

Казахстанско-Британский Технический Университет

Структурно-физические свойства пленок карбида кремния,
синтезированных ионно-лучевыми методами

Ахметов Тимур Каримович

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
Бейсенханов. Н.Б.

Иностраный научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор МИЭТ РАН
Герасименко Н.Н.

- Интерес к поверхностным наноструктурам с их особыми свойствами значительно возрос в связи с широкими возможностями применения в микро- и оптоэлектронике.
- Достоинства SiC:
 - 1) Высокая твердость (33400 Мн/м²),
 - 2) Высокая температура плавления (2830°C),
 - 3) Стойкость к химическим воздействиям,
 - 4) Широкая запрещенная зона (2,3–3,3 эВ).
- Карбид кремния SiC используется при создании буров и нарезных дисков, в конструкции термоядерных реакторов, в составе композиционных жаростойких материалов, используемых в покрытиях корпуса космического корабля «Спейс Шаттл». Полевые транзисторы, диоды и другие электронные приборы на основе SiC обладают возможностями работы при температурах до 600°C.
- Синтез SiC методом ионной имплантации способствовал созданию покрытий и изолирующих слоев SiC при изготовлении интегральных схем; а также наноструктурированных систем, содержащих включения кристаллов и кластеров Si, SiC и C, обеспечивающих за счет размерных эффектов люминесценцию во всей видимой области спектра.
- Легированные фосфором микрокристаллические сплавы $\mu\text{-SiC:H}$ и аморфный карбид кремния являются перспективными материалами для использования в качестве прозрачных проводящих слоев для окон в тонкопленочных солнечных элементах. Антиотражающие покрытия SiC могут повысить КПД солнечных батарей в 1,3 раза.
- Является актуальным изучение влияния концентрации компонентов, нанокластеров, фазового состава, метода получения пленок SiC и C, их термической обработки на процессы кристаллизации и кластеризации, размеры нанокристаллов и физические свойства пленок.

Цель работы

- Синтез и исследование оптических свойств, микроструктуры, фазового состава тонких пленок SiC и C на кремнии, синтезированных методами ионной имплантации, магнетронного или ионно-лучевого распыления, модифицированных различными условиями термической обработки.
- **Основные задачи:**
- 1) Синтез пленок карбида кремния многократной имплантацией ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ в тонких приповерхностных слоях кремния, а также на поверхности кремния методом ионно-лучевого распыления двухкомпонентной мишени из кремния и графита.
- 2) Изучение стабильности пленок SiC к окислению в условиях длительного высокотемпературного отжига.
- 3) Изучение влияния эффектов распыления и изменения состава слоя при высокодозовой имплантации углерода в кремнии на форму профиля распределения атомов углерода в кремнии .
- 4) Моделирование с помощью программ Henke, Henke-Gullikson и Release экспериментальных результатов полученных методом рентгеновской рефлектометрии по определению параметров пленок SiC и C, синтезированных методами ионной имплантации, ионно-лучевого и магнетронного распыления.

Синтез пленок

- **Имплантация** ионов $^{12}\text{C}^+$ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ была произведена при температуре 20°C в монокристаллические подложки Si ориентации (100) и (111) с удельным сопротивлением 4–5 и 10 Ом·см, соответственно. Для предотвращения разогрева образца плотность ионного тока выдерживалась ниже 3 mA/cm^2 . Отжиг образцов был выполнен в вакууме при температурах 1200 или 1250°C в течение 30 мин.
- При синтезе пленок карбида кремния **методом ионно-лучевого распыления** для одновременного нанесения на кремниевые подложки атомов C и Si использовалась двухкомпонентная мишень из наложенных друг на друга пластин кремния и графита. Распыление пластин производилось в атмосфере аргона. Формирование пучка ионов Ar происходило в системе электродов и магнитов со скрещенными электрическим и магнитным полями. Мощность разряда была 108 Вт (2,7 кВ, 40 мА), давление аргона в камере $5,9 \times 10^{-2}$ Па, температура подложки – 20°C . Образцы с пленками SiC были подвергнуты отжигу при температуре 1250°C в атмосфере аргона в течение 30 мин.
- Углеродные тонкие пленки были получены **методом реактивного магнетронного распыления**. Для распыления была использована графитовая мишень диаметром ~ 50 мм и толщиной 3 мм. Параметры режима магнетронного распыления были: катодное напряжение $U_k = 470 \text{ В}$, ток ионного пучка $I_{\text{ион}} = 35 \text{ мА}$ и давление аргона в камере ~ 1 Па. Углеродные пленки осаждались на кремниевые подложки при температуре 75°C .

● МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

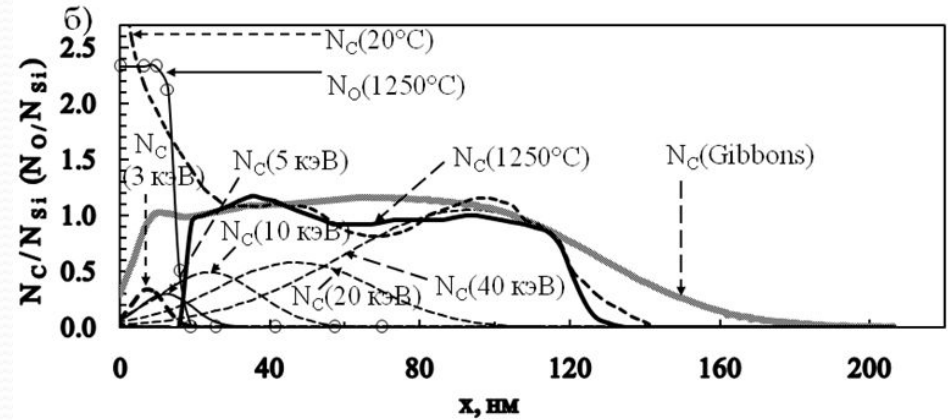
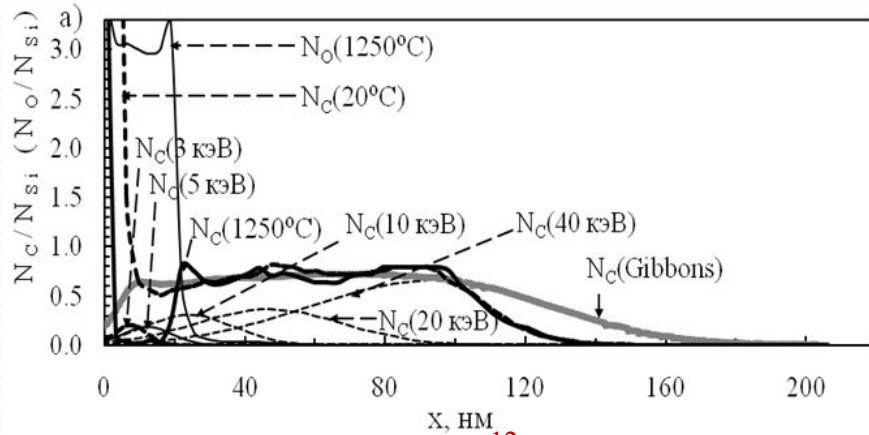
- Параметры пленки исследованы методом **рентгеновской рефлектометрии** при малых углах скольжения θ путем регистрации угловой зависимости коэффициента отражения с использованием двух спектральных линий CuK_α (0,154 нм) и CuK_β (0,139 нм) на установке “CompleXRay C6”.
- Состав и структура пленки после осаждения и отжига были также исследованы методом **ИК-спектроскопии** с использованием ИК-спектрометра Nicolet iS-50 (Thermo Scientific, USA).
- Структура слоев контролировалась методом **рентгеновской дифракции** с использованием узкоколлимированного ($0.05 \cdot 1.5 \text{ мм}^2$) монохроматического (CuK_α) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца.
- Микроструктура поверхности имплантированного слоя исследовалась на **атомно-силовом микроскопе JSPM5200 Jeol Japan** с использованием полуконтактного (AFM AC) метода.
- Математическое моделирование данных рентгеновской рефлектометрии параметров пленок карбида кремния проводилось с помощью программ **Henke, Henke-Gullikson и Release**, которые позволяют получить теоретические кривые, близкие к экспериментальным.

СИНТЕЗ SiC МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ: ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА РАСПЫЛЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ Si

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

Таблица 1 - Величины энергии E, дозы D, проективного пробега Rp(E) среднеквадратичного отклонения ΔRp(E) ионов ¹²C⁺ в Si, использованных для формирования слоев SiC_{0,7} и SiC_{0,95}

E, кэВ		40	20	10	5	3
D(SiC _{0,7}), 10 ¹⁷ см ⁻²		2,80	0,96	0,495	0,165	0,115
D(SiC _{0,95}), 10 ¹⁷ см ⁻²		4,48	1,54	0,792	0,264	0,184
Профиль N _C (Gibbons)	R _p (E), нм	93,0	47,0	24,0	12,3	7,5
	ΔR _p (E), нм	34,0	21,0	13,0	7,0	4,3



Профиль распределения ¹²C в Si, полученный методом ионной имплантации а) SiC_{0,7}; б) SiC_{0,95}; N_C(Gibbons) = N_C(40 кэВ) + N_C(20 кэВ) + N_C(10 кэВ) + N_C(5 кэВ) + N_C(3 кэВ) – расчетный профиль, построенный в соответствии с Gibbons et al, N_C(200°C), N_C(1250°C) и N_O(1250°C) – экспериментальные Оже-профили атомов углерода и кислорода, соответственно, в слое после высокодозовой имплантации (20°C) и отжига при 1250°C в течение 30 мин.

Деформация прямоугольного Оже профиля распределения атомов C в Si, полученного имплантацией ионов C⁺ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ, по сравнению с расчетным профилем, проявляющаяся в утончении переходной области «пленка SiC – подложка Si», увеличении концентрации углерода у поверхности и в областях вблизи максимумов распределения углерода для отдельных энергий ионов (40, 20 кэВ), обусловлена эффектами распыления поверхности и изменением состава слоя при высокодозовой имплантации углерода в кремний.

К расчету толщины слоя кремния h , подвергнутого распылению в процессе синтеза слоя $\text{SiC}_{0.7}$ методом ионной имплантации

Коэффициент распыления K – число атомов, выбиваемых одним падающим ионом.

Толщина h распыленного слоя материала мишени равна $h = DK/N_o$, где D – доза ионов (м^{-2}), N_o – концентрация атомов в мишени (м^{-3}).

$$K = \frac{2K_0 \cdot N \cdot \sigma \cdot \sqrt{E/E_m}}{F \cdot E_s \cdot (1 + E/E_m)}$$

где N – концентрация атомов мишени $N = \frac{\rho}{M} N_A$,

$\sigma = \pi a^2$ – сечение экранирования, где a – радиус экранирования

$$a = \frac{4,7 \cdot 10^{-9}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

Нормирующий коэффициент энергии F

$$F = \frac{6,9 \cdot 10^6 \cdot a \cdot M_2}{z_1 \cdot z_2 \cdot (M_1 + M_2)}$$

M_1 и M_2 – молярные массы ионов и мишени

E_m – энергия в максимуме зависимости $K(E)$.

$$E_m = 0,3/F$$

Таблица 3 – К расчету коэффициента K распыления кремния ионами углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ

E	40000	20000	10000	5000	3000
N_{Si}	$4,996 \times 10^{22}$	$4,996 \times 10^{22}$	$4,996 \times 10^{22}$	$4,996 \times 10^{22}$	$4,996 \times 10^{22}$
Z_1	6	6	6	6	6
Z_2	14	14	14	14	14
K_0	$5,422 \times 10^{-10}$	$5,422 \times 10^{-10}$	$5,422 \times 10^{-10}$	$5,422 \times 10^{-10}$	$5,422 \times 10^{-10}$
ρ_2	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33
N_A	$6,022 \times 10^{23}$	$6,022 \times 10^{23}$	$6,022 \times 10^{23}$	$6,022 \times 10^{23}$	$6,022 \times 10^{23}$
M_1	12,011	12,011	12,011	12,011	12,011
M_2	28,086	28,086	28,086	28,086	28,086
A	$1,557 \times 10^{-9}$	$1,557 \times 10^{-9}$	$1,557 \times 10^{-9}$	$1,557 \times 10^{-9}$	$1,557 \times 10^{-9}$
Σ	$7,617 \times 10^{-18}$	$7,617 \times 10^{-18}$	$7,617 \times 10^{-18}$	$7,617 \times 10^{-18}$	$7,617 \times 10^{-18}$
F	$8,961 \times 10^{-5}$	$8,961 \times 10^{-5}$	$8,961 \times 10^{-5}$	$8,961 \times 10^{-5}$	$8,961 \times 10^{-5}$
E_m	3347,81	3347,81	3347,81	3347,81	3347,81
E_s	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91
E/E_m	11,948	5,974	2,987	1,494	0,896
K	0,314	0,413	0,511	0,577	0,588
D	$2,8 \times 10^{17}$	$0,96 \times 10^{17}$	$0,495 \times 10^{17}$	$0,165 \times 10^{17}$	$0,115 \times 10^{17}$
h, нм	17,63	7,93	5,06	1,91	1,35
Σh , нм	33,88				

Коэффициент K_0 зависит от заряда ядра бомбардирующих ионов z_1 и атомов мишени z_2

$$K_0 = 1,3 \cdot 10^{-10} \cdot z_2^{1/2} \left(1 + 0,25 \cdot \cos \left(\frac{2\pi z_2}{8} \right) \right) - 4,65 \cdot 10^{-12} (z_1 - 18)$$

$K_{40} = 0,314$, $K_{20} = 0,413$, $K_{10} = 0,511$, $K_5 = 0,577$, $K_3 = 0,588$. Толщина распыленного слоя составила 34 нм

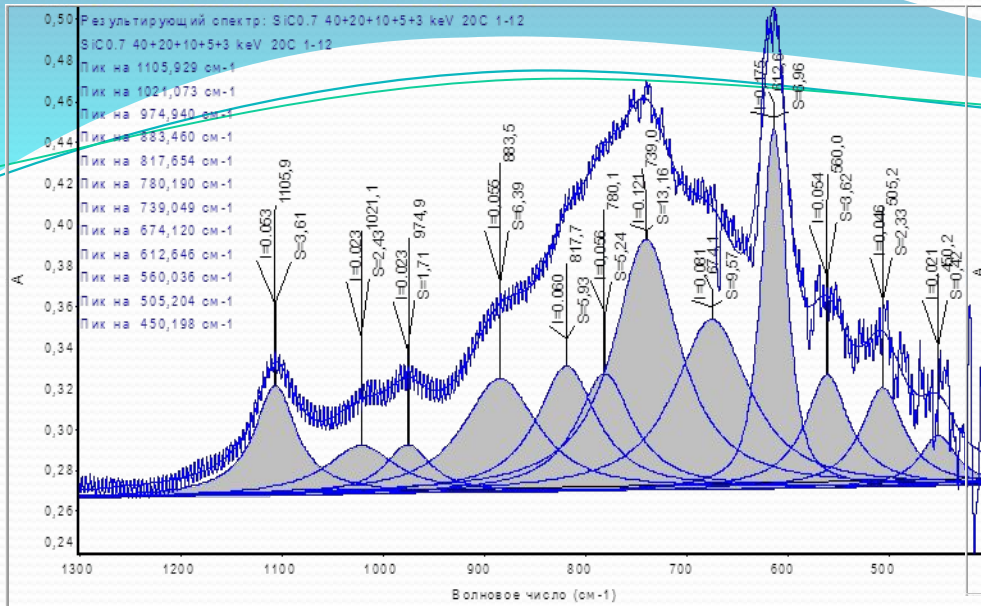


Рисунок 7 – Математическое разложение ИК-спектра поглощения слоя SiC_{0,7} после имплантации

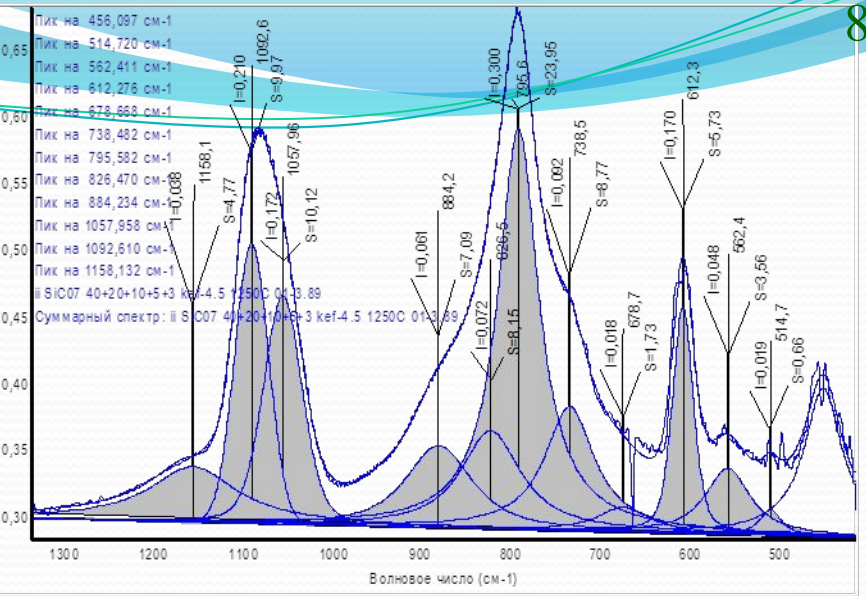


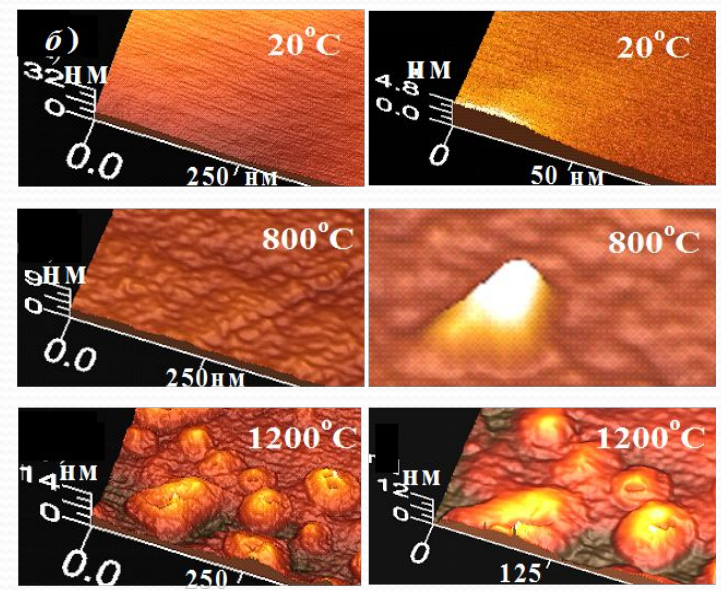
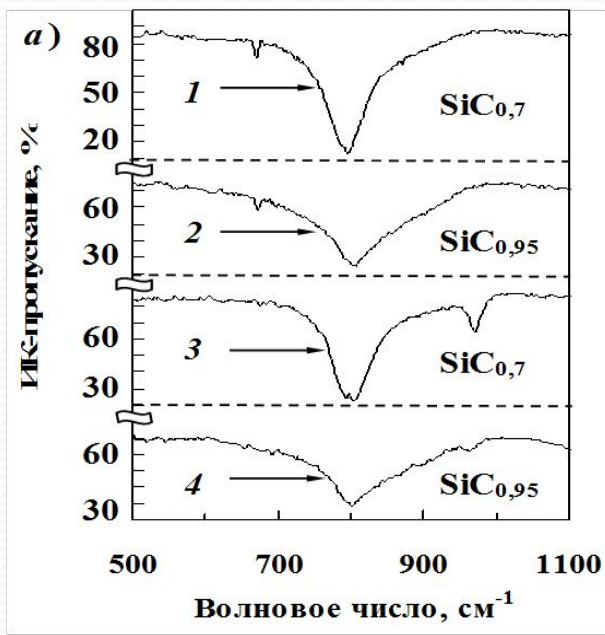
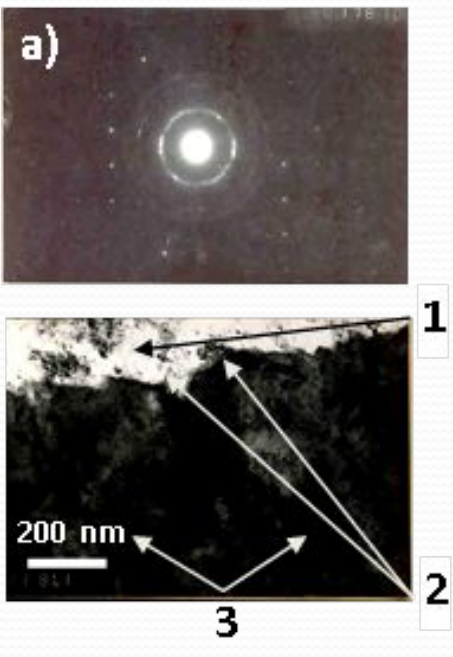
Рисунок 8 – Разложение ИК-спектра поглощения слоя SiC_{0,7} (1250°C, 30 минут)

Таблица 4-Площади *S* пяти компонент SiC-пика и двух компонент SiO-пика при волновых числах *w* и их сумма

T, °C	20°C				1250°C			
	w, см ⁻¹	S, отн. ед.	S, %	ΣS, отн.ед.	w, см ⁻¹	S, отн. ед.	S, %	ΣS, отн.ед.
Si-O (TO)	1105,9	3,61	59,8	6,04 (100%)	1092,6	9,97	49,6	20,09 (100%)
	1021,1	2,43	40,2		1058,0	10,12	50,4	
Si-C (TO)	883,5	6,39	15,9	40,29 (100%)	884,2	7,09	14,3	49,69 (100%)
	817,7	5,93	14,7		826,5	8,15	16,4	
	780,1	5,24	13,0		795,6	23,95	48,2	
	739,0	13,16	32,7		738,5	8,77	17,6	
	674,1	9,57	23,8		678,7	1,73	3,5	
	612,6	6,96	100,0	6,96	612,3	5,73	100,0	5,73

Соотношение количества слабых удлиненных Si-C-связей аморфной фазы, сильных укороченных Si-C-связей на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si-C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) до и после отжига пленки SiC_{0.7} при температуре 1250°C составляет 56%/31%/13% и 21%/31%/48%, соответственно.

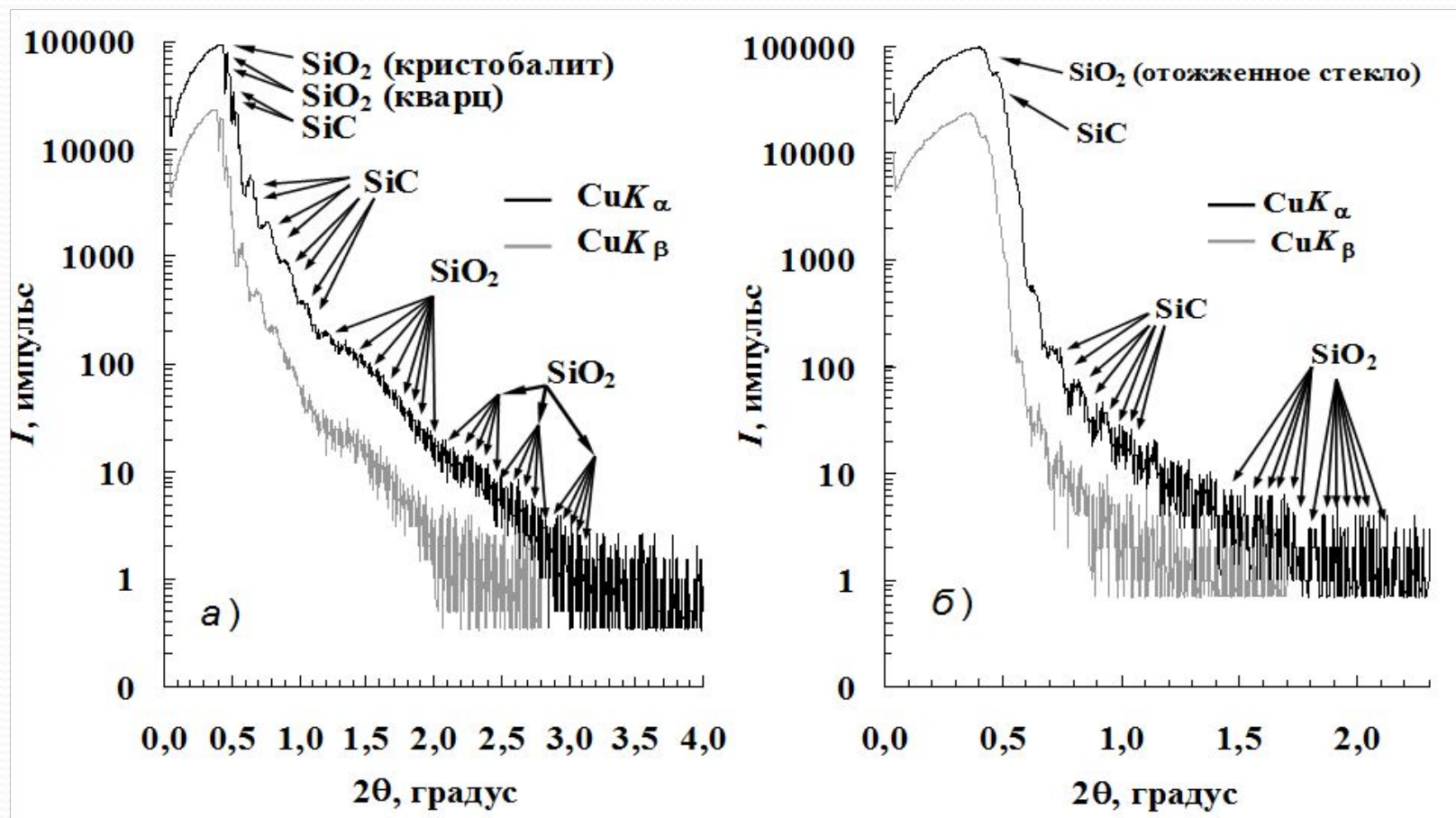
В ИК-спектрах пленок, снятых при падении ИК-излучения под углом 73° от нормали к их поверхности, обнаружены полосы поглощения продольных оптических колебаний атомов SiC (LO-фононы SiC) при $965-970\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о высоком структурном качестве кристаллитов. Просвечивающая электронная микроскопия слоя SiC_{0,7} показывает наличие резкой границы «пленка SiC – подложка Si». Поверхность слоев SiC_{0,7} и SiC_{0,95} после отжига при температуре 1250°C также является ровной с колебаниями в пределах 9–14 нм и формирование зерен не приводит к чрезмерной деформации поверхности, хотя могут снижать амплитуду осцилляций рентгеновской рефлектометрии.



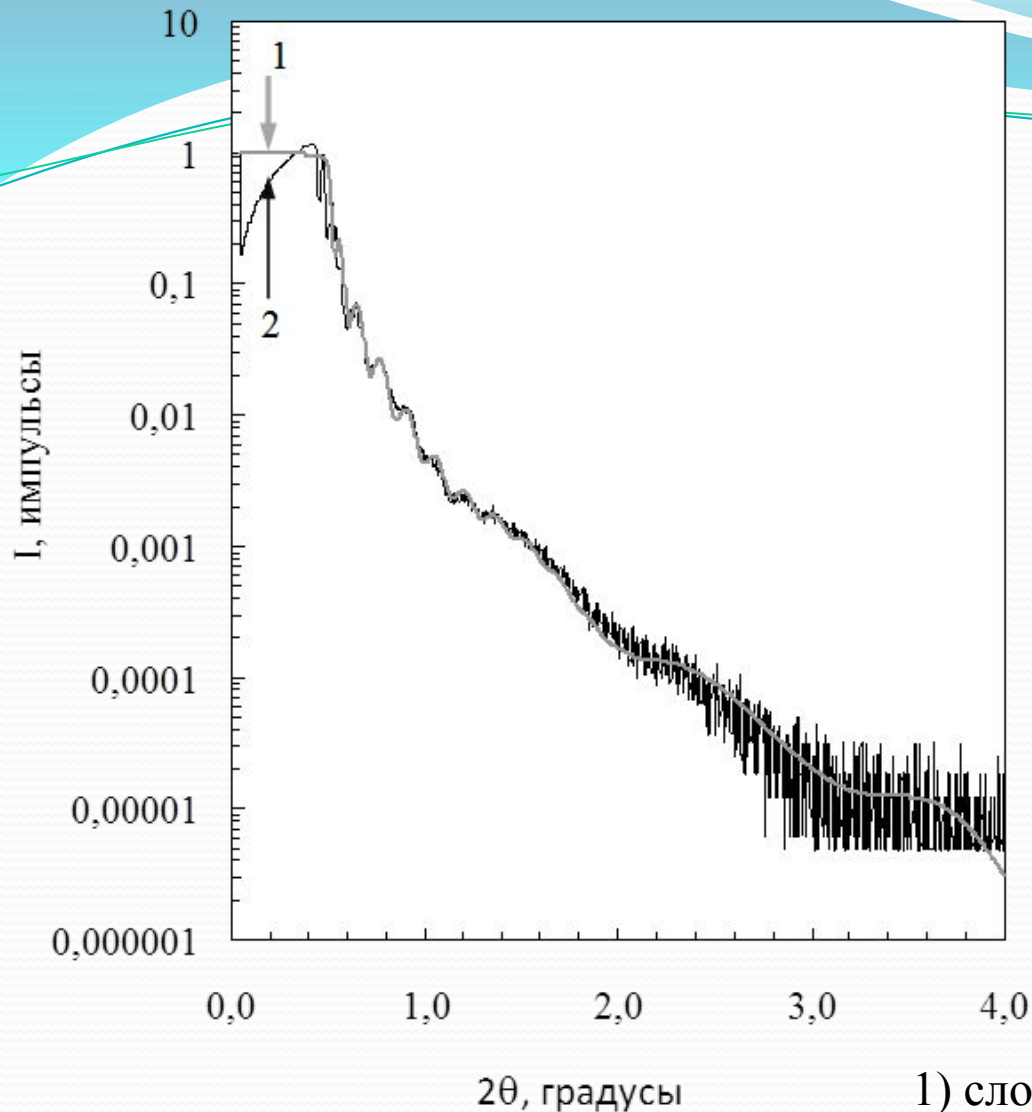
Электронogramмы на просвет и микроструктура (50000) на участках «слой SiC_{0,7} + переходный слой + с-Si» после отжига при 1200°C в течение 30 минут

ИК-спектры (а) слоев SiC_{0,7} и SiC_{0,95} после отжига при 1200°C , измеренные как при перпендикулярном падении ИК-лучей на образец, так и при угле 73° от нормали к поверхности: 1 – SiC_{0,7}, 90° ; 2 – SiC_{0,95}, 90° ; 3 – SiC_{0,7}, 73° ; SiC_{0,95}, 73° ; и топография поверхности (б) слоя SiC_{0,7} после имплантации и отжига при 800 и 1250°C (30 минут).

Методом рентгеновской рефлектометрии (CompreXRay C6) и с помощью программы Хенке для пленок $\text{SiC}_{0,7}$ идентифицирована система слоев [кристобалит (SiO_2 , 2,32 г/см³) – кварц (SiO_2 , 2,65 г/см³) – карбид кремния (SiC , 65 нм, 3,2 г/см³) – подложка (Si , 2,33 г/см³)]. Для пленок $\text{SiC}_{0,95}$ наблюдались осцилляции интенсивности, указывающие на наличие слоя с плотностью 2,51 г/см³ (оптическое стекло) и слоя SiC толщиной 94 нм и плотностью 3,06 г/см³. Оценка толщин слоев проведена по формуле $d = \lambda/2\theta$ нм, где λ – длина волны излучения.



Рентгеновская рефлектометрия с использованием спектральных линий CuK_α (0,154 нм) и CuK_β (0,139 нм) параметров пленок $\text{SiC}_{0,7}$ (а) и $\text{SiC}_{0,95}$ (б), синтезированных имплантацией ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ в кремний, после отжига при 1250°C.



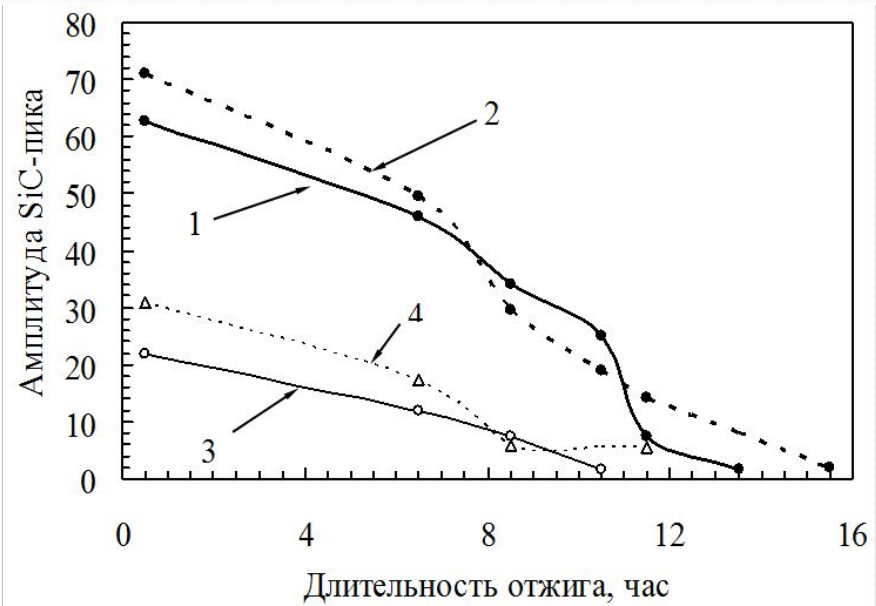
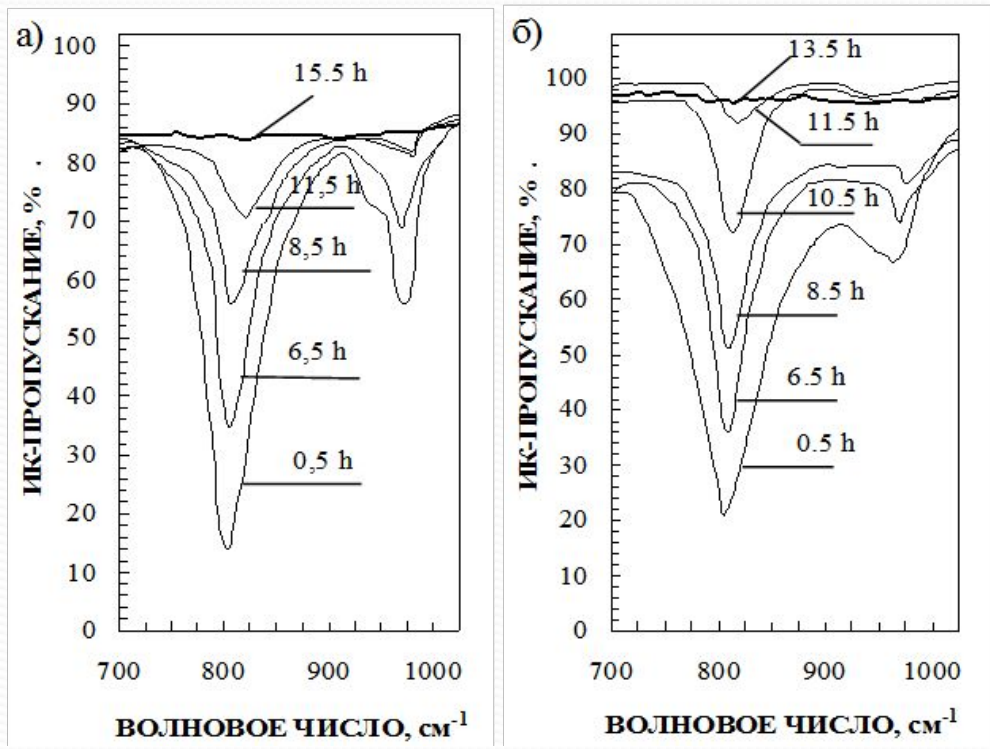
Метод рентгеновской рефлектометрии применим для исследования тонких пленок карбида кремния, синтезированных методом ионной имплантации, ввиду наличия резкой границы «пленка SiC – подложка Si».

Моделированием с помощью программы Release получена теоретическая кривая, близкая к экспериментальной и соответствующая системе с параметрами:

Моделирование с помощью программы Release данных рентгеновской рефлектометрии

- 1) слой $\text{SiC}_{2.0}$: толщина $d = 2.0$ нм, плотность $\rho = 3,26$ г/см³ и шероховатость $\sigma = 0,44$ нм;
- 2) SiO_2 : $d = 5.3$ нм, $\rho = 2.88$ г/см³ и $\sigma = 1,1$ нм;
- 3) $\text{SiC}_{0.8}$: $d = 1.5$ нм, $\rho = 3.03$ г/см³ и $\sigma = 1.1$ нм;
- 4) $\text{SiC}_{0.6}$: $d = 43.7$ нм, $\rho = 2.85$ г/см³ и $\sigma = 0$ нм;
- 5) подложка Si: $\rho = 2,33$ г/см³ и $\sigma = 1.8$ нм.

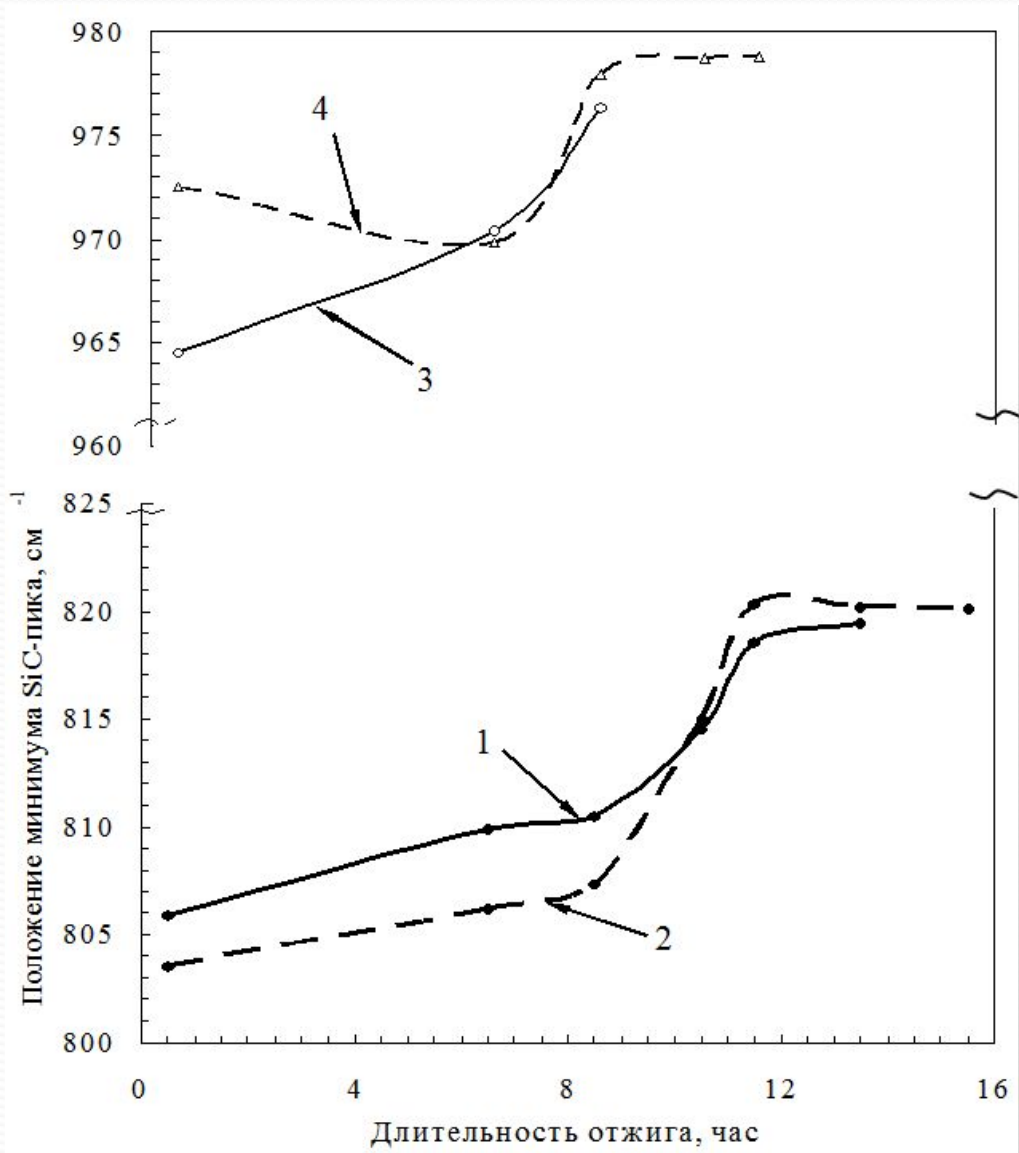
Во время длительного высокотемпературного отжига (1200°C) уменьшение амплитуды пиков TO- и LO-фононов SiC в спектрах ИК-пропускания указывает на распад структуры SiC, ее нестабильность и десорбцию углерода. Более высокая стабильность пленок карбида кремния на подложке n-Si (100) по сравнению с n-Si (111) обусловлена большим количеством стабильных кластеров после имплантации.



Зависимость ИК-спектров пропускания имплантированного ионами ¹²C кремния ориентации (100) (а) и (111) (б) от времени отжига при температуре 1200 °С

Зависимость амплитуды SiC-пика ИК-пропускания для TO- и LO-фононов от длительности отжига при температуре 1200°С для слоев SiC на подложке Si ориентации:

- 1 - Si (111), TO-фононы;
- 2 - Si (100), TO-фононы;
- 3 - Si (111), LO-фононы;
- 4 - Si (100), LO-фононы.



Смещение минимума SiC-пика ИК-пропускания до 820 см⁻¹, уменьшение амплитуды пика LO-фононов SiC и их исчезновение в процессе длительного отжига обусловлено окислением пленки и уменьшением размеров нанокристаллов SiC в переходном слое «пленка SiC_{0.7} – подложка Si», где концентрация углерода уменьшается. Таким образом, выявлены размерные эффекты.

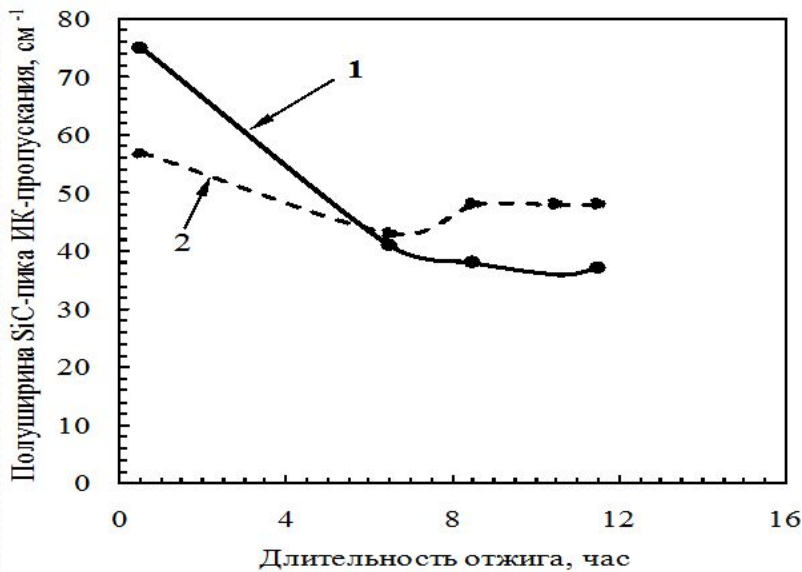
Зависимость положения минимума SiC-пика ИК-пропускания от длительности отжига (1200 °C) для слоев SiC_{0.7} на подложке:

- 1 - Si(111), TO-фононы;
- 2 - Si(100), TO-фононы;
- 3 - Si(111), LO-фононы;
- 4 - Si(100), LO-фононы

СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ SiC ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

Сужение SiC-пика до 40 см^{-1} происходит в результате интенсивного формирования Si–C-связей тетраэдрической ориентации кристаллического карбида кремния, поглощающих на частоте 800 см^{-1} , и распада связей, поглощающих на частотах, отличающихся от значения 800 см^{-1} .

Установлено, что длительность отжига менее 6.5 часов при температуре 1200°C недостаточна для формирования высококачественной структуры кристаллитов SiC.

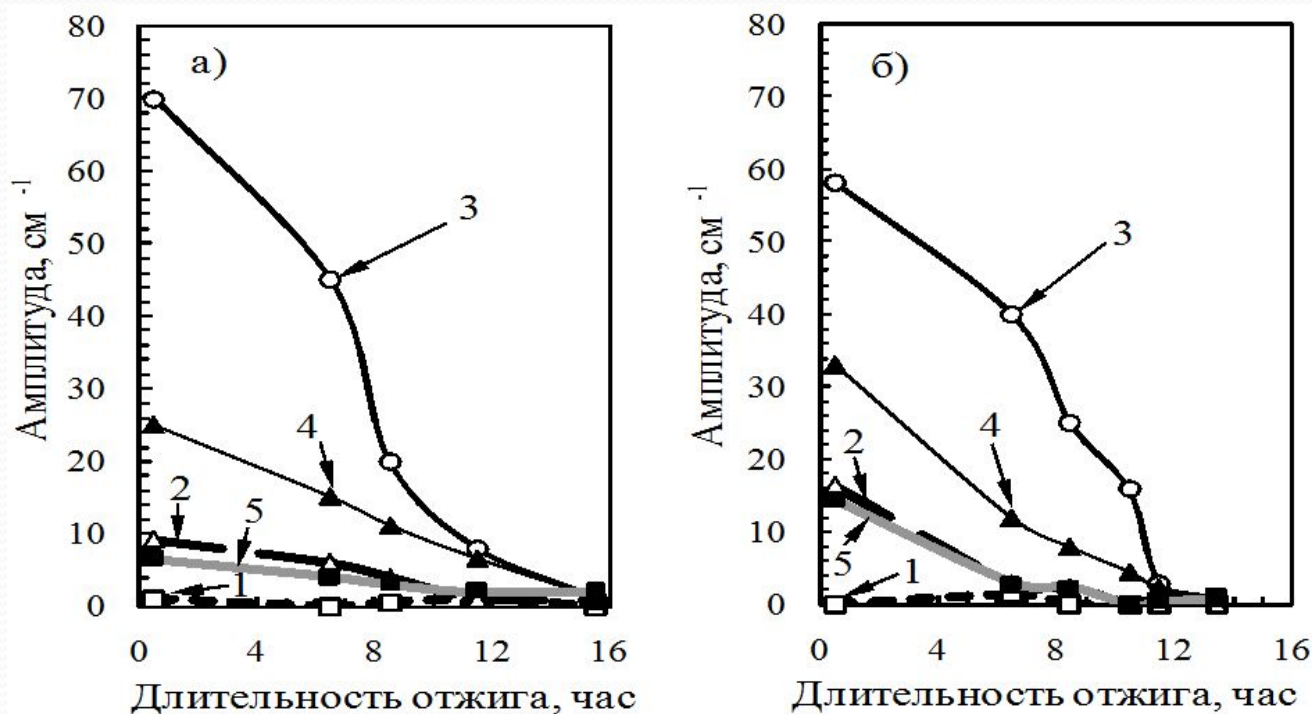


Зависимость полуширины SiC-пика ИК-пропускания для ТО-фононов от длительности отжига (1200°C) для слоев SiC на подложке: 1 – ориентация Si (111); 2 - Si (100).

Площадь пика ТО-фононов SiC в спектрах ИК-пропускания в зависимости от длительности отжига (1200°C) для слоев SiC_{0,7} на подложке: 1 - Si (111); 2 - Si (100).

Из линейного характера уменьшения количества Si–C-связей с увеличением длительности отжига в однородном слое SiC сделано заключение, что скорость распада SiC не зависит от степени удаленности фронта окисления от поверхности пленки.

Амплитуда на какой-либо частоте является пропорциональной количеству Si–C-связей, поглощающих на этой частоте, поэтому были проведены измерения амплитуд для ТО-фононов при волновых числах 700, 750, 850 и 900 см^{-1} . Видно, что после отжига пленки SiC на подложке Si(100) при температуре 1200°C в течение 0,5 часа амплитуда при волновом числе 800 см^{-1} оказывается выше, чем в случае подложки Si(111) (70 и 58%), что указывает на более высокое содержание Si–C-связей тетраэдрической ориентации преимущественно за счет интенсивной трансформации Si–C-связей, близких к тетраэдрической ориентации и поглощающих при 750 и 850 см^{-1} .

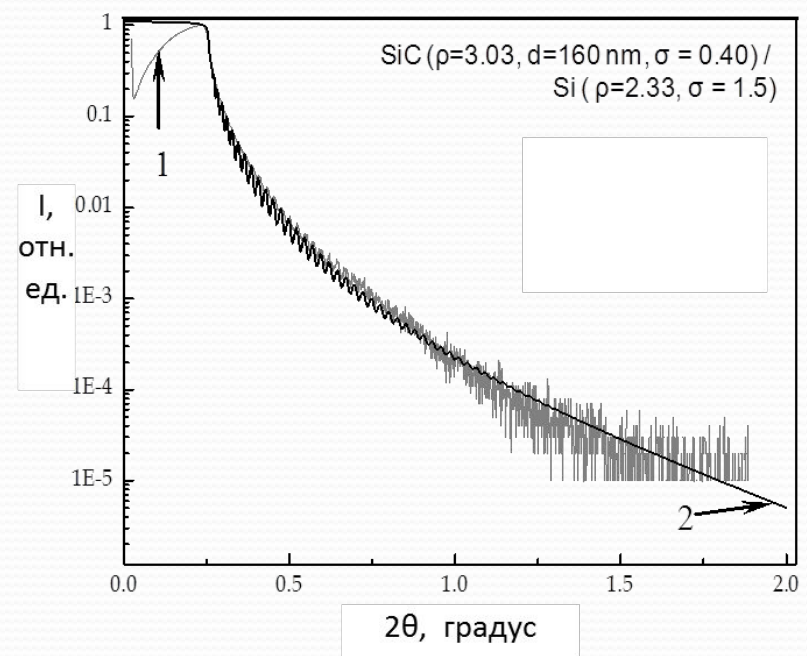
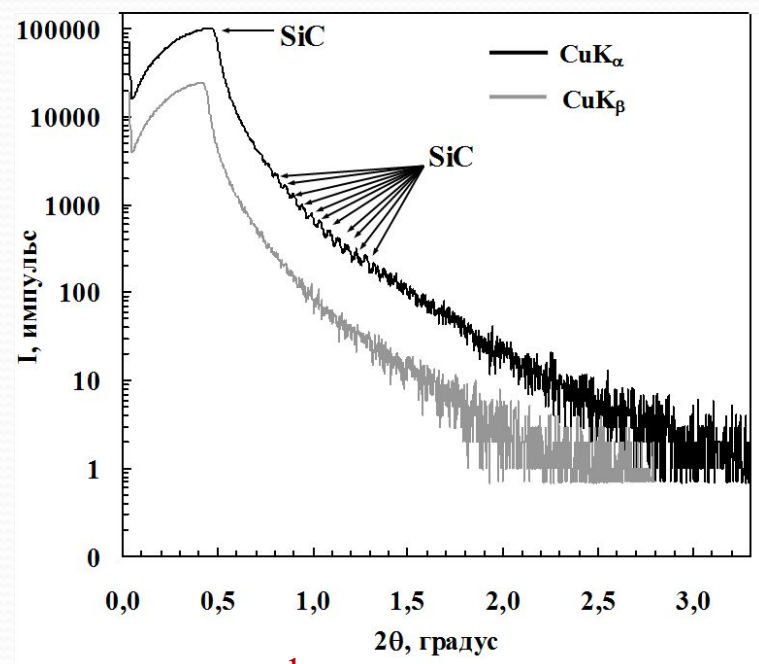


Зависимость амплитуды ИК-пропускания при фиксированных волновых числах от длительности изотермического отжига слоя $\text{SiC}_{0.7}$: а) Si (100), б) Si (111).
 1 – 700 см^{-1} , 2 – 750 см^{-1} , 3 – 800 см^{-1} , 4 – 850 см^{-1} , 5 – 900 см^{-1} .

Синтезирована пленка β -SiC на подложке Si методом ионно-лучевого распыления двухкомпонентной мишени графита и кремния. Наличие резкой границы раздела «пленка SiC – подложка Si» позволяет обнаружить осцилляции интенсивности и определить толщину и плотность пленки методом рентгеновской рефлектометрии.

Слой	I_{\max}	$I_{\max}/2$	$2\theta_c$	θ_c , градус	θ_c , рад	ρ , г/см ³
SiC	101255	50628	0,508	0,254	4,433	3,03

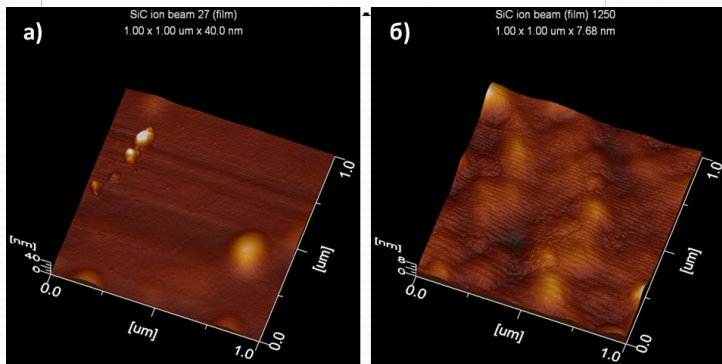
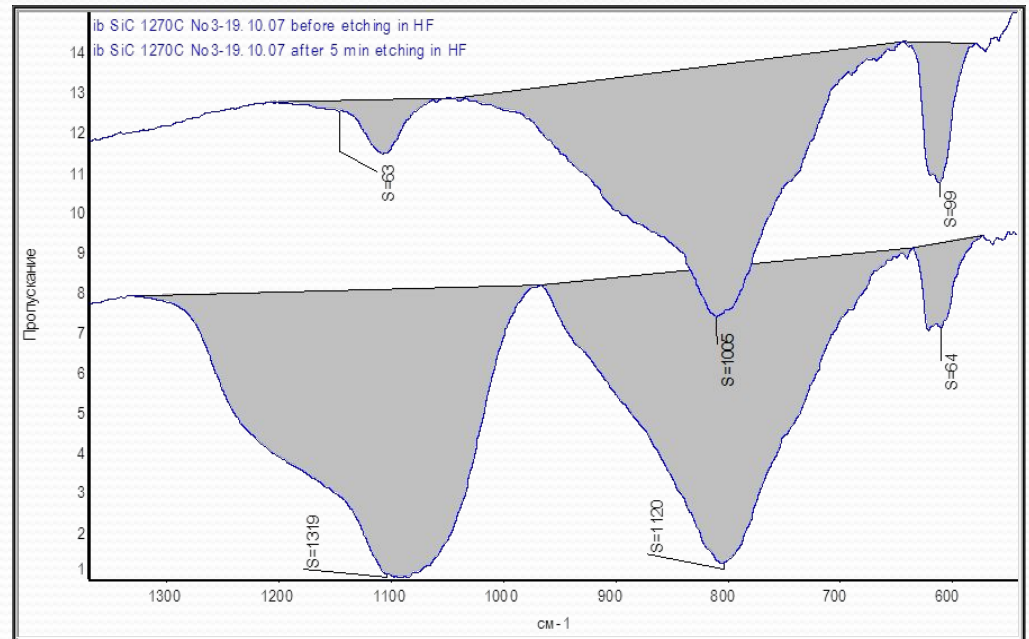
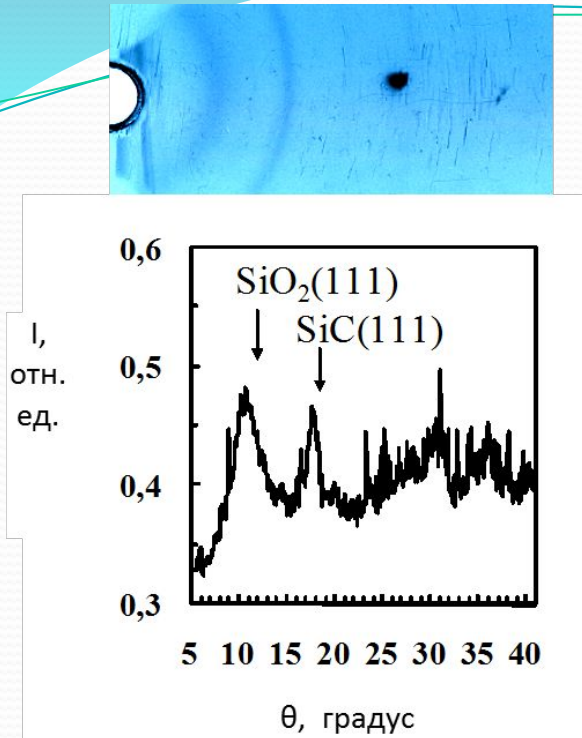
Слой	$(2\theta)_j$	$(2\theta)_i$	$j - i$	$2\theta_{\text{av}} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i] / (j - i)$	λ , нм	$d = \lambda / 2\theta$, нм
SiC	1.230	1.034	4	0.0490	0.15405	180



Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий CuK_α (0,154 нм) и CuK_β (0,139 нм) (CompreXRay C6) параметров пленок SiC.

Моделированием (кривая 2) с помощью программы Henke-Gullikson показано, что на поверхности кремния синтезирована пленка $\text{SiC}_{0,8}$ (толщина $d = 160$ нм, плотность $\rho = 3,03$ г/см³, шероховатость $\sigma = 0,40$ нм).

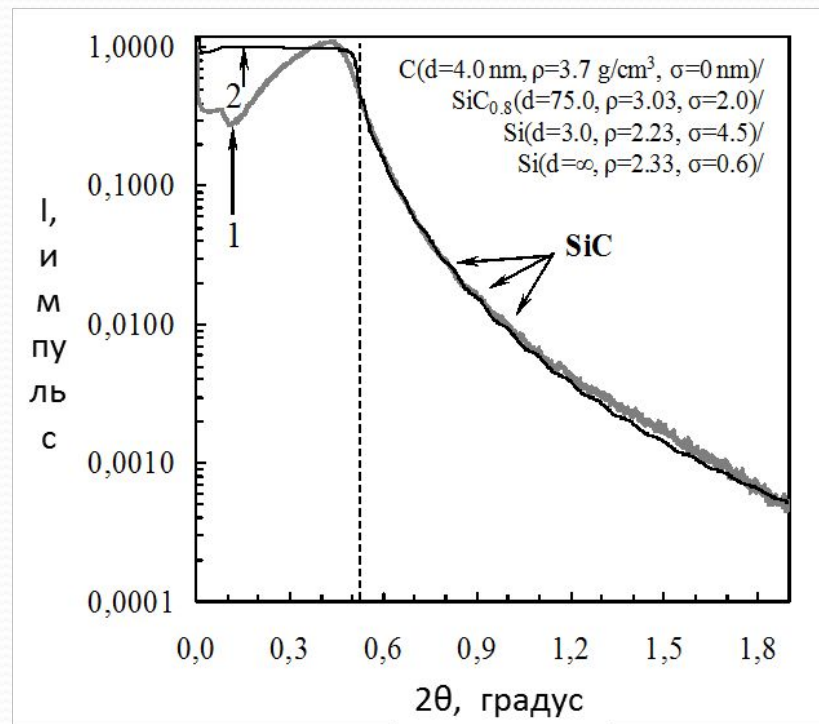
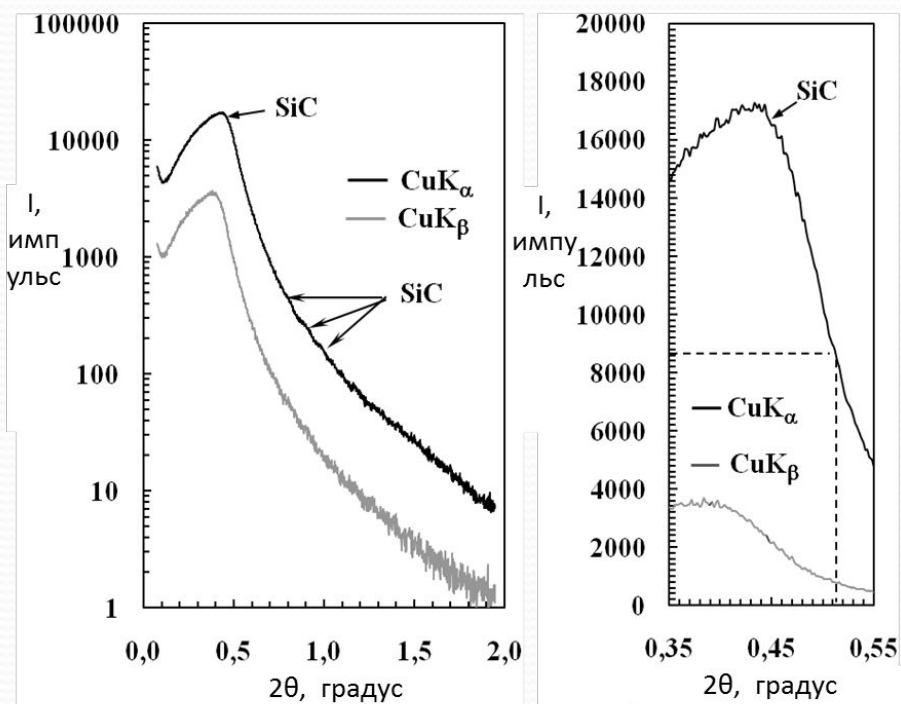
Методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии и атомно-силовой микроскопии показано, что после отжига при 1250°C в атмосфере аргона с примесью кислорода наблюдается трансформация почти половины объема пленки $SiC_{0,8}$, содержащей нанокристаллы β -SiC ($d \sim 5,5$ нм), в аморфный слой SiO_2 с деформированной поверхностью, содержащей неровности и выступы до 8 нм (± 4 нм от средней линии поверхности). Травление в кислоте HF (5 минут) привело к удалению значительной части слоя SiO_2 (95%).



Рентгенограмма и топография поверхности слоя $SiC_{0,8}$, после осаждения (а) и отжига при 1250°C (б) в течение 30 минут

ИК-спектры пропускания слоя SiC: 1 – после отжига при температуре 1250°C в течение 30 минут в атмосфере аргона содержащего включения O_2 ; 2 – после отжига и травления в HF в течение 5 минут.

Травление в кислоте HF (5 минут) привело к удалению слоя SiO₂ (95%) и выравниванию поверхности, что позволило наблюдать осцилляции интенсивности методом рентгеновской рефлектометрии. Моделирование с помощью программы Release данных рентгеновской рефлектометрии показало, что получена система: C(d = 4,0 нм, ρ = 3,7 г/см³, σ = 0 нм) / SiC_{0,8}(d = 75,0 нм, ρ = 3,03 г/см³, σ = 2,0 нм) / a-Si(d = 3,0 нм, ρ = 2,23 г/см³, σ = 4,5 нм) / Si(d = ∞, ρ = 2,33 г/см³, σ = 0,6 нм). Предположено, что тонкая ровная углеродная пленка высокой плотности получена в результате травления в кислоте HF системы слоев SiO₂-SiC, содержащей прочные углеродные кластеры.

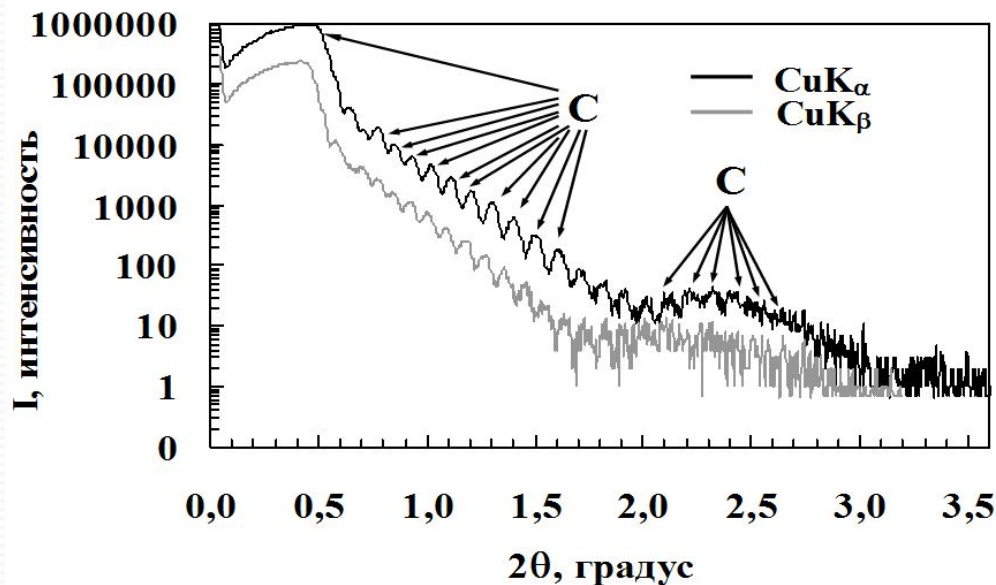


Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий CuK_α (0.154 нм) и CuK_β (0.139 нм) параметров пленок SiC_{0,87} после отжига при температуре 1250°C в течение 30 минут и травления в кислоте HF в течение 5 минут

Моделирование (кривая 2) с помощью программы Release экспериментальных данных (кривая 1) рентгеновской рефлектометрии параметров пленок SiC_{0,87} после отжига при температуре 1250 С (30 минут) и травления в кислоте HF (5 минут)

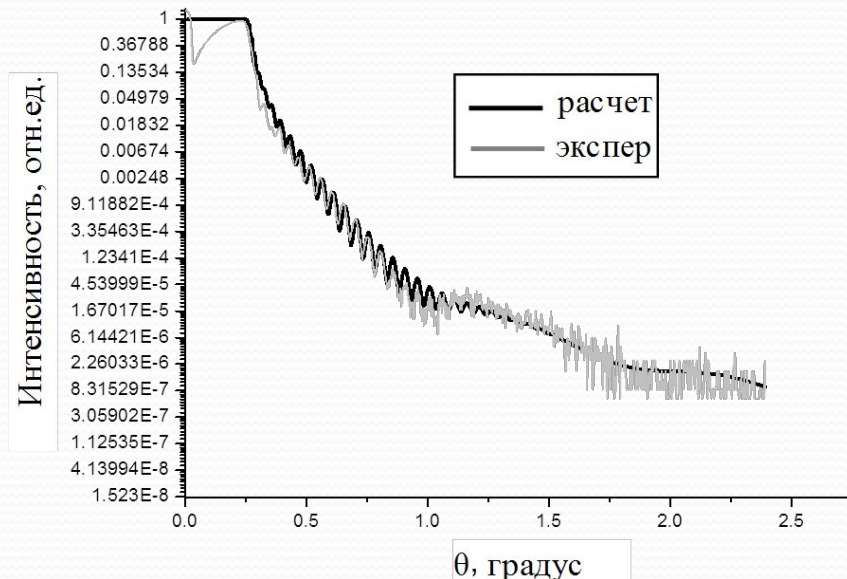
Параметры углеродной пленки на подложке кремния, синтезированной магнетронным распылением

Показана результативность использования метода рентгеновской рефлектометрии и современных программ моделирования для исследования тонких алмазоподобных углеродных пленок, синтезированных магнетронным распылением. С помощью программы Henke-Gullikson показано, что на поверхности кремния синтезирована алмазоподобная углеродная пленка толщиной $d=84$ нм, плотностью $\rho=3,3$ г/см³ и шероховатостью поверхности $\sigma=1,5$ нм. Между этим слоем и подложкой лежит прослойка графита $d = 5$ нм, $\rho= 2,206$ г/см³ и $\sigma=1,5$ нм.



Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий CuK_α (0,154 нм) и CuK_β (0,139 нм) параметров углеродных пленок, синтезированных магнетронным распылением

$\text{C}(\rho:3.3, d:84\text{nm}, \sigma:1.5) / \text{C}(\rho:2.206, d:5\text{nm}, \sigma:0.13) / \text{Si}(\rho:2.33, \sigma:0)$



Моделирование с помощью программы Henke (данных рентгеновской рефлектометрии) по определению параметров углеродных пленок, синтезированных магнетронным распылением

Для определения плотности углеродного слоя использовалась ее зависимость от критического угла полного внешнего отражения $2\theta_c$. Толщина слоев определена по формуле $d = \lambda/2\theta$ нм, где 2θ определялась как среднее значение из нескольких ($j - i$) пиков. Для определения толщин использованы 5 узких пиков С и широкая полоса С. Плотность полученной пленки $3,32 \text{ г/см}^3$ оказалась близкой к плотности алмаза, толщина $84,9 \text{ нм}$. Оценочно $[(3,32-2,2)/(3,51-2,2)] \times 100\% = 85\%$ атомов углерода пленки включены в состав алмаза и 15% – в состав включений графита.

Определение плотности углеродного слоя методом рентгеновской рефлектометрии и с помощью программы Henke

Слой	I_{\max}	$I_{\max}/2$	$2\theta_c$	θ_c , градус	θ_c , рад	ρ , г/см ³
С	962849	481425	0,529	0,2645	4,616	3,32

Определение толщины слоев в системе (С–С–Si) методом рентгеновской рефлектометрии

Слой	$(2\theta)_j$	$(2\theta)_i$	$j - i$	$2\theta_{\text{cp}} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i] / (j - i)$	λ , нм	$d = \lambda/2\theta$, нм
С	1,684	1,164	5	0,104	0,15405	84,9
С	2,732	2,080	1	0,652	0,15405	13,5

- 1 Методом многократной имплантации ионов C^+ в Si синтезированы слои $SiC_{0,7}$ и $SiC_{0,95}$. Установлено, что деформация профиля распределения атомов углерода по сравнению с расчетным профилем обусловлена эффектами распыления поверхности и изменением состава слоя при высокодозовой имплантации углерода в кремний. Определены коэффициенты распыления подложки Si ионами C^+ различных энергий.
- 2 Показано наличие резкой границы «пленка $SiC_{0,7}$ – подложка Si». Поверхность слоя после отжига при температуре $1250^\circ C$ является ровной (9–14 нм). Обнаружены методом рентгеновской рефлектометрии осцилляции интенсивности. Моделированием с помощью программы Release получена теоретическая кривая, соответствующая системе: 1) слой $SiC_{2,0}$ толщиной $d = 2,0$ нм, плотностью $\rho = 3,26$ г/см³ и шероховатостью поверхности $\sigma = 0,44$ нм; 2) SiO_2 ($d = 5,3$ нм, $\rho = 2,88$ г/см³, $\sigma = 1,1$ нм; 3) $SiC_{0,8}$ ($d = 1,5$ нм, $\rho = 3,03$ г/см³, $\sigma = 0$ нм); 4) $SiC_{0,6}$ ($d = 43,7$ нм, $\rho = 2,85$ г/см³, $\sigma = 0$ нм); 5) подложка Si ($\rho = 2,33$ г/см³, $\sigma = 1,8$ нм). Исследование пленок $SiC_{0,95}$ указывает на наличие поверхностного слоя с плотностью $2,51$ г/см³ (оптическое стекло) и слоя карбида кремния толщиной 94 нм и плотностью $3,06$ г/см³.
- 3 Для исследования структуры и состава применено математическое разложение ИК-спектра поглощения пленки $SiC_{0,7}$ на компоненты, соответствующие Si–C-связям различного типа. Определены площади 12 компонент спектра до и после отжига при $1250^\circ C$ с максимумами при: 612 см⁻¹ – углерод в положении замещения; 739 , 674 и 678 см⁻¹ – слабые удлиненные Si–C-связи аморфного SiC; 780 см⁻¹ – Si–C-связи близкие к тетраэдрической ориентации; 795 см⁻¹ – Si–C-связи тетраэдрической ориентации кристаллического SiC; 817 , 826 и 884 см⁻¹ – укороченные Si–C-связи. После имплантации положение максимума на 739 см⁻¹ указывает на некристаллическую природу имплантированного слоя. Соотношение количества слабых удлиненных Si–C-связей аморфной фазы, сильных укороченных Si–C-связей на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) до и после отжига составляет $56\%/31\%/13\%$ и $21\%/31\%/48\%$ соответственно.

- 4 Во время длительного высокотемпературного отжига ($1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) постепенное уменьшение амплитуды пиков TO- и LO-фононов SiC в спектрах ИК-пропускания указывает на распад структуры SiC. Более высокая стабильность пленок карбида кремния на подложке n-Si (100) по сравнению с n-Si (111) обусловлена большим количеством стабильных кластеров после имплантации. Обнаружено, что скорость распада карбида кремния не зависит от степени удаленности фронта окисления от поверхности пленки.
- 5 Выявлены размерные эффекты, проявляющиеся в смещении минимума SiC-пика ИК-пропускания до 820 см^{-1} , уменьшении амплитуды пика LO-фононов SiC и их исчезновении в процессе длительного отжига, обусловленные окислением пленки и уменьшением размеров нанокристаллов SiC в переходном слое «пленка $\text{SiC}_{0,7}$ – подложка Si».
- 6 Синтезирована пленка β -SiC на подложке Si методом ионно-лучевого распыления двухкомпонентной мишени графита и кремния. Моделированием с помощью программы Henke-Gullikson показано, что на поверхности кремния синтезирована пленка $\text{SiC}_{0,8}$ ($d = 160\text{ нм}$, $\rho = 3,03\text{ г/см}^3$, $\sigma = 0,25\text{ нм}$). После отжига при 1250°C в атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$ наблюдается трансформация около половины объема пленки $\text{SiC}_{0,8}$, содержащей нанокристаллы β -SiC ($\sim 5,5\text{ нм}$), в аморфный слой SiO_2 с деформированной поверхностью, содержащей неровности и выступы вплоть до 8 нм .
- 7 Травление в кислоте HF (5 минут) привело к удалению значительной части слоя SiO_2 (95%), слоя SiC (11%) и выравниванию поверхности. Моделирование с помощью программы Release данных рентгеновской рефлектометрии показало, что получена система: C($d = 4,0\text{ нм}$, $\rho = 3,7\text{ г/см}^3$, $\sigma = 0\text{ нм}$) / $\text{SiC}_{0,8}$ ($d = 75,0\text{ нм}$, $\rho = 3,03\text{ г/см}^3$, $\sigma = 2,0\text{ нм}$) / a-Si($d = 3,0\text{ нм}$, $\rho = 2,23\text{ г/см}^3$, $\sigma = 4,5\text{ нм}$) / Si($d = \infty$, $\rho = 2,33\text{ г/см}^3$, $\sigma = 0,6\text{ нм}$). Предположено, что тонкая ровная углеродная пленка высокой плотности получена в результате травления в кислоте HF системы слоев SiO_2 -SiC, содержащей прочные углеродные кластеры.
- 8 Показана применимость метода рентгеновской рефлектометрии для исследования тонких алмазоподобных углеродных пленок, синтезированных магнетронным распылением. С помощью программы Henke-Gullikson показано, что на поверхности кремния синтезирована

- Установлено, что деформация прямоугольного Оже профиля распределения атомов С в Si, полученного имплантацией ионов С⁺ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ, по сравнению с расчетным профилем, проявляющаяся в утончении переходной области «пленка SiC – подложка Si», увеличении концентрации углерода у поверхности и в областях вблизи максимумов распределения углерода для отдельных энергий ионов (40, 20 кэВ), обусловлена эффектами распыления поверхности и изменением состава слоя при высокодозовой имплантации углерода в кремний.
- 2 Показана применимость метода рентгеновской рефлектометрии и современных программ моделирования (Release и др.) для исследования тонких пленок карбида кремния, синтезированных методом ионной имплантации, ввиду наличия резкой границы «пленка SiC – подложка Si». Обнаруженные осцилляции интенсивности отнесены к интерференции рентгеновских отражений в слоях (SiC_{2,0}, SiO₂, SiC_{0,8}, SiC_{0,6}) на Si, для которых определены плотность, толщина и шероховатость.
- 3 Для исследования структуры и состава впервые применено математическое разложение ИК-спектра поглощения пленки SiC_{0,7} на компоненты, площадь которых пропорциональна количеству Si–С-связей различного типа. Показано, что соотношение количества слабых удлинённых Si–С-связей аморфной фазы, сильных укороченных Si–С-связей на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–С-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) до и после отжига при температуре 1250°С составляет 56%/31%/13% и 21%/31%/48%, соответственно.
- 4 Выявлены размерные эффекты, проявляющиеся в смещении минимума SiC-пика ИК-пропускания до 820 см⁻¹, уменьшении амплитуды пика LO-фононов SiC и их исчезновении в процессе длительного отжига, обусловленные окислением пленки и уменьшением размеров нанокристаллов SiC в переходном слое «пленка SiC_{0,7} – подложка Si», где концентрация углерода уменьшается.

Положения выносимые на защиту

- 1 Деформация прямоугольного Оже профиля распределения атомов С в Si, полученного имплантацией ионов С⁺ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ, по сравнению с расчетным профилем, проявляющаяся в утончении переходной области «пленка SiC – подложка Si», увеличении концентрации углерода у поверхности и в областях вблизи максимумов распределения углерода для отдельных энергий ионов (40, 20 кэВ), обусловлена эффектами распыления поверхности и изменением состава слоя при высокодозовой имплантации углерода в кремний.
- 2 Метод рентгеновской рефлектометрии и современные программы моделирования (Release и др.) применимы для исследования тонких пленок карбида кремния, синтезированных методом ионной имплантации, ввиду наличия резкой границы «пленка SiC – подложка Si».
- 3 Соотношение количества слабых удлинённых Si–C-связей аморфной фазы, сильных укороченных Si–C-связей на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) до и после отжига пленки SiC_{0.7} при температуре 1250°C составляет 56%/31%/13% и 21%/31%/48%, соответственно.
- 4 Смещение минимума SiC-пика ИК-пропускания до 820 см⁻¹, уменьшение амплитуды пика LO-фононов SiC и их исчезновение в процессе длительного отжига обусловлено окислением пленки и уменьшением размеров нанокристаллов SiC в переходном слое «пленка SiC_{0.7} – подложка Si», где концентрация углерода уменьшается.

Результаты исследований структуры, состава, оптических свойств и параметров тонких пленок SiC_x ($x = 0,7 - 0,95$), синтезированных методом ионно-лучевого распыления либо многократной имплантацией в кремний ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ; оценка коэффициентов распыления для ионов различных энергий и толщина распыленного слоя; результаты моделирования слоистой структуры исследуемых слоев с оценкой их толщин, плотности и шероховатости; закономерности распада пленок SiC при длительном высокотемпературном отжиге; оценка соотношения количества Si-C -связей аморфной и кристаллической фаз и степени кристалличности слоев могут быть использованы для выработки рекомендаций по синтезу просветляющих покрытий и аморфных или нанокристаллических прозрачных проводящих слоев для окон в тонкопленочных солнечных элементах, а также в технологии получения систем, содержащих нановключения C , Si и SiC , обеспечивающих за счет квантово-размерного эффекта люминесценцию во всей видимой области спектра, и т.д.

Личный вклад диссертанта

Автор был инициатором моделирования с помощью программ Henke-Gullikson и Release данных рентгеновской рефлектометрии по определению параметров пленок карбида кремния и углерода и выполнял определяющую роль при выборе средств достижения цели. Автором также выполнены обработка и анализ данных ИК-спектроскопии пленок SiC_x по изменению амплитуды, площади, полуширины и положения минимума SiC -пика ИК-пропускания при ее окислении в процессе длительного термического отжига, получение и обсуждение результатов исследования пленок методами рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии, разложение ИК-спектров, анализ и обсуждение результатов, полученных методами Оже-электронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Ключевые статьи и доклады по теме диссертации автором написаны совместно на основании коллективного анализа, обработки и обсуждения результатов. Обобщение представленного к обсуждению материала выполнено автором.

- 1 Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Zharikov S.K., Beisembetov I.K., Kenzhaliev B.K., Akhmetov T.K. and Seitov B.Zh. Structure and Composition of Silicon Carbide Films Synthesized by Ion Implantation // Physics of the Solid State. 2014. Vol. 56, No.11. P. 2307–2321. (Impact-factor 2013 – 0.782. SCOPUS, Thomson Reuters).
- 2 Бейсембетов И.К., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Нусупов К.Х., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Инфракрасная спектроскопия ионно-синтезированных тонких пленок карбида кремния // Вестник Нижегородского Гос. Университета. – 2013. – № 4(1). – С. 42-55.
- 3 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Формирование и структура наноразмерного слоя карбида кремния на кремнии при имплантации ионов углерода высоких доз // [Наноматериалы и наноструктуры - XXI век](#). – М.: Издательство "Радиотехника". – 2013. – Т. 4, [№ 2](#). – С. 36–42.
- 4 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Ахметов Т.К., Сейтов Б.Ж. Синтез тонких пленок SiC на подложках Si ионно-лучевым распылением // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 1–9. (Импакт-фактор 2013 – 0,359. SCOPUS, Thomson Reuters).
- 5 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Ахметов Т.К., Ивлев Р. Структура наноразмерных пленок углерода и карбида кремния на кремнии, полученных магнетронным и ионно-лучевым распылением мишени // [Наноматериалы и наноструктуры - XXI век](#). – М.: Издательство "Радиотехника". – 2012. – Т. 3, [№ 4](#). – С. 30–35.
- 6 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Инфракрасная спектроскопия и рентгеновская рефлектометрия тонких пленок SiC на Si // Доклады НАН РК. – 2013. – № 6 – С. 40–45.
- 7 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Распределение атомов углерода в кремнии после высокодозовой имплантации ионов C⁺ в Si // Известия НАН РК. Серия физ.-мат. – 2013. – № 6. – С. 50–59.
- 8 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Ионный синтез и свойства пленок карбида кремния и углерода // Вестник КазНУ им. Аль-Фараби. Серия физическая. – 2013. – № 3(46). – С. 27–36.

- 9 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Сағындыков А.Б., Ахметов Т.К. ИК-спектроскопия слоев кремния, имплантированных ионами углерода // Вестник КБТУ. – Алматы. – 2011. – № 2 . – С. 24–28.
- 10 Бейсембетов И.К., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Нусупов К.Х., Ахметов Т.К. Ионный синтез тонких пленок карбида кремния. // Тезисы докладов IV Всеросс. конф. «Физические и физико–химические основы ионной имплантации». Новосибирск, 2012. С.61.
- 11 Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Бейсембетов И.К., Кенжалиев Б.К., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Формирование тонких пленок SiC на подложках Si методом ионно-лучевого распыления // Сборник тезисов X конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния «Кремний 2014». Иркутск, 2014. – С. 158.
- 12 Бейсембетов И.К., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Нусупов К.Х., Ахметов Т.К. Ионный синтез и свойства пленок карбида кремния и углерода. // Тезисы докладов IV Всеросс. конф. «Физические и физико–хим. основы ионной имплантации». Новосибирск, 2012. С. 117.
- 13 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Бейсенханов Д.Н., Джарас А.К., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Исследование пленок карбида кремния, синтезированных методом ионной имплантации // Труды VI Межд. научно-практ. конф. «Проблемы инновац. развития нефтегазовой индустрии» КБТУ. Алматы, 2014. С. 256–269.
- 14 Бейсембетов И.К., Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Мить К.А., Ахметов Т.К., Сеитов Б.Ж. Синтез тонких пленок SiC и C на подложках Si магнетронным и ионно-лучевым распылением. // Материалы 5-й Международной научно-практ. конференции «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» / КБТУ. – Алматы, 2013. – С. 192–198.
- 15 Бейсембетов И.К., Бейсенханов Н.Б., Жариков С.К., Кенжалиев Б.К., Нусупов К.Х., Ахметов Т.К. ИК-исследование высокотемпературной нестабильности твердых пленок SiC, синтезированных ионной имплантацией // Материалы 4-й Межд. научно-практ. конференции «Проблемы инновационного развития нефтегазовой индустрии» / КБТУ. – Алматы, 2012.



Спасибо за внимание