

УДК 537.311:322

Н.Б. БЕЙСЕНХАНОВ

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СЛОЕВ КРЕМНИЯ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ИМПЛАНТИРОВАННОГО УГЛЕРОДА $\text{SiC}_{0.7}$

Методами Оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии 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. Изучается влияние углеродных и углеродно-кремниевых кластеров на процессы кристаллизации в слоях кремния с высокой концентрацией углерода.

1. Введение

Благодаря широкой запрещенной зоне ($E_g = 2.3\text{--}3.5$ эВ в зависимости от политипа), высокой физической 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 [1-4].

Синтез слоев SiC в кремнии методом ионной имплантации находит широкое распространение из-за возможностей получения пленок заданной толщины и состава [1-12]. Сформированные ионной имплантацией кремниевые структуры со скрытым слоем карбида кремния могут быть использованы как SOI-структуры (silicon-on-insulator), имеющие определенные преимущества перед традиционными структурами со скрытым слоем SiO_2 , полученные методом SIMOX (separation by implanted oxygen). 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 микрэлектронных 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 удается многократно снизить паразитную ёмкость, а значит и снизить время её зарядки вкупе с потребляемой мощностью.

Многократная имплантация ионами различных энергий используется для получения однородного Si:C слоя [3,4,8,12]. Влияние концентрации углерода на процессы кристаллизации в имплантированном слое вызывает большой интерес исследователей [2-5,8,12]. 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 Оже-электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии исследуются состав и структура тонких приповерхностных слоев кремния, многократно имплантированных ионами углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ.

2. Эксперимент

Имплантация ионов $^{12}\text{C}^+$ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ была выполнена при комнатной температуре в вакууме в монокристаллические (100) ориентированные пластины кремния с удельным сопротивлением 4-5 $\text{W}\cdot\text{Чсм}$. Для предотвращения разогрева образцов плотность ионного тока поддерживалась ниже 4 $\text{mA}/\text{см}^2$.

Исследование элементного состава имплантированного слоя, а также профиля распределения внедренных атомов углерода в кремнии выполнено методом Оже-электронной спектроскопии.

Образцы были подвергнуты изохронному отжигу в вакууме (10^{-4} Па) в температурном интервале 200-1400°C с шагом 100°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. Часть образцов отожжена при температуре 1250°C в течение 30 мин в атмосфере аргона с незначительным содержанием кислорода с целью изучения стабильности пленок SiC .

Структура слоев контролировалась методом рентгеновской дифракции с применением узко-коллимированного ($0.05 \times 1.5 \text{ мм}^2$) монохроматического (CuK_α) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца.

3. Результаты

3.1 Исследование методом Оже-электронной спектроскопии

Для получения прямоугольного профиля распределения атомов углерода в кремнии было выбрано 5 значений энергии и соответствующих доз таким образом (Таблица 1), чтобы получить слой $\text{SiC}_{0.7}$ с отношением концентраций атомов углерода и кремния по глубине (до -120 нм) $N_c/N_{\text{Si}} = 0.5$ (Рис.1) [13].

Таблица 1. Величины энергии Е 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

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 рисунка 1 видно, что многократной имплантацией ионов углерода в кремний сформирован слой $\text{SiC}_{0.7}$, то есть среднее значение концентрации углерода по глубине превысило ожидаемое расчетное значение $N_c/N_{\text{Si}} = 0.5$. После отжига при 1250°C поверхностный слой углерода заменен слоем SiO_2 , толщиной около 25 нм, то есть концентрация атомов кислорода превысило стехиометрическое значение для SiO_2 . Таким образом, можно говорить о нестабильности пленок карбида кремния к высокотемпературному отжигу в присутствии кислорода. Как видно из рисунка 1, профили $N_c(20^\circ\text{C})$ и $N_c(1250^\circ\text{C})$ имели почти прямоугольную форму.

