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.

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

Актуальность темы

Интерес к поверхностным нанаструктурам 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°С),
- Э 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 µс-SiC:Н 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.
- Э 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 ${}^{12}C^+$ с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ была произведена при температуре 20°С 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 мА/см². Отжиг образцов был выполнен в вакууме при температурах 1200 или 1250°С в течение 30 мин.

При синтезе пленок карбида кремния **методом ионно-лучевого распыления** для одновременного нанесения на кремниевые подложки атомов С 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 5,9×10⁻² Па, температура подложки – 20°С. Образцы с пленками SiC были подвергнуты отжигу при температуре 1250°С 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 Uk = 470 B, ток ионного пучка $I_{ион} = 35$ мA 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_а (0,154 нм) и CuK_в (0,139 нм) на установке "CompleXRay C6".
- