

Н.Б.Бейсенханов

Физико-технический институт, Алматы

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ В СЛОЯХ КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ВЫСОКИМИ ДОЗАМИ УГЛЕРОДА

Атомдық-күштік микроскопия және инфрақызыл спектроскопия әдістерімен кремнийге энергиялары 40, 20, 10, 5 және 3 кэВ көміртегі иондарының бірнеше рет имплантациялау әдісі арқылы $\text{SiC}_{0,4}$ алынған қабатының құрылымы зерттелінді. $\text{SiC}_{0,4}$ қабатының беті имплантациядан кейін аморфтық құрылымға ие болады, ал 1200°C температурада күйдіргеннен кейін мөлшері ~50-100 нм шар тәрізді пішінді дәннен тұратын түйіршікке өзгереді. 700-1300°C температурада $\text{SiC}_{0,4}$ қабатында тетраэдрлік және өте қысқа Si-C байланыстардың мөлшерінің ұлғаятыны көрсетілген. Бұл байланыстардың мөлшерінің ұлғаюы 700 және 750 см^{-1} жиіліктерде басым болған ұзын әлсіз байланыстардың ыдырауынан және берік оптикалық белсенді емес кластерлерінің ыдырау себебінен іске асады. Бұл температураларда $\text{SiC}_{0,4}$ қабатындағы қысқа Si-C байланыстар мөлшерінің ұлғаюы кремний кристаллиттерінің қалыптасуымен байланысты.

The structure of $\text{SiC}_{0,4}$ layer formed by multiple high dose implantation of carbon ions with energies 40, 20, 10, 5 and 3 keV into silicon are studied by atomic force microscopy and infrared spectroscopy techniques. After implantation, the surface of $\text{SiC}_{0,4}$ layer has an amorphous structure which transforms after annealing at the temperature of 1200°C into granular one, consisting of globular grains of sizes about ~50-100 nm. The increase of number of tetrahedral and shorted strong Si-C bonds at 700-1300 °C in $\text{SiC}_{0,4}$ layer is shown. The increase of number of these bonds occurs at the expense of decay of long weak bonds absorbing on frequencies 700 and 750 cm^{-1} and the optically inactive clusters as well. The increase of number of short Si-C bonds in $\text{SiC}_{0,4}$ layers at these temperatures is caused by the formation of silicon crystallites.

Введение

Интересным направлением использования нанопленочных технологий в микроэлектронике является синтез нанокристаллических систем на основе карбида кремния. Широкозонный ($E_g = 2,3-3,5$ эВ), химически инертный, обладающий высокой твердостью, радиационной стойкостью и теплопроводностью карбид кремния находит широкое применение в оптоэлектронике (светодиоды, фотодиоды), высокотемпературной электронике, радиационно-стойкой электронике (ядерные реакторы и космическая электроника), высокочастотной электронике [1–2]. Достоинства карбида кремния позволяют использовать его в химически и физически агрессивной среде, в широком интервале рабочих температур.

Синтез слоев SiC в кремнии методом ионной имплантации находит широкое распространение из-за возможностей получения пленок заданной толщины и состава [1–13]. Сформированные ионной имплантацией кремниевые структуры со скрытым слоем карбида кремния могут быть использованы как структуры «кремний на изоляторе» (КНИ, или SOI), 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. Технология SOI позволяет добиться существенного повышения быстродействия микроэлектронных схем при одновременном снижении потребляемой мощности и габаритных размеров. Так, например, максимальная рабочая частота схем, выполненных по технологическому процессу 130 нм, может достигать 200 ГГц. Технология SOI находит применение в цифровых интегральных схемах (в частности, в микропроцессорах). Основное ее преимущество состоит в том, что за счёт тонкости поверхностного слоя и изоляции транзистора от кремниевого основания удаётся многократно снизить паразитную ёмкость, а значит, и снизить время её зарядки вкпе с потребляемой мощностью.

Влияние концентрации углерода на процессы кристаллизации в имплантированном слое вызывает большой интерес исследователей [2, 7, 9, 10, 12, 13]. При высокодозовой имплантации кластеры углерода препятствуют процессам кристаллизации карбида кремния. Распад этих кластеров при высокотемпературном отжиге оказывает существенное влияние на формирование кристаллического SiC.

В этой работе методами инфракрасной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследуется структура тонких приповерхностных слоев $\text{SiC}_{0,4}$, синтезированных многократной имплантацией ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ в кремний.

Эксперимент

Имплантация ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5, 3 кэВ и дозами согласно таблице 1 в монокристаллические (100) ориентированные пластины Si с удельным сопротивлением 4–5 $\Omega \cdot \text{см}$ была выполнена при комнатной температуре в вакууме.

Изохронный отжиг образцов в вакууме (10^{-4} Па) проведен в температурном интервале 200–1400 $^{\circ}\text{C}$ с шагом 100 $^{\circ}\text{C}$. Для каждой температуры отжига были измерены ИК-спектры пропускания как при перпендикулярном падении инфракрасных лучей на образец, так и при угле 73° от нормали к поверхности образца.

Микроструктура поверхности слоев $\text{SiC}_{0,4}$ исследовалась на атомно-силовом микроскопе JSPM-5200 (Jeol, Japan) с использованием полуконтактного (AFM AC) метода. Процессы формирования тетраэдрических Si-C связей и кристаллизации карбида кремния анализировались методом инфракрасной спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Многokратная имплантация ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ в кремний проведена с целью получения однородных по глубине слоев $\text{SiC}_{0,3}$. Исследование распределения атомов углерода в кремнии методом Оже-электронной спектроскопии показало, что после имплантации ионов углерода дозами, определенными расчетным способом (табл. 1), получен близкий к прямоугольному профиль атомов C в Si с концентрацией углерода в слое $\text{SiC}_{0,4}$.

Таблица 1

Величины энергий и соответствующих доз ионов C^{12} для получения пленок с прямоугольным профилем распределения атомов углерода в кремнии

| E (кэВ) | $D(0,3)$, 10^{17} (см^{-2}) |
|-----------|---|
| 40 | 1,68 |
| 20 | 0,58 |
| 10 | 0,30 |
| 5 | 0,10 |
| 3 | 0,07 |

Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали, что имплантированные углеродом слои кремния $\text{SiC}_{0,4}$ после имплантации имеют аморфную структуру (рис. 1).

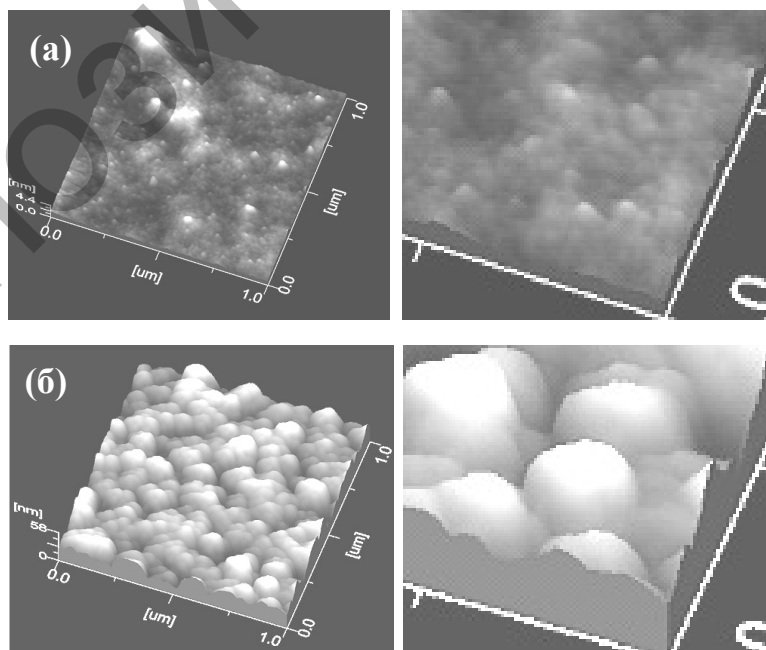


Рис. 1. Топография поверхности слоя $\text{SiC}_{0,4}$, полученного многократной имплантацией в кремний ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ: а) после имплантации, б) после отжига при 1200 $^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин

Яркую светлую окраску имеют выступающие над поверхностью участки, темную окраску имеют участки ниже поверхности, с которых начинается отсчет высоты. После отжига при 1200 °С в течение 30 мин слой SiC_{0,4} имеет гранулярную структуру поверхности, состоящую из зерен Si и SiC размером ~50–100 нм.

Спектры ИК-пропускания были сняты от слоев SiC_{0,4} до и после изохронного отжига в вакууме при температурах в интервале 200–1400 °С. Наблюдался пик пропускания с минимумом на частоте 725 см⁻¹ для SiC_{0,4}, который характерен для аморфного карбида кремния. В процессе дальнейшего отжига минимумы пиков смещались вправо, увеличивали свою амплитуду и сужались, свидетельствуя о кристаллизации карбида кремния [3, 4]. После отжига при температуре 1000 °С в случае падедения ИК излучения на поверхность образца под углом Брюстера (73° от нормали) в спектрах SiC_{0,4} не наблюдается пика LO-фононов SiC при частоте 965 см⁻¹, как это наблюдалось ранее для слоев с высокой концентрацией углерода SiC_{0,95} и SiC_{1,4} [12, 13]. Отсутствие пика LO-фононов SiC может быть связано с присутствием кристаллитов кремния в слое, размеры которых сравнимы с размерами кристаллитов карбида кремния либо существенно их превосходят в случае пониженной концентрации углерода в слое.

Были произведены измерения амплитуд ИК-пропускания для ТО-фононов при волновых числах 700, 750, 800, 850 и 900 см⁻¹ для слоев SiC_{0,4} (рис. 2). Интенсивный рост амплитуды при 800 см⁻¹, свидетельствующий об интенсивном формировании тетраэдрической Si-C связи, начинается при температуре 700 °С для SiC_{0,4} (рис. 2, кривая 3) и продолжается до температуры 1300 °С. Низкая температура начала интенсивного формирования тетраэдрических связей в случае SiC_{0,4} обусловлена пониженной концентрацией прочных углеродных кластеров, распадающихся при высоких температурах, а также формированием кристаллитов кремния, сопровождающегося вытеснением углерода в межкристаллитное пространство, где затем формируются кристаллиты SiC.

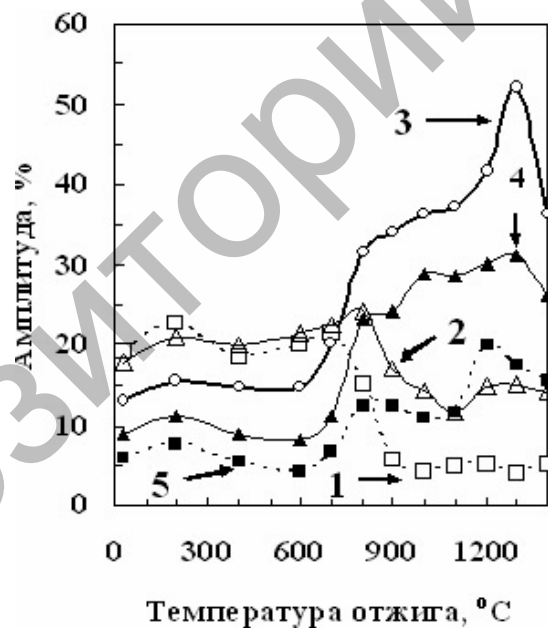


Рис. 2. Зависимость от температуры отжига амплитуды ИК-пропускания при волновых числах: кривая 1 — 700 см⁻¹; 2 — 750 см⁻¹; 3 — 800 см⁻¹; 4 — 850 см⁻¹ и 5 — 900 см⁻¹ для перпендикулярного падения ИК-лучей на слой SiC_{0,4}

Уменьшение амплитуды при температуре 1400 °С вызвано распадом кристаллитов SiC и десорбцией углерода из слоя при этой температуре (рис. 2).

Как видно из рисунка 2, при температурах 1200–1300 °С идет интенсивное формирование также связей, близких к тетраэдрической, поглощающих на частотах 750 и 850 см⁻¹ (рис. 2, кривые 3 и 4), и укороченных связей, поглощающих на частоте 900 см⁻¹ (кривая 5).

Для слоя SiC_{0,4} рост амплитуды при 800 см⁻¹ почти в 4 раза (от 14 до 52 %) в интервале температур 20–1300 °С (рис. 2, кривая 3) происходит на фоне роста площади порядка в 1,4 раза (рис. 3). Отсюда следует, что рост количества тетраэдрических связей происходит как за счет распада оптически активных Si-C-связей, так и оптических неактивных прочных Si-C-кластеров. Из рисунка 2 мож-

но также увидеть, что для слоя $\text{SiC}_{0,4}$ в интервале температур 700–1300 °C наблюдается рост амплитуд для частот 800, 850 и 900 см^{-1} , что говорит о росте тетраэдрических и сильных укороченных Si–C-связей, за счет распада длинных слабых связей, поглощающих на частотах 700 и 750 см^{-1} , которые преобладали после имплантации.

Площадь под пиком отражает суммарное поглощение ИК-излучения на всех частотах, т.е. она пропорциональна количеству всех видов поглощающих Si–C-связей [12, 13]. Как видно из рисунка 3, величина площади в интервале температур $T_{\text{ком}}-1400$ °C не имеет постоянной тенденции к росту. Кривая изменения площади под пиком ИК-пропускания с ростом температуры отжига имеет несколько максимумов и минимумов величины, которые связаны с процессами формирования и распада связей. Сразу после имплантации слой состоит преимущественно из оптически активных связей $\sim(4200/6000) \cdot 100\% \approx 70\%$ для $\text{SiC}_{0,4}$. Около 30 % атомов углерода включена в состав оптически неактивных кластеров.

Для $\text{SiC}_{0,4}$ максимум площади при температуре 800 °C обусловлен интенсивным формированием тетраэдрических связей (рис. 2, кривые 3 и 4). Интенсивное формирование тетраэдрических связей (800 см^{-1}) при температурах 900–1100°C происходит на фоне уменьшения интегрального пропускания (площади пика). Это обусловлено интенсивным распадом в слое $\text{SiC}_{0,4}$ длинных и удлиненных Si–C-связей, поглощающих на частотах 700 и 750 см^{-1} . Рост коротких Si–C-связей (рис. 2) при этих температурах обусловлен формированием кристаллитов кремния и вытеснением углерода в межкристаллитное пространство.

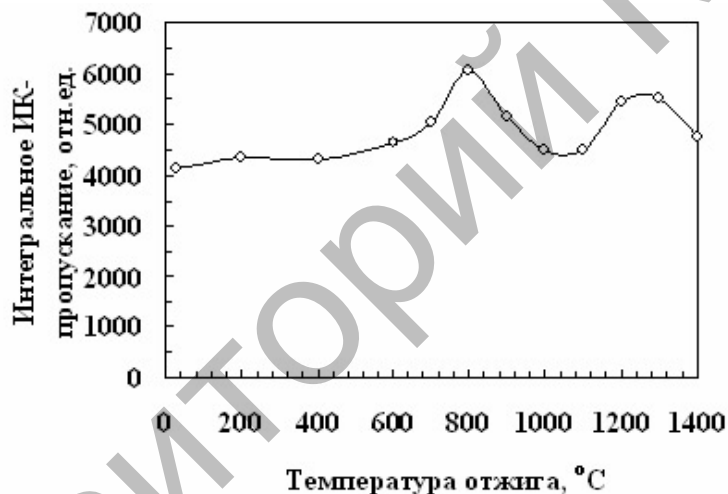


Рис. 3. Зависимость от температуры отжига площади под Si–C-пиком ИК-пропускания для ТО-фононов при падении ИК-лучей на образец под прямым углом для спектров от $\text{SiC}_{0,4}$

Интенсивный рост площади в интервале 1200–1300 °C (рис. 3) обусловлен ростом тетраэдрических (рис. 2, кривая 3) и близких к тетраэдрической Si–C-связей (рис. 2, кривые 2 и 4), кроме удлиненных связей, поглощающих на 700 см^{-1} . Это может иметь место при распаде прочных углеродных и углеродно-кремниевых кластеров, находившихся ранее в оптически неактивном состоянии [8, 10]. Это могут оказаться прочные треугольные, четырехугольные и другие кластеры из атомов углерода и кремния, находившиеся в кратных связях друг с другом (рис. 4), распад которых вызвал рост количества оптически активных связей.