3.2 Исследования структуры слоев методом рентгеновской дифракции

Отжиг при температуре 1000°C в течение 30 минут слоя $\text{SiC}_{0.7}$ привел к появлению на рентгеновской дебаеграмме линии $b\text{-SiC}(111)$ в области углов $2\theta = 35.74^\circ$, что указывает на образование поликристаллической фазы карбида кремния. Также наблюдается появление слабой линии

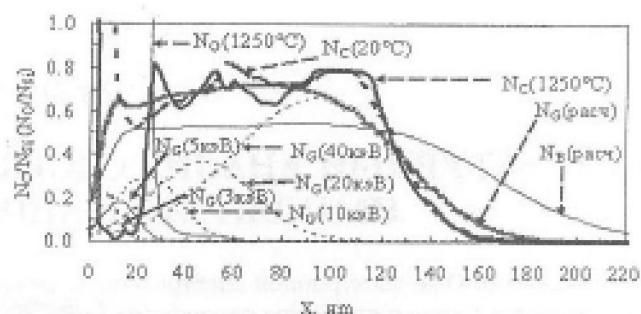


Рис.1. Распределения атомов ^{12}C в Si, полученные многократной ионной имплантацией (Табл.1); $N_c(20^\circ\text{C})$, $N_c(1250^\circ\text{C})$ и $N_o(1250^\circ\text{C})$ - Оже-профили углерода и кислорода после имплантации и отжига при $T=1250^\circ\text{C}$ в течение 30 мин

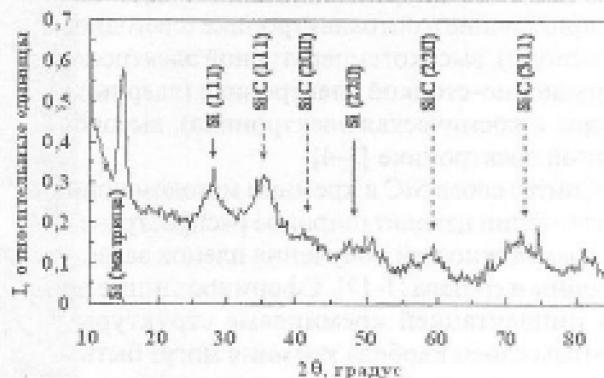


Рис. 2. Рентгеновская дебаеграмма и кривая интенсивности от слоя $\text{SiC}_{0.7}$ после отжига при температуре 1100°C в течение 30 мин

$\text{Si}(111)$ в области углов $2\theta = 28.59^\circ$. Отчетливо видны рефлексы от подложки кремния. Дальнейший отжиг при температуре 1100°C (рис.2) привел к увеличению интенсивности линий $b\text{-SiC}(111)$ и $\text{Si}(111)$, а также к увеличению общего количества линий. Обнаружены линии $b\text{-SiC}(200)$, $b\text{-SiC}(220)$ и $b\text{-SiC}(311)$, а также линия $\text{Si}(220)$. Это свидетельствует об улучшении структуры кристаллитов.

Фазовый состав имплантированного слоя свидетельствует о преимущественном содержании поликристаллической фазы карбида кремния в сравнении с содержанием поликристаллического Si, что вызвано относительно высокой концентрацией углерода в имплантированном слое кремния. Средний размер кристаллитов карбида кремния и кремния в различных плоскостях рассчитывался по методу Джонса и составил величину порядка 3-7 нм.

3.3 Исследования методом инфракрасной спектроскопии

Спектры ИК пропускания от образца кремния, имплантированного ионами углерода с энергиями и дозами согласно Таблице 1 до и после изохронного отжига в вакууме были сняты при температурах в интервале 200–1400°C. Наблюдался пик пропускания с максимумом на частоте 750 см^{-1} , который характерен для аморфного карбида кремния. В процессе дальнейшего отжига пик смешался вправо, увеличивал свою амплитуду и сужался, 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 LO-фононов SiC при частоте 965 см^{-1} . С ростом температуры отжига пик увеличивал свою амплитуду синхронно с пиком поперечных оптических фононов карбида кремния. При перпендикулярном падении ИК излучения пика LO-фононов не наблюдалось. Увеличение температуры отжига в интервале 1000–1300°C ведет к незначительному увеличению длины волны LO-фононов в максимуме амплитуды от 965 до 970 см^{-1} .

Были произведены измерения амплитуд ИК-пропускания для ТО-фононов при волновых числах 700, 750, 800, 850 и 900 см^{-1} (рис.3). Видно, что амплитуда при 800 см^{-1} слабо меняется в интервале $T_{\text{отж}}=900^\circ\text{C}$. Начиная с температуры 1000°C наблюдается ее интенсивный рост до температуры 1300°C. Это свидетельствует об интенсивном формировании тетраэдрических Si-C связей при температурах 1000°C и выше. Уменьшение амплитуды при температуре 1400°C вызвано распадом кристаллитов SiC у поверхности слоя и формированием диоксида кремния SiO_2 (рис.1 и 3). Рост амплитуды LO-фононов также свидетельствует об улучшении структуры кристаллитов карбида кремния.

Как видно из рисунка 3, при температуре 1300°C идет также интенсивное формирование связей близких к тетраэдрической и поглощающих на частоте 750 и 850 см^{-1} , и укороченных связей, поглощающих на частоте 900 см^{-1} . Это может иметь место при распаде прочных кластеров углерода и формировании дополнительных Si-C связей. Рост амплитуды при 800 см^{-1} в 4,4 раза от 20 до 87% в интервале температур 20–1300°C происходит на фоне роста площади на 54% (рис.4). Это может иметь место, если рост

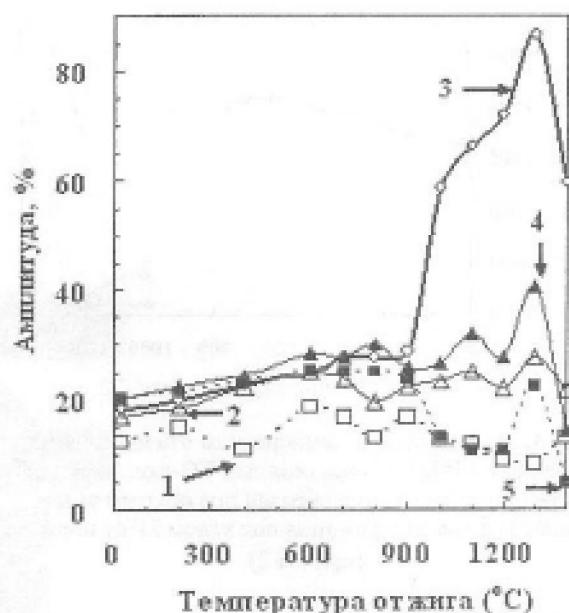


Рис. 3. Зависимость от температуры отжига амплитуды ИК-пропускания при волновых числах: кривая 1 – 700 см^{-1} , 2 – 750 см^{-1} , 3 – 800 см^{-1} , 4 – 850 см^{-1} и 5 – 900 см^{-1} для перпендикулярного падения ИК-лучей на образец

количества тетраэдрических связей происходит за счет распада оптических неактивных прочных Si-C кластеров. Из рисунка 3 можно также увидеть, что формирование этих связей наблюдается и при низких температурах 20–600°C. Это связано с распадом удлиненных одинарных Si-C связей в процессе отжига с трансформацией их в тетраэдрическую, близкую к тетраэдрической и укороченные Si-C связи. Наиболее интенсивный распад удлиненных одинарных Si-C связей, поглощающих на частоте 700 см^{-1} , происходит в процессе отжига при температурах 900–1300°C.

Площадь под пиком отражает суммарное поглощение ИК-излучения на всех частотах, т.е. она пропорциональна количеству всех видов поглощающих Si-C связей [8,12,14]. Как видно из рисунка 4, величина площади в интервале температур $T_{\text{отж}}=1400^\circ\text{C}$ колеблется в пределах значений от 6600 до 10160 ед. и не имеет постоянной тенденции к росту. Сразу после имплантации площадь имеет относительно низкое значение 6600 ед. Это связано с тем, что значительная часть атомов углерода (35%) включена в состав оптически неактивных кластеров. Тем не менее, имплантированный слой состоит преимущественно из оптически активных связей $-(6600/10160)\cdot100\% \approx 65\%$.

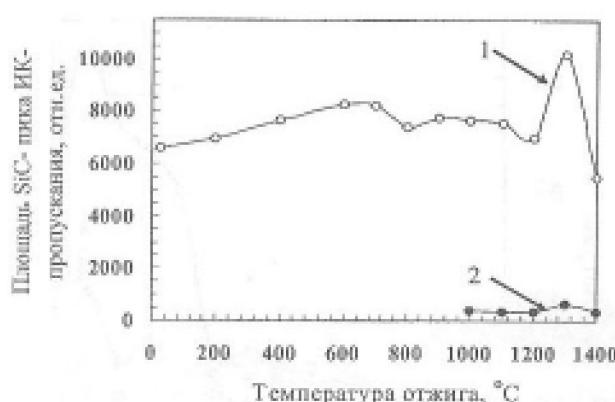


Рис. 4. Зависимость от температуры отжига площади под пиком ИК-пропускания для ТО-фононов при падении ИК-лучей на образец под прямым углом (кривая 1) и для LO-фононов под углом 73° от нормали (кривая 2)

Некоторый рост площади в интервале температур 200-600°C связан с интенсивным формированием связей близких к тетраэдрической и поглощающих на частотах 750 и 850 cm^{-1} , а также укороченных связей, поглощающих на частоте 900 cm^{-1} (рис.3). Как говорилось выше, это связано с распадом удлиненных одинарных Si-C связей, поглощающих на частоте 700 cm^{-1} . Отсутствие значительного роста площади в интервале температур 900-1200°C (рис.4) происходит на фоне значительного роста поглощения на частоте 800 cm^{-1} (рис.3). Это обусловлено интенсивным распадом удлиненных и укороченных связей, поглощающих на частотах 700 и 900 cm^{-1} . Этот процесс отражает формирование кристаллитов карбида кремния.

Интенсивный рост площади в интервале 1200-1300°C обусловлен ростом всех видов оптически активных связей, кроме удлиненных связей, поглощающих на 700 cm^{-1} (рис.3). Их количество вырастает с 85 до 100%. Это может иметь место при появлении дополнительного мощного источника атомов углерода, находившихся ранее в оптически неактивном состоянии. Это могут быть прочные треугольные и четырехугольные кластеры из атомов углерода, либо атомы углерода, находившиеся ранее в кратных связях с атомами кремния или углерода [8,12].

4. Заключение

1. Получен близкий к прямоугольному профиль распределения атомов С в Si с концентрационным соотношением $N_C/N_{\text{Si}} = 0,7$. Показано,

что после имплантации и отжига при 1250°C в течение 30 мин в атмосфере аргона в присутствии кислорода имеет место десорбция атомов углерода и формирование диоксида кремния у поверхности, свидетельствующее о нестабильности карбида кремния. Среднее значение соотношения N_O/N_{Si} превысило стехиометрическое значение для SiO_2 ($N_O/N_{\text{Si}} = 2$) и оказалось равным $N_O/N_{\text{Si}} \approx 3$. Показано наличие четкой границы раздела $\text{SiO}_2:\text{SiC}_{0,7}$.

2. Обнаружено формирование поликристаллических фаз карбида кремния и кремния после отжига при температурах 1000-1100°C. Показано, что фазовый состав имплантированного слоя свидетельствует о преимущественном содержании поликристаллической фазы карбида кремния в сравнении с поликристаллическим Si, что вызвано относительно высокой концентрацией углерода в имплантированном слое кремния. Средний размер кристаллитов карбида кремния и кремния в различных плоскостях составил величину порядка 3-7 нм.

3. Показано, что энергетически невыгодные длинные одинарные Si-C связи, поглощающие на частотах ниже 797 cm^{-1} , во время отжига при 600-900°C распадаются, тогда как тетраэдрические Si-C связи, поглощающие на частоте 797 cm^{-1} , формируются. При температурах 900°C и выше наблюдается интенсивное формирование тетраэдрических связей, характерных для SiC. Обнаружено, что формирование этих связей наблюдается также и при низких температурах 20-600°C, что связано с распадом удлиненных одинарных Si-C связей, поглощающих на частоте 700 cm^{-1} . Уменьшение амплитуды пика ИК-пропускания при температуре 1400°C интерпретируется распадом кристаллитов SiC у поверхности слоя и формированием диоксида кремния SiO_2 .

4. Показано, что при температуре 1300°C идет интенсивное формирование связей тетраэдрической и близких к тетраэдрической, поглощающих на частотах 750 и 850 cm^{-1} , а также укороченных связей, поглощающих на частоте 900 cm^{-1} , что это обусловлено появлением дополнительного мощного источника атомов углерода, находившихся ранее в оптически неактивном состоянии. Это могут быть прочные треугольные и четырехугольные кластеры из атомов углерода, либо атомы углерода, находившиеся ранее в кратных связях с атомами кремния или углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Theodosiu E., Baumann H., Polychroniadis E.K., Bethge K. // Nucl. Instrum. and Meth. 2000. B161-163. P.941.
2. Yan H., Wang B., Song X.M., Tan L.W., Zhang S.J., Chen G.H., Wong S.P., Kwok R.W.M., Leo W.M.Lau. // Diamond and related materials. 2000. 9. P.1795.
3. Nussirov K.Kh., Beisenkhanov N.B. and Tokbakov J. / Nucl.Instrum. and Meth. 1995. B103. P.161.
4. Nussirov K.Kh., Sigle V.O. and Beisenkhanov N.B. // Nucl.Instrum. and Meth. 1993. B82. P.69.
5. Kimura T., Kagiyama Sh. and Yugo Sh. // Thin Solid Films. 1984. 122. P.165.
6. Borders J.A., Picraux S.T. and Beezhold W. // Appl.Phys.Lett. 1971. 18 (11). P.509.
7. Баранова Е.К., Демаков К.Д., Старинин К.В., Стрельцов Л.Н., Хайдуллин И.Б. // Доклады АН СССР. 1971. 200. С.869.
8. Nussirov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Dmitrieva E.A., Zhumagaliuly D., Shilenko E.A. // Physics of the Solid State. 2006. 48 (7). P.1255.
9. Kantor Z., Fogarassy E., Grob A., Grob J.J., Muller D., Prevot B., Stuck R. // Appl. Surf. Sci. 1997. 109/110. P.305.
10. Calcagno L., Compagnini G., Foti G., Grimaldi M.G., Musumeci P. // Nucl. Instrum. and Meth. 1996. B 120. P.121.
11. Wong S.P., Chen Dihu, Ho L.C., Yan H., Kwok R.W.M. // Nucl.Instrum. and Meth. 1998. B140. P.70.
12. Нусиров К.Х. Имплантация кремния высокими дозами углерода: структурные особенности и фазовые превращения: Автореф. дис. доктор. физ.-мат. наук. ФИАН им.П.Н. Лебедева. М., 1996. 43с

13. Буренков А.Ф., Камаров Ф.Ф., Кумахов М.А., Теккин М.М. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений в твердых телах. М. «Энергоиздат». 1985. 245 с

14. Nussirov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Mir'KA., Mukhamedshina D.M., Dmitrieva E.A. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2008. DOI 10.1007/s10854-007-9533-9. 19:S254-S262.

Резюме

Оже-электрондық спектроскопия, рентгендік дифракция және инфракызыл спектроскопия тәсілдерімен энергиялары 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ көміртегі иондарын жоғары дозалық көпесе ендіруден алғынан SiC_x біртекті кабаттарының құрамы және құрылымы зерттелінеді. Көміртегінін жоғары концентрациясы кремний кабаттарындағы кристалдану процестерінде көміртегі мен көміртегі-кремний кластерлерінің асері зерттелінеді.

Summary

In this paper, the composition and structure of homogeneous SiC_x layers produced by multiple implantation of 40-, 20-, 10-, 5⁰⁷, and 3-keV carbon ions into silicon were studied by X-ray diffraction, Auger spectroscopy and IR spectroscopy. An influence of carbon and silicon-carbon clusters on the crystallization processes in silicon layers with high concentration of carbon are considered.

Физика-технический институт
Алматы

Поступила 23.12.09