки. Смещение минимума SiC-пика TO-фононов в область выше 800 см^{-1} , уменьшение амплитуды и исчезновение пика LO-фононов в ИК-спектрах в процессе длительного отжига трактуется уменьшением размеров кристаллитов SiC и увеличением вклада их поверхностей, содержащих сильные укороченные Si–C-связи, в ИК-поглощение. Вторая партия образцов имплантирована ионами $^{12}\text{C}^+$ с энергией 40 кэВ и дозой $3.56 \times 10^{17}\text{ см}^{-2}$ (20°C). Показана чувствительность площади SiC-пика ИК-спектра к изменению ориентации подложки.

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

Введение

Преимущества карбида кремния, такие как высокая твердость (4-е место после алмаза) [1], высокие химическая и радиационная стойкость, высокая температура плавления и др., стали основой его широкого применения как в микроэлектронике [2–4], так и в качестве жаростойких и абразивных материалов, используемых для конструкций передней стенки термоядерных реакторов, в покрытиях корпуса космических кораблей типа «Спейс Шаттл» [5], при изготовлении буров и нарезных дисков и т.д. Полевые транзисторы, диоды и другие электронные приборы на основе SiC обладают рядом преимуществ, среди которых – возможность работы при температурах до 600°C , высокие быстродействие и радиационная стойкость [6, 7]. Синтез карбида кремния высокодозовой имплантацией ионов углерода в кремний представляет значительный интерес ввиду широкого применения карбида кремния в полупроводниковой микроэлектронике [6–22], например для создания покрытий и изолирующих слоев SiC при изготовлении интегральных схем. Кристаллические пленки $\beta\text{-SiC}$ на SiO_2 могут быть получены многократной имплантацией ионов C в Si и селективным окислением верхнего слоя Si [12]. Формирование этим методом наноструктурированных систем, содержащих включения нанокристаллов и кластеров Si, SiC и C в SiO_2 , обеспечивает за счет размер-

ных эффектов люминесценцию во всей видимой области спектра [13, 14].

Способность карбида кремния к окислению с образованием SiO_2 может найти применение в устройствах, которые могут быть легко изготовлены на подложке Si (мощные МОП-транзисторы, МОП-управляемые тиристоры и т.д.) [23]. В работе [23] сообщается о росте по параболическому закону толщины термического оксида в зависимости от длительности окисления, а наклон кривых растет с увеличением температуры.

Имплантация ионов углерода одной энергией с гауссовым распределением по глубине в кремнии представляет интерес ввиду наличия широкого набора нанослоев с различной концентрацией атомов углерода и кремния и, следовательно, присутствия кластеров и нанокристаллов кремния, углерода и карбида кремния в имплантированном слое после имплантации и отжига [10, 17, 20]. Метод ИК-поглощения широко использовался [10, 17, 20–22], в основном, для подтверждения формирования карбида кремния в имплантированном слое, а также для получения новой информации о структуре слоя посредством анализа сдвига длины волны пика ИК-пропускания и изменения полуширины пика при увеличении температуры отжига. По нашему мнению, необходимо исследовать такие важные характеристики, как изменение площади под кривой спектра ИК-пропускания и изменение амплитуды пика при 800 см^{-1} и других

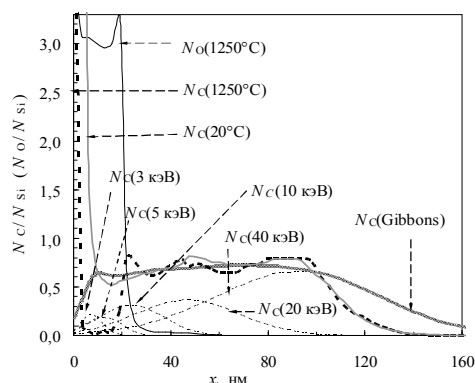


Рис.1. Профиль распределения ^{12}C в Si ($\text{SiC}_{0.7}$), полученный методом ионной имплантации (см. табл.): $N_{\text{C}}(\text{Gibbons}) = N_{\text{C}}(40 \text{ кэВ}) + N_{\text{C}}(20 \text{ кэВ}) + N_{\text{C}}(10 \text{ кэВ}) + N_{\text{C}}(5 \text{ кэВ}) + N_{\text{C}}(3 \text{ кэВ})$ – расчетный профиль, построенный в соответствии с Gibbons et al. (1975); $N_{\text{C}}(20^\circ\text{C})$, $N_{\text{C}}(1250^\circ\text{C})$ и $N_{\text{O}}(1250^\circ\text{C})$ – Оже-профили атомов углерода и кислорода, соответственно, в слое после имплантации (20°C) и отжига при $T = 1250^\circ\text{C}$ в течение 30 мин

Таблица

Значения энергии E , дозы D , проективного пробега $R_p(E)$ и среднего квадратичного отклонения $\Delta R_p(E)$ [24] для ионов $^{12}\text{C}^+$ в Si, использованные при конструировании прямоугольного профиля распределения $\text{SiC}_{0.7}$

E , кэВ	40	20	10	5	3	
$D(\text{SiC}_{0.7})$, 10^{17} см^{-2}	2.80	0.96	0.495	0.165	0.115	
Профиль $N_{\text{C}}(\text{Gibbons})$ [24]	$R_p(E)$, нм	93.0	47.0	24.0	12.3	7.5
	$\Delta R_p(E)$, нм	34.0	21.0	13.0	7.0	4.3

волновых числах в зависимости от температуры отжига, которые содержат очень ценную информацию о структурных изменениях в имплантированном слое.

В данной работе рассматриваются различные аспекты синтеза и распада кристаллитов и кластеров SiC при длительной высокотемпературной обработке (1200°C) для однородных слоев с высокой концентрацией имплантированного (40, 20, 10, 5 и 3 кэВ) углерода на подложках кремния ориентации (100) и (111). Также описаны структурные свойства слоев кремния после имплантации (40 кэВ, $3.56 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$) и отжига в широком интервале температур от 20 до 1400°C с использованием специального ИК-анализа. Рассмотрены особенности изменения параметров SiC-пика в спектрах ИК-пропускания, обусловленные влиянием гауссова профиля распределения углерода в кремнии.

Методика эксперимента

Условия имплантации ионов углерода в кремний были аналогичны описанным в [15, 16]. Имплантация ионов $^{12}\text{C}^+$ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ (таблица) была произведена в безмасляных условиях в монокристаллические подложки Si ориентации (100) и (111) размером $7 \times 7 \times 0.3 \text{ мм}^3$ с удельным сопротивлением 4–5 и 10 Ом·см, соответственно. Для предотвращения разогрева образца плотность ионного тока выдерживалась ниже 3 мкА/см^2 , и температура образцов во время имплантации не превышала

20°C . С целью формирования нанокристаллической структуры был выполнен постимплантационный изохронный отжиг образцов в вакууме в интервале температур $200\text{--}1200^\circ\text{C}$ в течение 30 мин с шагом 200°C . Затем пленки SiC подвергались длительному изотермическому отжигу при температуре 1200°C в атмосфере инертного газа (Ar) и снимались ИК-спектры пропускания в дифференциальном режиме на двухлучевом инфракрасном спектрометре UR-20 ($400\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$). С целью анализа влияния длительности отжига на структуру слоя и наблюдения не только поперечных оптических колебаний атомов (ТО-фононы), но и продольных оптических колебаний атомов решетки (ЛО-фононы) спектры ИК-пропускания имплантированного слоя были измерены при угле 73° к нормали к поверхности образца. Для этого в рабочую камеру спектрометра был вмонтирован вал, на котором закреплялись держатели образцов [15, 16].

На рис.1 представлен расчетный профиль $N_{\text{C}}(\text{Gibbons})$ распределения атомов углерода по глубине кремния для значений энергий и доз ионов согласно таблице, который является суммой гауссовых распределений, построенных с использованием величин $R_p(E)$ и $\Delta R_p(E)$ по [24] в соответствии с выражением:

$$N(x) = \frac{D}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right], \quad (1)$$

где x – расстояние от поверхности. Здесь же приведены экспериментальные кривые (рис. 1, кривые $N_{\text{C}}(20^\circ\text{C})$, $N_{\text{C}}(1250^\circ\text{C})$ и $N_{\text{O}}(1250^\circ\text{C})$), по-

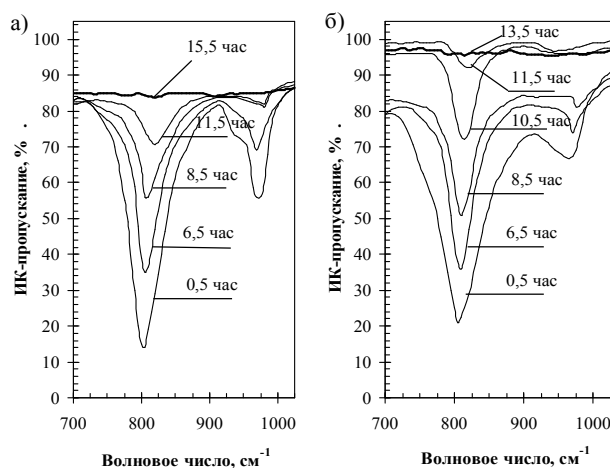


Рис. 2. Зависимость ИК-спектров пропускания имплантированного ионами ^{12}C кремния от длительности отжига при температуре 1200°C : а) $\text{SiC}_{0.7}$ на $n\text{-Si}$, КЭФ-4.5, ориентация (100); б) $\text{SiC}_{0.7}$ на $p\text{-Si}$, КДБ-10, ориентация (111)

лученные методом Оже-электронной спектроскопии, показывающие отношение концентраций атомов С и О к Si ($N_{\text{C}}/N_{\text{Si}}$ и $N_{\text{O}}/N_{\text{Si}}$) по глубине образца после имплантации (20°C) и отжига при 1250°C в течение 30 мин в атмосфере аргона. Видно, что результирующий расчетный и экспериментальные профили распределения атомов С в Si являются близкими к прямоугольному.

Распыление поверхности при имплантации ионов углерода с энергиями 5 и 3 кэВ должно привести к увеличению концентрации углерода у поверхности за счет сдвига максимумов распределения $N_{\text{C}}(3 \text{ кэВ})$ и $N_{\text{C}}(5 \text{ кэВ})$ в направлении максимума $N_{\text{C}}(10 \text{ кэВ})$. Вероятно, в результате этого наблюдается значительный рост концентрации углерода у поверхности в сравнении с расчетными значениями. В процессе высокотемпературного отжига происходит десорбция углерода из поверхностного слоя и формирование диоксида кремния.

Во вторую аналогичную партию подложек кремния произведена имплантация ионов $^{12}\text{C}^+$ с энергией 40 кэВ и дозой $3.56 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Изохронный отжиг ионно-имплантированных образцов был выполнен в малоинерционной безмасляной экономичной вакуумной печи в вакууме ($\sim 1.3 \times 10^{-4} \text{ Па}$) в температурном интервале $200\text{--}1400^\circ\text{C}$ с шагом $50\text{--}200^\circ\text{C}$ в течение 30 минут. После каждого отжига были выполнены измерения ИК-пропускания ионно-имплантированного слоя как при перпендикулярном падении инфракрасных лучей на поверхность образца, так и при угле 73° по отношению к нормали к поверхности образца.

Результаты и их обсуждение

Слой кремния с прямоугольным профилем распределения углерода

На рис. 2 приведены спектры ИК-пропускания однородных пленок $\text{SiC}_{0.7}$, синтезированных

на подложках Si(100) и Si(111) и подвергнутых многочасовому изотермическому отжигу при температуре 1200°C в атмосфере инертного газа (Ar). Можно увидеть, что после отжига в течение 30 мин спектры пропускания колебательных мод SiC при 800 и 960 см^{-1} , соответствующие TO- и LO-фононам, на подложке Si(111) более размыты и уровень спектров пропускания двух мод, накладывающихся друг на друга, не позволяет достичь первоначального нулевого уровня в районе волнового числа 915 см^{-1} , в отличие от пленок SiC на подложке Si(100). Это обусловлено полушириной этих пиков (рис. 2 и 3).

Наблюдаемое сужение пика (рис. 3) до 45 см^{-1} происходит в результате формирования Si–C-связей тетраэдрической ориентации, поглощающих на частоте 800 см^{-1} , и распада связей, поглощающих на частотах, удаленных от значения 800 см^{-1} . После отжига в течение 30 минут полуширина SiC-пика в случае ориентации кремниевой подложки (111) значительно выше, чем в случае ориентации (100), что обусловлено большим количеством аморфной фазы и стабильных нанокластеров в случае ориентации (111). С увеличением длительности изотермического отжига до 6.5 часа сужение пика происходит более интенсивно в случае ориентации подложки Si(111) по сравнению с ориентацией (100), указывая на более интенсивный распад аморфной фазы. Дальнейшее увеличение длительности отжига не приводит к заметному сужению пика, что указывает на завершение процессов упорядочения решетки SiC за счет распада кластеров при температуре 1200°C .

Амплитуды пиков с увеличением длительности отжига при температуре 1200°C уменьшаются (рис. 2), т.е. происходит уменьшение общего объема SiC в результате распада карбида кремния и десорбции углерода. После отжига в

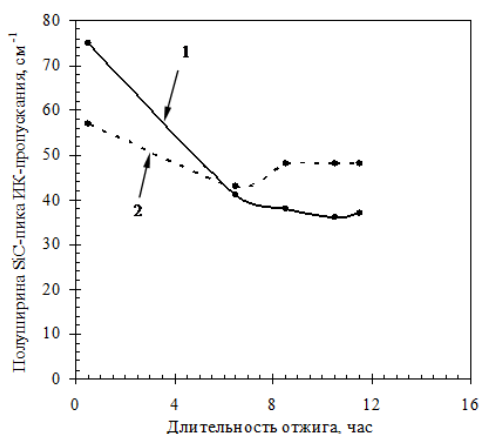


Рис. 3. Зависимость полуширины SiC-пика ИК-пропускания для ТО-фононов от длительности отжига при температуре 1200°C для слоев SiC на подложке Si: 1 – ориентация Si(111); 2 – ориентация Si(100)

течение 11.5 и 13.5 часа распад карбида кремния практически завершился для слоя SiC на подложке Si(111), в то время как для ориентации Si(100) это наблюдается после отжига длительностью 15.5 часа. Сигнал от LO-фононов в обоих типах подложки исчезает раньше, чем сигнал от ТО-фононов. Таким образом, постепенное уменьшение амплитуд пиков ТО- и LO-фононов SiC в ИК-спектрах пропускания с увеличением длительности высокотемпературного отжига свидетельствует о распаде сформированной структуры SiC.

Положение минимума пика ИК-пропускания определяет вид связей, на который приходится максимум поглощения при данной температуре. Для слоев SiC_{0.7} после отжига при температуре 1200°C в течение 0.5 часа наблюдается пик пропускания с минимумом при волновых числах 803 и 806 см⁻¹, характерный для кристаллического SiC (рис. 4). По мере увеличения длительности обработки изменяется положение минимума пика, неуклонно перемещающегося в сторону увеличения (рис. 2 и 4), особенно в случае ориентации подложки Si(100). Частотные сдвиги SiC-пика в сторону увеличения для пленок карбида кремния на подложке Si(111), так же как и в случае Si(100), свидетельствуют об уменьшении размера кристаллитов SiC вследствие размерных эффектов.

Ранее [15, 25] нами было показано, что отличие слоев с низкой концентрацией углерода SiC_{0.03}, SiC_{0.12} и SiC_{0.4} от слоев с высокой кон-

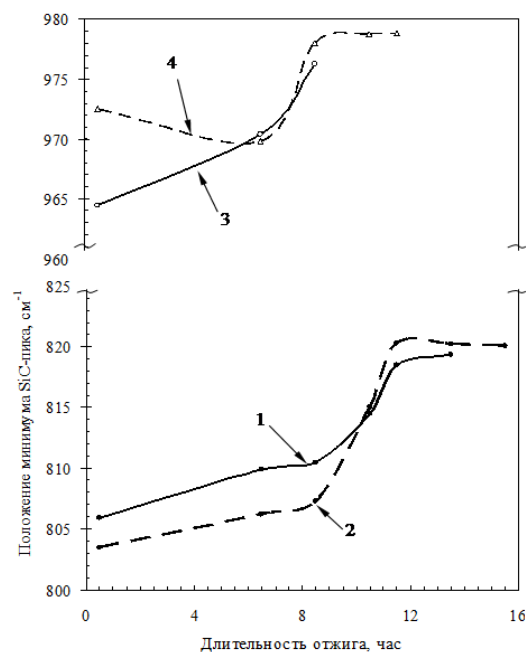


Рис. 4. Зависимость положения минимума SiC-пика ИК-пропускания от длительности отжига при температуре 1200°C для слоев SiC_{0.7} на подложке Si: 1 – подложка Si(111), ТО-фононы; 2 – Si(100), ТО-фононы; 3 – Si(111), LO-фононы; 4 – Si(100), LO-фононы

центрацией углерода SiC_{1.4}, SiC_{0.95} и SiC_{0.7} проявляется в отсутствии пика LO-фононов SiC в спектрах ИК-пропускания и в смещении при 1000°C минимума пика ТО-фононов SiC в область волновых чисел выше значения 800 см⁻¹, характерного для тетраэдрических связей кристаллического SiC, что обусловлено малыми размерами кристаллитов SiC (≤ 3 нм) и увеличением вклада их поверхностей, а также поверхностей кристаллитов Si, содержащих сильные укороченные Si–C-связи, в ИК-поглощение. В данном случае (рис. 4) увеличение длительности отжига SiC_{0.7} приводит как к смещению минимума пика ИК-пропускания вплоть до 820 см⁻¹, так и уменьшению амплитуды пика LO-фононов и их последующему исчезновению, хотя SiC_{0.7} относится к слоям с высокой концентрацией углерода. При этом более интенсивно процесс смещения положения минимума пика происходит после отжига длительностью более 8.5 часа, что приводит к исчезновению пика LO-фононов. Это может происходить при проникновении атомов кислорода вглубь слоя, их взаимодействии с атомами углерода на поверхности кристаллитов карбида кремния с образованием десорбирующих молекул CO/CO₂, что вызывает уменьшение размеров и распад кристаллитов SiC. По мере увеличения длительности обработки весь однородный слой SiC_{0.7} трансформируется в SiO₂, и затем идет окисление переходного слоя, в котором концентрация углерода уменьшается равномерно вглубь по

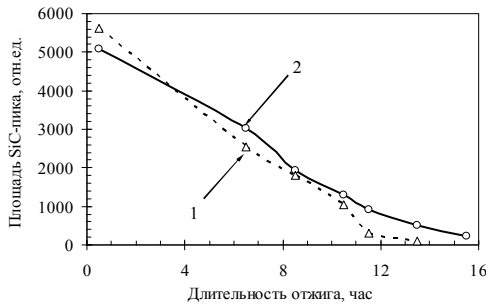


Рис. 5. Площадь пика ТО-фононов SiC в спектрах ИК-пропускания в зависимости от длительности отжига при температуре 1200°C для слоев SiC_{0.7} (угол падения ИК-лучей на образец – 73° от нормали): 1 – ориентация подложки Si(111); 2 – ориентация подложки Si(100)

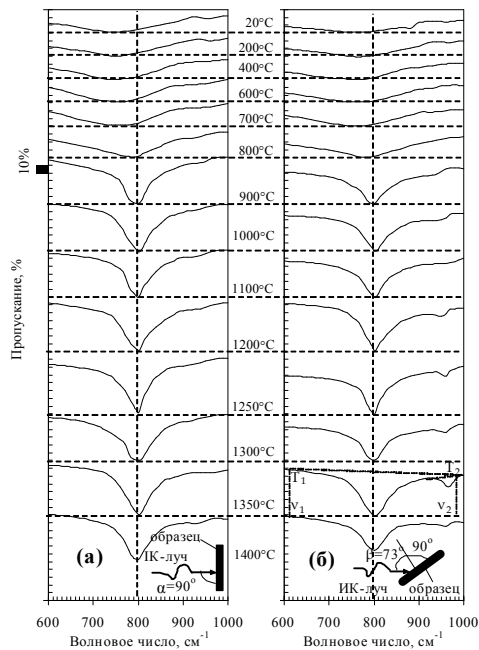


Рис. 6. ИК-спектры от (100) ориентированных образцов Si, имплантированных ионами ¹²C (E = 40 кэВ, D = 3.56×10¹⁷ см⁻²) после изохронного отжига в интервале температур 200–1400°C: а) α = 90°; б) β = 73°

гауссову закону. Таким образом, концентрация углерода в оставшемся слое начинает уменьшаться. Это приводит к проявлению эффекта, характерного для слоев SiC_{0.4}, SiC_{0.12} и SiC_{0.03}, а именно к смещению минимума пика ИК-пропускания вплоть до 820 см⁻¹, а также уменьшению амплитуды пика LO-фононов и их последующему исчезновению. Таким образом, получают подтверждение размерные эффекты, описанные нами в [15, 25].

Хотя амплитуда пика в минимуме ИК-пропускания для подложки с ориентацией (100) выше, чем в случае ориентации (111), тем не менее площадь SiC-пика, пропорциональная общему количеству оптически активных Si–C-связей (рис.

5), в случае (111) оказалась выше после отжига в течение 0.5 часа. Это обусловлено большей полнотой пика, вызванной присутствием большого количества оптически активных Si–C-связей нететраэдрической ориентации, и меньшим количеством стабильных углеродно-кремниевых кластеров в пленке на подложке Si(111).

Стабильные кластеры препятствуют кристаллизации SiC, менее подвержены окислению и препятствуют проникновению кислорода в слой SiC. Пленки SiC на подложке Si(100) имеют большее количество стабильных кластеров после имплантации и, как следствие, меньшую площадь пика SiC и меньшее количество оптически активных Si–C-связей после отжига в течение 0.5 часа. В результате они менее подвержены окислению при 1200°C – 15.5 ч (вместо 13.5 ч для подложки Si(111)). В целом зависимость уменьшения количества оптически активных Si–C-связей от длительности отжига носит линейный характер. Это свидетельствует об однородности слоя и прямоугольном профиле распределения атомов углерода в кремнии, а также о том, что скорость распада карбида кремния не зависит от глубины фронта окисления.

Действительно, при распаде карбида кремния по механизму SiC+2O₂=SiO₂+CO₂ скорость распада может сильно зависеть от диффузии кислорода через слой SiO₂. Если она достаточно высока и слой насыщен избыточным кислородом (рис. 1, глубина 0–20 нм), то скорость окисления будет определяться не расстоянием до поверхности, а способностью карбида кремния к окислению. С учетом химической стойкости карбида кремния, скорость его окисления достаточно низка, и этим определяется независимость скорости распада от глубины залегания фронта окисления. Однако для более аргументированного доказательства этих утверждений требуются дальнейшие исследования.

Слой кремния с гауссовым профилем распределения углерода

На рис. 6 приведены ИК-спектры пропускания от (100) ориентированных образцов кремния, имплантированных ионами углерода с энергией 40 кэВ и дозой 3.56×10¹⁷ см⁻², после изохронного отжига образцов в интервале 200–1400°C. Спектры измерены как при перпендикулярном падении инфракрасных лучей на образец, так и при угле 73° от нормали к поверхности образца. На основе этих данных на рис. 7 представлены величины волнового числа в минимуме ИК-пропускания в зависимости от температуры отжига для имплантированного углеродом слоя кремния на подложках ориентации как (100), так и (111). Наблюдается пик LO-

фононов SiC при 965–970 см⁻¹ в спектрах от образцов, наклоненных к ИК-излучению под углом 73° от нормали к поверхности образца.

В ряде ранних исследований не обнаружено каких-либо изменений в ИК-спектрах пропускания после отжига при 700°C [20], 850°C [26], 875°C [10], 900°C [21], 1100°C [19]. Это было объяснено завершением процесса формирования β-SiC. Действительно, это выглядит корректно, если базироваться на анализе изменений основного пика SiC-кривых ТО-фононов. Кривые ТО-фононов выходят на насыщение и не дают дополнительной информации в температурном интервале 900–1400°C (рис. 7), в то время как кривые LO-фононов претерпевают заметные изменения при этих температурах, указывая на структурные изменения в ионно-имплантированном слое. Различие в поведении кривых LO-фононов указывает, что формирование кристаллитов SiC, т.е. интенсивное формирование тетраэдрических Si–C-связей необходимой длины и углов между ними, в случае ориентации подложки (111) не завершается вплоть до температуры плавления кремния, в то время как для ориентации подложки (100) завершается при 1350°C. Таким образом, наблюдение и измерение пика LO-фононов является важным для анализа процесса кристаллизации.

Как известно [27], частоты ТО- и LO-фононов связаны соотношением:

$$\frac{\nu_{LO}}{\nu_{TO}} = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

где ϵ_0 и ϵ_∞ являются низкочастотной и высокочастотной диэлектрическими постоянными, соответственно. Эффективный заряд e^*/e определяется из выражения [28]:

$$\begin{aligned} \frac{e^*}{e} &= \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{M_n}{N}\right)^{1/2} \left(\frac{3\omega_0}{\epsilon_\infty + 2}\right) = \\ &= \left(\frac{\pi(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)M_n\nu_{TO}^2}{Ne^2}\right)^{1/2} \left(\frac{3}{\epsilon_\infty + 2}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

где ω_0 – резонансная частота, $N = 4.84 \times 10^{22}$ см⁻³ – концентрация ионных пар, $M_n = M^+M^-(M^+ + M^-) = 1.396 \times 10^{-23}$ г – приведенная масса ионной пары.

Безразмерный параметр ρ , который пропорционален количеству поглощения, определяется из выражения:

$$\rho = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi}. \quad (4)$$

Величины ϵ_0 , e^*/e и ρ , определенные из выражений (2)–(4), равны 9.82, 0.89 и 0.25, соответственно. Величина ϵ_∞ выбрана равной 6.7, так как, согласно [29], достаточно большая дисперсия этой величины приводит к незначитель-

ным изменениям. Таким образом, обнаружение и измерение LO-фононов позволило определить характеристики пленки.

Анализируя изменения в ИК-спектрах пропускания на рис. 6 с увеличением температуры отжига, можно увидеть не только изменения таких параметров, как амплитуда, полуширина пика и его сдвиг по частоте. Если провести базовые линии к каждому спектру (рис. 6, 1350°C), то площади полученных фигур также изменяются, отражая изменение количества поглощающих объектов в ионно-имплантированном слое и трансформацию этих объектов в процессе изохронного отжига. В качестве этих объектов могут выступать не только кристаллиты SiC, но и другие виды оптически активных соединений атомов углерода с атомами углерода или кремния и атомы кремния друг с другом, которые можно объединить под одним общим названием – кластеры.

На рис. 8 представлены зависимости площади пика ИК-пропускания, соответствующего ТО-фононам SiC, от температуры отжига при падении ИК-излучения на образец под прямым углом (кривая 1) и углом 73° от нормали (кривая 2) для случаев подложек ориентации (100) и (111). Площади могут быть определены непосредственным измерением либо с помощью выражения (рис. 6, 1350°C):

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{2}(T_1 + T_2)(\nu_2 - \nu_1) - \int \tau(\nu) d\nu \approx \\ &\approx \frac{1}{2}(T_1 + T_2)(\nu_2 - \nu_1) - \sum \tau(\nu)\delta\nu, \end{aligned}$$

где A – суммарное поглощение (или пропускание) в относительных единицах в интервале частот $\nu_1 < \nu < \nu_2$, $\tau(\nu)$ – пропускание при частоте ν , T_1 и T_2 – величины ИК-пропускания при волновых числах ν_1 и ν_2 , соответственно, $\delta\nu$ – шаг измерений, равный 2.5 или 5 см⁻¹. Площади пиков, соответствующих LO-фононам, не измерялись из-за их малости. Далее будут обсуждаться данные, полученные при перпендикулярном падении ИК-лучей на поверхность образца, так как анализ кривой 2 затруднен вследствие отсутствия данных отражения. Как видно на рис. 8 (кривая 1), отчетливо обнаруживаются 4 пика в области 600, 1000, 1200 и 1350°C, которые, по-видимому, связаны с четырьмя физическими процессами, протекающими в ионно-имплантированном слое. Те же максимумы наблюдаются и для кривой 2, хотя имеется и пятый максимум в области 200°C. На рис. 8 видно, что изменение площади под кривой ИК-пропускания происходит во всем температурном диапазоне от 20 до 1400°C.

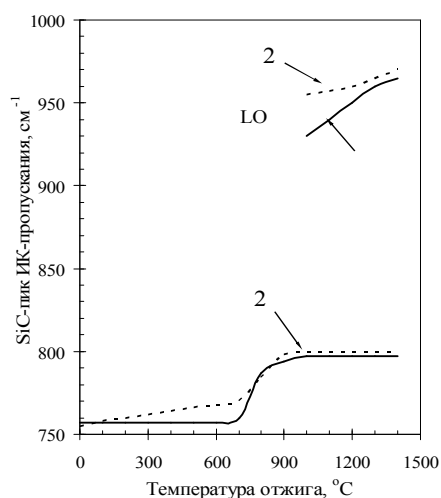


Рис. 7. Волновое число минимума ИК-пропускания для ТО- и LO-фононов SiC в зависимости от температуры отжига для кремния, имплантированного ионами углерода Si ($E = 40$ кэВ, $D = 3.56 \times 10^{17}$ см $^{-2}$): 1 – Si(100); 2 – Si(111)

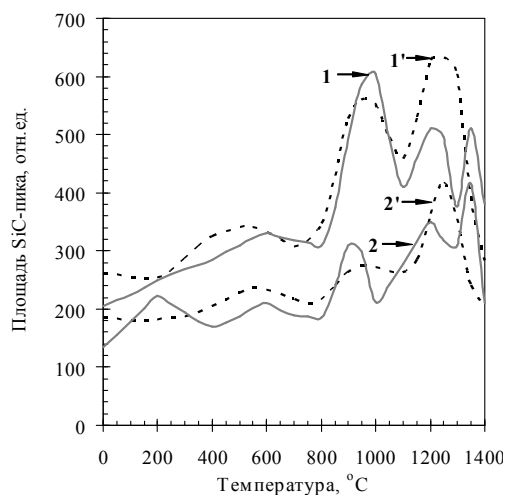


Рис. 8. Площадь пика ИК-пропускания для ТО-фононов SiC при перпендикулярном падении излучения на поверхность образца (кривые 1, 1') и при 73° от нормали (кривые 2, 2') для спектров от имплантированных углеродом ($E = 40$ кэВ, $D = 3.56 \times 10^{17}$ см $^{-2}$) слоев на подложке Si(100) (кривые 1, 2) и Si(111) (кривые 1', 2') в зависимости от температуры отжига

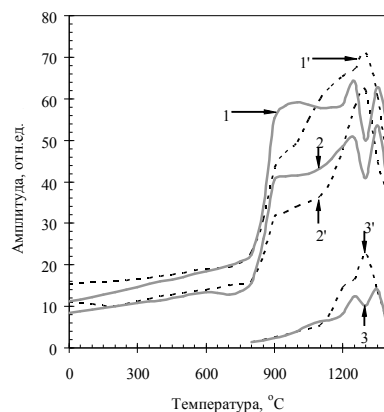


Рис. 9. Величины амплитуды ИК-пропускания для ТО-фононов SiC (кривые 1, 1', 2, 2') при 800 см $^{-1}$ и для LO-фононов SiC (кривые 3, 3') при перпендикулярном падении излучения на поверхность образца (кривые 1, 1') и при 73° от нормали (кривые 2, 2', 3, 3') для спектров от имплантированных углеродом ($E = 40$ кэВ, $D = 3.56 \times 10^{17}$ см $^{-2}$) слоев Si на подложке Si(100) (кривые 1, 2, 3) и Si(111) (кривые 1', 2', 3') в зависимости от температуры отжига

На рис. 9 представлены зависимости величины амплитуды ИК-пропускания для ТО-фононов SiC при волновом числе 800 см $^{-1}$ и для LO-фононов SiC от температуры отжига (кривые 1, 1' – для перпендикулярного падения ИК-излучения на образец, кривые 2, 2', 3, 3' – для угла 73°). Амплитуда ИК-пропускания при 800 см $^{-1}$ пропорциональна концентрации тетраэдрически ориентированных Si–C-связей атомов, образующих кристаллиты SiC. Мы пренебрегли всеми факторами, влияющими на уширение пика, соответствующего бесконечно тонкой идеальной пленке SiC. Это допущение очень существенно в качественном отношении, так как позволяет отделить область пика ИК-пропускания [30], обусловленную вкладом кристаллитов SiC в величину площади, от области, обусловлен-

ной вкладом оптически активных кластеров. Мы пренебрегли факторами уширения, обусловленными различными аппаратными и физическими причинами, не связанными с локальным окружением атомов углерода и кремния, в силу их малости. При этом полуширина SiC-пика для стехиометрического карбида кремния с идеально совершенной кристаллической структурой предполагалась близкой к нулю. Действительно, в работе [31], посвященной анализу ИК-спектров частиц карбида кремния в космосе, утверждалось, что чрезмерная чувствительность профиля пика SiC к размеру и форме частиц, влияние примесей на форму пика, наличие политипизма, наличие только одной широкой полосы, возможность вклада углеродистого материала в эмиссию, возможность

частиц иметь неупорядоченную структуру усложняют интерпретацию спектров.

Как и в любом другом ионном кристалле, во взаимодействии SiC с инфракрасным излучением явно доминируют фундаментальные колебания подрешеток Si и C [31]. Возбуждение этих фононов приводит к проявлению сильных особенностей в диапазоне длин волн 10–13 мкм. Коэффициент поглощения (в зависимости от качества кристалла) может достигать нескольких сотен тысяч см^{-1} . Таким образом, измерения пропускания в этой спектральной области возможны только при использовании образцов с эффективной толщиной ниже нескольких сотен нм. Авторы [31] полагают, что SiC можно рассматривать в качестве хрестоматийного примера в вопросах моделирования спектров отражения объемных и тонкопленочных образцов (например, [32–34]) и спектров пропускания тонких пленок (например, [35]) в модели осциллятора Лоренца диэлектрической проницаемости. Во многих случаях достаточно рассматривать моды:

$$\varepsilon_j(\omega) = \varepsilon_{j\infty} + \frac{\omega_{jp}^2}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}, \quad (5)$$

где $\omega_{jp}^2 = \varepsilon_{j\infty}(\omega_{jLO}^2 - \omega_{jTO}^2)$ ($j = \parallel, \perp$), величины $\omega_{\perp TO}$ ($\omega_{\perp LO}$) и $\omega_{\parallel TO}$ ($\omega_{\parallel LO}$) являются частотами мод E_{1T} (E_{1L}) и A_{1T} (A_{1L}) и для 3C-SiC приблизительно равны 795.7 см^{-1} (979.0 см^{-1}), γ_j описывает затухание фононов (ширину линии) соответствующей моды [31].

Коэффициент затухания γ (обратно пропорциональный времени жизни фононов) является «специально» введенным параметром, который в случае идеального кристалла отражает ангармоничность потенциальной кривой. Фононы рассеиваются на кристаллических дефектах. При этом затухание может быть принято в качестве меры кристалличности и спектры частиц SiC с высококачественной структурой характеризуются константой затухания $1\text{--}3 \text{ см}^{-1}$. По утверждению авторов, такие значения достижимы для объемных кристаллов, а также слоев микронной толщины, выращенных методом CVD при относительно высоких температурах [36], а монокристаллические слои, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии при низких температурах, показывают константу затухания до 5 см^{-1} [37]. Поликристаллические слои, полученные путем распыления или лазерной абляции, при моделировании [38] требуют величину константы затухания до нескольких десятков см^{-1} . Авторы [31] утверждают, что для зерен SiC, выросших при кинетически контролируемых реакциях в углеродных выбросах звезд, важно обратить внимание на влияние

структурной разупорядоченности, нестехиометрии и примесей на инфракрасное поглощение. Большой опыт по этим эффектам, по мнению астрофизиков, уже достигнут в тонкопленочных исследованиях. Влияние, например, неупорядоченности вплоть до полной аморфизации было исследовано с пленками, полученными либо посредством имплантации ионов углерода в пластины кремния (например, [21]), либо аморфизацией кристаллического SiC ионным облучением [39]. Профили пика фононов этих пленок в ряде случаев были описаны в модели осциллятора Лоренца с очень большой константой затухания около 200 см^{-1} [39]. Однако очень часто наблюдается изменение профиля пика от лоренцевской к гауссовой форме [40]. Моделирование этих спектров требует гауссова распределения осцилляторов. Кроме того, центр частот осцилляторов смещается к меньшим частотам на несколько десятков см^{-1} . Причиной этого эффекта является изменение и (в среднем) увеличение длин связей в твердом аморфном веществе по сравнению с кристаллическим. Примеси и дефекты в кристалле SiC производят небольшое увеличение константы затухания фононов [41]. Как уширения, так и сдвига пика поглощения можно избежать или инвертировать высокой температурой во время или после подготовки образца, что стимулирует рекристаллизацию.

В отличие от объемного материала, полосы колебательного поглощения мелких зерен определяются поверхностными модами, которые возникают между LO- и TO-частотами сильных мод, точное положение которых зависит от размера, формы и окружающей зерна среды [32]. В пределах частиц, очень малых по сравнению с длиной волны, существуют простые и точные формулы для расчета спектров поглощения эллипсоидальных зерен из диэлектрической проницаемости. Ансамбль таких (одинаковой формы) зерен, встроенных в случайной ориентации в матрицу с диэлектрической проницаемостью ε_m , зовет три резких спектральных отклика (поверхностные моды) на резонансных частотах [31]

$$\omega_i^2 = \omega_{TO}^2 + L_i \omega_p^2 / (\varepsilon_m + L_i(\varepsilon_\infty - \varepsilon_m)), \quad (i = 1, 2, 3),$$

где геометрический фактор L_i ($L_i > 0$, $\sum_i L_i = 1$)

характеризует длины главных осей эллипсоидов ($L_i = 1/3$ для сфер, $0, 1/2, 1/2$ для игл, $0, 0, 1$ для дисков). К сожалению, теория еще не способна определять профиль поглощения, обусловленный поверхностными модами зерен, для любых форм, особенно с острыми краями. Широко используемой возможностью обеспечения грубой оценки спектра поглощения группы реальных частиц является непрерывное распределение эллипсоидов (CDE), введенное Bohren & Huffman (1983). По-

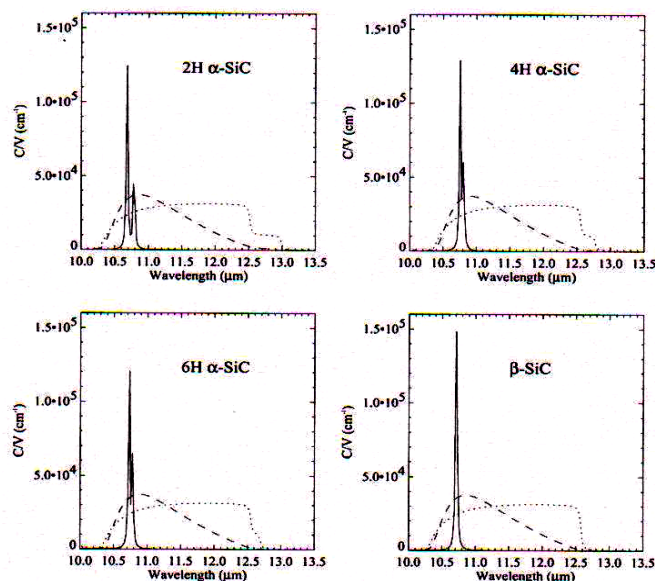


Рис.10. Расчетное поперечное сечение поглощения на единицу объема C/V для малых SiC-зерен различной формы и полиморта. Профили для сферических зерен даны сплошной линией, непрерывные распределения эллипсоидов (continuous distributions of ellipsoids (CDE)) [32] – точечной линией и CDE с высокой вероятностью присутствия малоудлиненных сферических зерен [42] – штриховой линией

мимо этого довольно экстремального равномерного распределения всевозможных эллипсоидальных форм, авторы [31] также используют вариант CDE с максимальной вероятностью для частиц в форме сферы (m-CDE [42]).

Используя значения диэлектрической проницаемости (2), литературных данных резонансных частот E_{IT} , E_{IL} , A_{IT} , A_{IL} и высокочастотных диэлектрических постоянных ϵ_{fc} , авторы [31] рассчитали теоретические спектры инфракрасного поглощения в вакууме для малых SiC-сфер, а также для двух распределений эллипсоидов. Результаты этих расчетов для полиморфов карбида кремния 3C (β -SiC), 2H, 4H и 6H даны на рис. 10. Был использован коэффициент затухания 2 см^{-1} , характерный для высококачественного кристалла. Для сферических зерен имеют место очень резкие резонансы, в то время как широкое распределение форм для эллипсоидов дает в результате широкую полосу между TO- и LO-частотами.

Таким образом, авторами показано наличие резких резонансов и очень малого коэффициента затухания (ширины полосы) 2 см^{-1} в случае высококачественного кристалла в виде сферических зерен, значительное влияние формы кристаллов карбида кремния на ширину полосы, а также декларируется небольшое увеличение ширины за счет присутствия примесей и дефектов в кристалле SiC и значительное влияние увеличения длин связей в твердом аморфном теле на ширину и положение пика.

Общий ход кривых 1 и 2 на рис. 9 для TO-фононов оказался приблизительно одинаков и

имеет ряд особенностей, в частности при 1300°C , которые также обнаруживаются и на кривой 3 для LO-фононов. Имеются различия в ходе процессов кристаллизации имплантированных углеродом слоев кремния для ориентаций подложки (100) и (111).

Для объяснения этих закономерностей вновь обратимся к идеальному случаю. Будем считать, что уширение полосы поглощения различными процессами отсутствует и поэтому каждой полосе в спектре пропускания соответствует та или иная связь между атомами имплантированного слоя. Исходя из этого, можно заметить, что сразу же после внедрения контур кривой пропускания охватывает большой диапазон частот, т.е. в ионно-имплантированном слое имеется множество различных связей, поглощающих на разных частотах. Если частоту 800 см^{-1} отнести к тетраэдрически ориентированной Si-C-связи с длиной 1.94 \AA (связь, характерная для карбида кремния), то в имплантированном слое имеются системы с длинами связи как больше, так и меньше этой, так как атомы могут останавливаться на разных расстояниях друг от друга в процессе имплантации.

Для нашего случая наиболее интересными являются одинарные, двойные и тройные кремний-кремниевые (Si-Si, Si=Si, Si≡Si), кремний-углеродные (Si-C, Si=C, Si≡C) и углерод-углеродные (C-C, C=C, C≡C) связи. Простая ковалентная связь C-C, образованная перекрытием двух sp^3 -гибридных электронных облаков по линии, соединяющей центры атомов, представля-

ет собой σ -связь. Одна из электронных пар в двойной связи $C=C$ осуществляет σ -связь, а вторая – образуется p -электронами, облака которых имеют вид объемной восьмерки и, перекрываясь, образуют π -связь. Тройная связь $C\equiv C$ является сочетанием одной σ -связи и двух π -связей [40].

Таким образом, в процессе имплантации углерода в монокристаллический кремний подавляющее большинство ковалентных связей атомов подложки претерпевает существенное изменение, обусловленное появлением атомов углерода с иной электроотрицательностью (2.55), а также изменением длин связей между атомами и углов между ними. Однако среди вновь образовавшихся $Si-C$ -связей имеются тетраэдрические связи, расстояния и углы между атомами которых в точности соответствуют кристаллитам карбида кремния. Это подтверждается наличием поглощения на частоте 800 см^{-1} и данными авторов [21], которые идентифицировали с помощью дифракции электронов присутствие кристаллитов карбида кремния сразу после имплантации углерода в кремний.

Мы полагаем, что ионно-имплантированный слой преимущественно содержит различные комбинации одинарных, двойных и тройных $Si-Si$ -, $C-C$ - и $Si-C$ -связей. Кроме того, возможно наличие удлиненных одинарных, полуторных, свободных («болтающихся») и гибридизированных связей, а также резонансов и других взаимодействий более высокого порядка. При этом мы исходим не только из контура спектра ИК-пропускания, охватывающего большой диапазон частот, но также основываемся на способности атомов углерода и кремния образовывать помимо одинарных связей двойные и тройные связи [41–43].

Рассмотрим особенности кривых на рис. 8 и 9 на основе допущений, представленные выше. Известно [44], что типичная температура рекристаллизации аморфного кремния лежит в области $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Когда доза имплантированных ионов углерода значительно превышает порог аморфизации, кристаллизация кремния, в случае гауссова профиля распределения внедренных атомов, с ростом температуры отжига начинается у поверхности и у границы раздела «нарушенный слой – подложка» и идет в направлении к максимуму распределения углерода [4, 45]. Это обусловлено появлением прочных кластеров углерода в процессе имплантации, концентрация которых быстро возрастает с увеличением концентрации имплантированного углерода. Вследствие этого кристаллизация слоя начинается при меньших температурах в области, где концентрация углерода и углеродных кластеров ниже, а именно у поверхности и у

границы раздела «нарушенный слой – подложка». Кристаллиты кремния формируются в областях, где концентрация атомов кремния существенно превышает концентрацию углерода.

Как видно на рис. 8 и 9 (кривые 1 и 1'), имеет место рост как площади SiC -пика кривой ИК-пропускания, так и его амплитуды при 800 см^{-1} в температурном интервале $20\text{--}600^\circ\text{C}$, т.е. образование тетраэдрических связей SiC имеет место при температурах намного меньших, чем это необходимо для формирования SiC термическим выращиванием. Механизм этого явления представляет интерес. В этом диапазоне температур в ионно-имплантированном слое распадаются такие комбинации кластеров, которые состоят, в основном, из $Si-Si$ -, $Si=Si$ - и удлиненных $Si-C$ -связей, так как они имеют самую низкую энергию диссоциации. Под распадом кластеров мы подразумеваем такую перегруппировку атомов системы и изменение длин химических связей и валентных углов между ними, которые приводят к наиболее энергетически выгодному состоянию системы. В таком состоянии находится система атомов с тетраэдрически ориентированными связями, которые являются наиболее устойчивыми и прочными.

Площадь пика сразу после имплантации не равна нулю, то есть часть атомов углерода входит в состав оптически активных кластеров (рис. 8). Если допустить, что после отжига при температурах $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ почти все атомы углерода оптически активны и оптически неактивные кластеры распались, то видно, что сразу после имплантации углерода в кремний с ориентацией (100) и (111) по крайней мере 65% и 60% атомов углерода находились в составе оптически неактивных кластеров, соответственно. Известно [41], что оптически неактивными объектами являются кластеры, лежащие на одной плоскости, и их цепочки.

На рис. 11 показаны зависимости изменения амплитуды ИК-пропускания от температуры отжига для нескольких значений частот (волновых чисел). Видно, что $Si-C$ -связи, ответственные за поглощение на частотах 850 и 900 см^{-1} , в интервале температур $20\text{--}600^\circ\text{C}$ не распадаются, так как амплитуды ИК-пропускания остаются неизменными. Положение минимума пика ИК-пропускания не изменяется и находится при 757 см^{-1} (рис. 9), что указывает на неизменную доминирующую роль определенного вида кластеров с поглощением ИК-излучения с частотой 757 см^{-1} . Рост амплитуды пика (рис. 11, кривая 2) указывает на рост концентрации этих кластеров с увеличением температуры отжига. Одновременно растет концентрация кластеров с по-

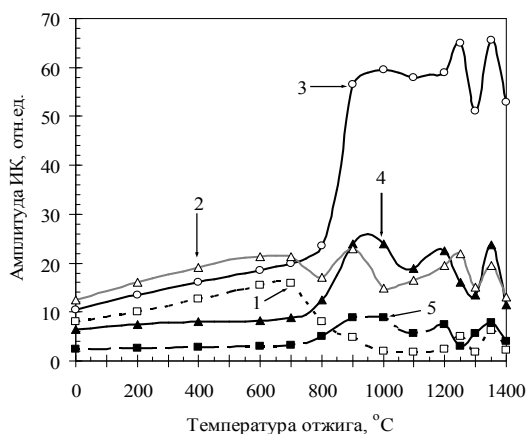


Рис. 11. Амплитуда ИК-пропускания для спектров от имплантированных углеродом ($E = 40$ кэВ, $D = 3.56 \times 10^{17}$ см $^{-2}$) слоев Si для различных частот в зависимости от температуры отжига: (1 – □) 700 см $^{-1}$, (2 – Δ) 750 см $^{-1}$, (3 – ○) 800 см $^{-1}$, (4 – ▲) 850 см $^{-1}$, (5 – ■) 900 см $^{-1}$

глошением на частоте 700 см $^{-1}$, содержащих удлиненные одинарные Si–C-связи. Энергия образования и разрыва этих связей наименьшая ($E = hv$), так как они поглощают на наименьшей частоте среди рассматриваемой группы частот. Как видно на рис. 9 (кривая 1) и рис. 11 (кривая 3), в имплантированном слое образуются Si–C-связи тетраэдрической ориентации с поглощением ИК-излучения при 800 см $^{-1}$. Увеличение площади пика ТО-фононов SiC в этом диапазоне температур (рис. 8, кривые 1, 1') обусловлено увеличением количества Si–C-связей тетраэдрической ориентации и близких к ним, ответственных за поглощение в интервале 750–850 см $^{-1}$ (рис. 11, кривые 2–4).

В интервале температур 600–800°C площадь SiC-пика уменьшается (рис. 8) в связи с распадом оптически активных кластеров, поглощающих на частотах в области 700 и 750 см $^{-1}$ (рис. 11, кривые 1, 2). Как было показано ранее [15] для однородных слоев с прямоугольным профилем распределения углерода (рис. 12г, д; кривые 1, 2), это обусловлено распадом удлиненных Si–C-связей в слоях с низкой концентрацией углерода. Интенсивный процесс распада этих связей происходит в слоях SiC $_{0.12}$ –SiC $_{0.4}$ по обе стороны от максимума гауссова распределения углерода. Также распадаются деформированные Si–Si-связи.

В целом по изменению величин амплитуды ИК-спектра (рис. 9 и 11) для имплантированного углеродом слоя кремния ($E = 40$ кэВ, $D = 3.56 \times 10^{17}$ см $^{-2}$) на подложках (100) и (111) ориентации изучен процесс кристаллизации в нескольких интервалах температур. Для (100) ориентированной подложки Si характерны процессы:

– 600–800°C – образование кристаллитов Si и тетраэдрически ориентированных Si–C-связей (рис. 9 и рис. 11, кривая 3) вследствие распада оптически активных Si–C-связей, поглощающих на частотах, близких к 700 и 750 см $^{-1}$ (рис. 11, кривые 1 и 2), а также Si–Si-связей в областях, рекристаллизация которых, начинаясь вблизи подложки и у поверхности, движется к центру слоя;

– 800–1000°C – начинает доминировать поглощение на 800 см $^{-1}$ и вблизи него, вызванное интенсивным формированием связей тетраэдрической ориентации и близкой к тетраэдрической (рис. 11, кривые 3, 2 и 4);

– 1000–1100°C – рост размеров кристаллитов (рис. 7) за счет объединения мелких кристаллитов Si и SiC, распад Si–C-связей, поглощающих на 850 и 900 см $^{-1}$ (рис. 11, кривые 4 и 5);

– 1100–1200°C – образование новых оптически активных кластеров, поглощающих на частотах 750, 850 и 900 см $^{-1}$ (рис. 11, кривые 2, 4 и 5), за счет распада оптически неактивных кластеров;

– 1200–1250°C – трансформация кластеров, поглощающих на частотах 850–900 см $^{-1}$ (рис. 11, кривые 4 и 5), в кластеры, поглощающие на частотах 700–800 см $^{-1}$ (рис. 11, кривые 1–3), а также рост размеров кристаллитов SiC (рис. 7);

– 1250–1300°C – интенсивный распад тетраэдрических Si–C-связей и близких к ним (рис. 11, кривые 3, 2 и 4), вызванный десорбцией углерода и разрушением мелких кристаллитов;

– 1300–1350°C – распад стабильных кластеров с кратными связями и рост количества и размеров кристаллитов SiC (рис. 11, кривая 3), а также Si–C-связей, близких к тетраэдрической (рис. 11, кривые 2 и 4);

– 1350–1400°C – значительное уменьшение объема поликристаллического SiC вследствие десорбции углерода (рис. 11, кривые 1–5).

Амплитуда при 800 см $^{-1}$ (рис. 11, кривая 3), отражающая количество S–C-связей тетраэдрической ориентации, и по величине и по характеру изменения величины при температурах выше 900°C оказывается схожей с соответствующими кривыми для однородных слоев с прямоугольным профилем распределения углерода SiC $_{0.4}$ и SiC $_{0.7}$ (рис. 12в, г). Действительно, суммарная доза внедренных ионов углерода в случае SiC $_{0.7}$ составила $D(\text{SiC}_{0.7}) = 4.54 \times 10^{17}$ см $^{-2}$, а $D(\text{SiC}_{0.4}) = 2.72 \times 10^{17}$ см $^{-2}$, и, в целом, сравнимы с дозой имплантации ионов с энергией 40 кэВ для рассматриваемого гауссова распределения $D(40 \text{ кэВ}) = 3.56 \times 10^{17}$ см $^{-2}$.

Анализ влияния ориентации подложки на формирование β-SiC показывает, что синтез SiC при температурах 900–1000°C является более

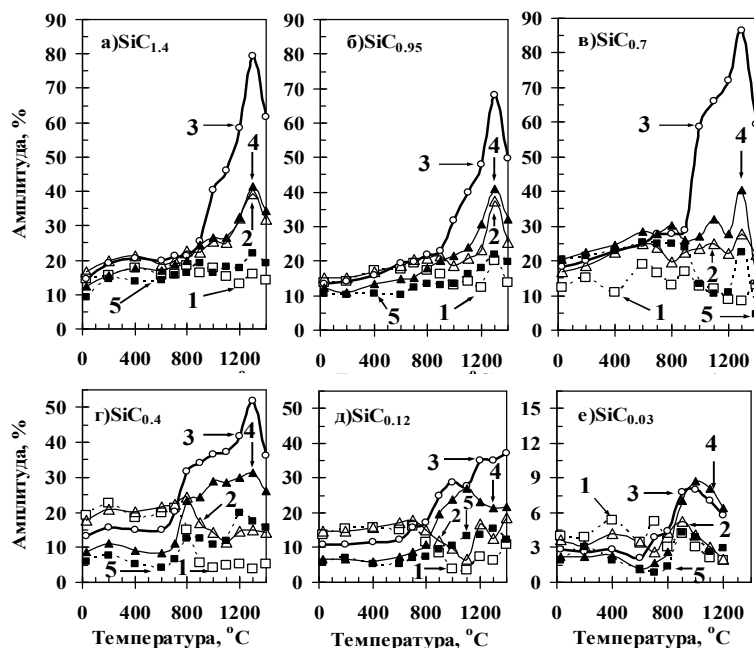


Рис. 12. Влияние температуры отжига на амплитуду ИК-пропускания при волновых числах (1–□) 700 см^{-1} , (2–Δ) 750 см^{-1} , (3–○) 800 см^{-1} , (4–▲) 850 см^{-1} и (5–■) 900 см^{-1} при нормальном падении ИК-излучения на поверхность образца: а) $\text{SiC}_{1.4}$; б) $\text{SiC}_{0.95}$; в) $\text{SiC}_{0.7}$; г) $\text{SiC}_{0.4}$; д) $\text{SiC}_{0.12}$; е) $\text{SiC}_{0.03}$ [11]

предпочтительным на подложках Si ориентации (100) и в интервале $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ – на подложках Si ориентации (111) (рис. 8 и 9). В случае (100) ориентированной подложки число тетраэдрических Si–C-связей достигает при 1000°C некоторого максимума и не изменяется до 1200°C , в то время как в случае ориентации (111) число связей увеличивается плавно в диапазоне $900\text{--}1300^\circ\text{C}$.

Уменьшение амплитуды при 800 см^{-1} на рис. 9 (кривые 1, 1', 2 и 2'), рис. 11 и 12 (кривые 3) после отжига при температурах $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$, свидетельствующее о распаде Si–C-связей тетраэдрической ориентации, а также уменьшение амплитуд при иных частотах на рис. 11 и 12 (кривые 1, 2, 4 и 5) и площади пика в целом (рис. 8) при этих температурах, отражающее уменьшение общего количества оптически активных Si–C-связей, может быть обусловлено сублимацией кремния из тонкого поверхностного слоя SiC_x либо десорбцией углерода вследствие процесса окисления поверхности. Мы полагаем, что процесс окисления кремния менее вероятен, так как отжиг данной группы образцов проводился в вакууме. Отжиг в вакууме при этих температурах не приводил к появлению пика SiO_2 существенной интенсивности при 1100 см^{-1} для образцов как с гауссовым, так и прямоугольным профилем распределения углерода. Более вероятен процесс сублимации поверхностного слоя. Например, в работе [46] наблюдалось уменьшение количества кремния в пленке с повышением температуры роста. По мнению этих авторов,

такая зависимость отражает известные данные о том, что, начиная с температуры примерно 1200°C , в вакууме начинается заметное испарение кремния, температура плавления (1423°C) которого в несколько раз меньше температуры сублимации углерода.

Заключение

1. Во время высокотемпературного отжига (1200°C) постепенное уменьшение амплитуды пиков TO- и LO-фононов ИК-пропускания, характерного для ионно-синтезированного SiC, указывает на распад структуры SiC, т.е. свидетельствует о нестабильности пленок при этой температуре. Явление высокотемпературной (1200°C) нестабильности пленок SiC более сильно выражено в случае пленок, выращенных на подложках *p*-Si с ориентацией (111), чем *n*-Si(100). Более высокая стабильность пленок карбида кремния на подложке кремния ориентации (100) обусловлена большим количеством стабильных кластеров после имплантации.

2. Выявлены размерные эффекты, обусловленные малыми размерами нанокристаллов SiC, проявляющиеся в смещении минимума пика ИК-пропускания вплоть от 800 до 820 см^{-1} , уменьшении амплитуды пика LO-фононов и его последующем исчезновении при окислении переходного слоя «пленка SiC – подложка Si», где концентрация углерода уменьшается.

3. Из линейного характера уменьшения количества Si–C-связей с увеличением длительно-

сти отжига в однородном слое SiC сделано заключение, что скорость распада карбида кремния не зависит от степени удаленности фронта окисления от поверхности пленки.

4. Для слоя кремния с гауссовым профилем распределения имплантированных атомов кремния наблюдался пик продольных оптических колебаний (ЛО-фононы) SiC при $965\text{--}970\text{ см}^{-1}$, и это дало возможность рассчитать некоторые оптические параметры пленки. Величины низкочастотной диэлектрической постоянной ϵ_0 , эффективного заряда e^*/e , безразмерного параметра ρ оказались равны 9.82, 0.89 и 0.25, соответственно.

5. Определены зависимости амплитуды и положения пика от угла падения ИК-излучения на поверхность образца и температуры отжига. Различие в поведении кривых ЛО-фононов указывает, что формирование кристаллитов SiC, т.е. интенсивное формирование тетраэдрических Si–C-связей необходимой длины и углов между ними, в случае ориентации подложки (111) не завершается вплоть до температуры плавления кремния, в то время как для ориентации подложки (100) завершается при 1350°C .

6. Для имплантированного углеродом слоя кремния ($E = 40\text{ кэВ}$, $D = 3.56 \times 10^{17}\text{ см}^{-2}$) на подложках Si (100)- и (111)-ориентации изучен процесс кристаллизации в нескольких диапазонах температур вплоть до 1400°C . В частности, для подложки Si ориентации (100) показано влияние температуры отжига на формирование тетраэдрически ориентированных Si–C-связей вследствие распада оптически активных Si–C-связей, поглощающих на частотах $700\text{--}750$ и $850\text{--}900\text{ см}^{-1}$, а также прочных оптически неактивных Si–C-кластеров.

7. Исследовалось влияние ориентации подложки на формирование $\beta\text{-SiC}$. Было показано, что синтез SiC при температурах $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ является более предпочтительным на (100) ориентированных кремниевых подложках и в интервале $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ – на (111) ориентированных кремниевых подложках. В случае (100) ориентированной подложки число тетраэдрических Si–C-связей достигает при 1000°C некоторого максимума и не изменяется до 1200°C , в то время как в случае ориентации (111) число связей увеличивается плавно в диапазоне $900\text{--}1300^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. Liao F., Girshick S.L., Mook W.M., et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 171913–171915.
2. Афанасьев А.В., Ильин В.А., Корляков А.В. и др. Карбид кремния. Вклад СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Признание и перспективы // В кн.: «Физика и технология микро- и наносистем» / Под ред. В.В. Лучинина и В.В. Малиновского. СПб.: Изд-во «Русская коллекция», 2011. С. 50–86.

3. Lebedev A.A., Nelson D. K., Razbirin B.S. et al. // Semiconductors. 2005. V. 39. Iss. 10. P. 1194–1196.
4. Семенов А.В., Лопин А.В., Пузиков В.М. и др. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 6. С. 845–852.
5. United State Patent. Pub. № US 2004/0180242 A1. Oguri K., Sekigawa T. Sep.16, 2004.
6. Yan H., Wang B., Song X.M., et al. // Diamond and related materials. 2000. V. 9. P. 1795–1798.
7. Chen D., Wong S.P., Yang Sh., Mo D. // Thin Solid Films. 2003. V. 426. P. 1–7.
8. Liangdeng Y., Intarasiri S., Kamwanna T., Singkarat S. Ion beam synthesis and modification of silicon carbide // In book: Ion beam applications in surface and bulk modification of insulators. IAEA-TECDOC-1607. Austria, Vienna, 2008. P. 63–92.
9. Lindner J.K.N. // Appl. Phys. A. 2003. V. 77. P. 27–38.
10. Borders J.A., Picraux S.T., Beezhold W. // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. Iss. 11. P. 509–511.
11. Bayazitov R.M., Haibullin I.B., Batalov R.I., et al. // Nucl. Instrum. Meth. in Phys. Res. B. 2003. V. 206. P. 984–988.
12. Serre C., Romano-Rodríguez A., Pérez-Rodríguez A., et al. // Sensors and Actuators. A. Physical. 1999. V. 74(1–3). P. 169–173.
13. Tetelbaum D.I., Mikhaylov A.N., Belov A.I., et al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2009. V. 3. № 5. P. 702–708.
14. Belov A.I., Mihailov A.N., Nikolichev D.E. et al. // Semiconductors. 2010. V. 44. Iss. 11. P. 1450–1456.
15. Nussupov K.Kh. and Beisenkhanov N.B. // In book: Silicon carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices / Ed. by Moumita Mukherjee. InTech. Chapter 4. 2011. P. 69–114.
16. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., et al. // J. of Materials Science: Materials in Electronics. 2008. V. 19. P. 254–262.
17. Герасименко Н.Н., Кузнецов О.Н., Лежейко Л.В. и др. // Микроэлектроника. 1974. Т. 3. Вып. 5. С. 467–468.
18. Beisenkhanov N.B. // Technical Physics. 2011. V. 56. № 2. P. 274–281.
19. Akimchenko I.P., Kisseleva K.V. et al. // Radiation Effects. 1977. V. 33. P. 75–80.
20. Баранова Е.К., Демаков К.Д., Старинин К.В. и др. // Доклады АН СССР. 1971. 200. С. 869–870.
21. Kimura T., Kagiya Sh. and Yugo Sh. // Thin Solid Films. 1981. V. 81. P.319–327.
22. Srikanth K., Chu M., Ashok S., et al. // Thin Solid Films. 1988. V.163. P. 323–329.
23. Gupta S.K., Akhtar J. // In book: Silicon carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices / Ed. by Moumita Mukherjee. InTech. Chapter 9. 2011. P. 207–230.
24. Gibbons J.F., Johnson W.S. and Hylroic S.W. // In book: Projected Range Statistics. 2nd ed. Dowden, Stroudsburg. PA. Part 1. 1975. 93 p.
25. Бейсембетов И.К., Бейсенханов Н.Б., Дошанов А.М. и др. // Вестник ННГУ. 2011. № 2. С. 38–45.
26. Edelman F.L., Kuznetsov O.N., Lezheiko L.V. and Lubopytova E.V. // Radiation Effects. 1976. V. 29. P. 13–15.

27. Lyddane R.H., Sachs R.G., Teller E. // *Phys. Rev.* 59. 1941. P. 673–676.
28. Spitzer W.G., Kleinman D., Walsh D. // *Phys. Rev.* 1959. V. 113 (1). P. 127–132.
29. R.E. Peierls // In book: *Quantum theory of solids*. Oxford: Clarendon Press, 1956. P. 54–58.
30. Хохлов А.Ф., Павлов Д.А., Машин А.И., Мордвинова Ю.А. // *Физика и техника полупроводников*. 1987. Т. 21. Вып. 3. С. 531–535.
31. Mutschke H., Andersen A.C., Clément D., et al. // *Astron. Astrophys.* 1999. V. 345. P. 187–202.
32. Bohren C.F., Huffman D.R. // In book: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: John Wiley & Sons Inc., 1983. 530 p.
33. Mel'nichuk A.V., Pasechnik Yu.A. // *Sov. Phys. Solid State*. 1992. V. 34(2). P. 227–229.
34. Engelbrecht F., Helbig R. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48(21). P. 15698–15707.
35. Spitzer W.G., Kleinman D.A., Frosch C.J. // *Phys. Rev.* 1959. V. 113(1). P. 133–136.
36. Zorba T., Siapkas D.I. and Katsidis C.C. // *Microelectron. Eng.* 1995. V. 28. P. 229–232.
37. Pfennighaus K., Fissel A., Oehme M., et al. *Neue Ergebnisse der MBE von 3C-SiC-Schichten auf Si(111)* // In book: *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. Münster: Leibniz Universität Hannover, 1997.
38. Hobert H., Dunken H.H., Peiter G., et al. // *Appl. Phys. A*. 1999. 69 (1). P. 69–76.
39. Zorba T.T., Mitsas C.L., Siapkas I.D., et al. // *Applied Surface Science*. 1996. V. 102. P. 120–124.
40. Musumeci P., Reitano R., Calcagno L. et al. // *Philosophical Magazine. B. Physics of Condensed Matter. Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic*. 1997. V. 76(3). P. 323–333.
41. Harima H., Nakashima S.I., Uemura T. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78(3). P. 1996–2005.
42. Ossenkopf V., Henning Th., and Mathis J. S. // *Astron. Astrophys.* 1992. V. 261. P. 567–578.
43. Глинка Н.Л. *Общая химия* / Под ред. В.А. Рабиновича. 24-е изд. Л.: Химия, 1985. 702 с.
44. Полинг Л., Полинг П. *Химия*. М.: Издательство «Мир», 1978. 683 с.
45. Хохлов А.Ф., Павлов Д.А., Машин А.И., Хохлов Д.А. // *Физика и техника полупроводников*. 1994. Т. 28. Вып. 10. С. 1750–1754.
46. West R., Fink M.J., Michl J. // *Science*. 1981. V. 214. P. 1343–1344.
47. Williams J.S., Poate J. M. // In: *Ion Implantation and Beam Processing* / Ed. by J.S. Williams, J.M. Poate. Melbourne: Academic Press, 1984. 419 p.
48. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Tokbakov J. // *Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B*. 1995. V. 103. P. 161–174.
49. Семенов А.В., Пузиков В.М., Голубова Е.П. и др. // *ФТП*. 2009. Т. 43. Вып. 5. С. 714–718.

IR SPECTROSCOPY OF ION-SYNTHESIZED SILICON CARBIDE THIN FILMS

I.K. Beisembetov, K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, S.K. Zharikov, B.K. Kenzhaliev, T.K. Akhmetov, B.Zh. Seitov

Single-crystal Si wafers with (100), (111) orientations and electrical resistivity of 4–5 and 10 Ohm-cm, respectively, were implanted by $^{12}\text{C}^+$ ions with energies of 40, 20, 10, 5 and 3 keV at room temperature. Infrared spectroscopy shows a linear decrease of Si-C-bonds in the homogeneous layers of silicon carbide on silicon with longer isothermal (1200°C) annealing indicating the independence of the SiC decay rate on the oxidation front depth. The shift of the TO phonon peak of SiC in the region above 800 cm^{-1} and the decrease in the amplitude of the LO-phonon peak with its subsequent disappearance in IR spectra during long-term annealing are explained by a decrease in the SiC crystallite sizes and an increase in the contribution of their surfaces (containing shortened Si-C-bonds) into IR absorption. The second batch of samples was implanted by $^{12}\text{C}^+$ ions with an energy of 40 keV and a dose of $3.56 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at room temperature. The peak area of the SiC IR spectrum is shown to be sensitive to the change of the substrate orientation.

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