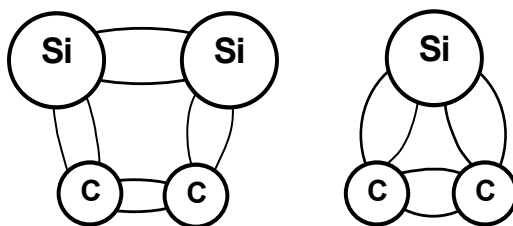


Рис. 4. Прочные кластеры с кратными связями в слое $\text{SiC}_{0,4}$

Заключение

1. Показано, что полученные методом ионной имплантации слои $\text{SiC}_{0,4}$ после имплантации имеют аморфную структуру поверхности, которая после отжига при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ трансформируется в гранулярную, состоящую из зерен глобулярной формы размером $\sim 50\text{--}100$ нм.

2. Установлено, что сразу после имплантации слой $\text{SiC}_{0,4}$ состоит преимущественно ($\sim 70\%$) из оптически активных связей. Около 30% атомов углерода включено в состав оптически неактивных кластеров. Интенсивное формирование тетраэдрической Si–C-связи в слое $\text{SiC}_{0,4}$ начинается при температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжается до температуры $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Низкая температура начала формирования тетраэдрической Si–C-связи обусловлена пониженной концентрацией прочных углеродных кластеров, распадающихся при высоких температурах.

3. Показано, что при температурах $700\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается рост тетраэдрических и сильных укороченных Si–C связей в слое $\text{SiC}_{0,4}$ как за счет распада длинных слабых связей, поглощающих на частотах 700 и 750 см^{-1} , так и прочных кластеров. Рост коротких Si–C-связей в слоях $\text{SiC}_{0,4}$ при этих температурах обусловлен формированием кристаллитов кремния и вытеснением углерода в межкристаллитное пространство.

4. Показано, что интенсивный рост площади SiC-пика в интервале $1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ обусловлен ростом тетраэдрических и близких к тетраэдрической Si–C-связей. Это может иметь место при распаде прочных углеродных и углеродно-кремниевых кластеров, состоящих из атомов углерода и кремния и находившихся ранее в оптически неактивном состоянии в кратных связях друг с другом.

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. — Vol. 161. — P. 941.
2. *Chen D., Wong S.P., Yang S., Mo D.* // Thin Solid Films. — 2003. — Vol. 426. — P. 1.
3. *Borders J.A., Picraux S.T. and Beezhold W.* // Appl. Phys. Lett. — 1971. — Vol. 18(11). — P. 509.
4. *Баранова Е.К., Демаков К.Д., Старинин К.В., Стрельцов Л.Н., Хайбуллин И.Б.* // Доклады АН СССР. — 1971. — Т. 200. — С. 869.
5. *Герасименко Н.Н., Кузнецов О.Н., Леждейко Л.В., Любопытова Е.В., Смирнов Л.С., Эдельман Ф.Л.* // Микроэлектроника. — 1974. — Т. 3. — Вып. 5. — С. 467.
6. *Akimchenko I.P., Kisseleva K.V., Krasnopevtsev V.V., Milyutin Yu.V., Touryansky A.G. and Vavilov V.S.* // Radiation Effects. — 1977. — V. 33. — P. 75.
7. *Kimura T., Kagiya Sh. and Yugo Sh.* // Thin Solid Films. — 1984. — Vol. 122. — P. 165.
8. *Хохлов А.Ф., Павлов Д.А., Мащин А.И., Мордвинова Ю.А.* // Физика и техника полупроводников. — 1987. — Т. 21. — Вып. 3. — С. 531.
9. *Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B. and Tokbakov J.* // Nucl. Instrum. and Meth. B. — 1995. — Vol. 103. — P. 161.
10. *Нусупов К.Х.* Имплантация кремния высокими дозами углерода: структурные особенности и фазовые превращения: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М.: ФИАН им. П.Н.Лебедева, 1996. — 43 с.
11. *Zaytouni M., Riviere J.P., Denanot M.F. and Allain J.* // Thin Solid Films. — 1996. — Vol. 287. — Iss. 1–2. — P. 1.
12. *Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Dmitrieva E.A., Zhmagaliuly D, Shilenko E.A.* // Physics of the Solid State. — 2006. — Vol. 48 (7). — P. 1255.
13. *Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Dmitrieva E.A.* // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2008. DOI 10.1007/s10854-007-9533-9. 19: S254–S262.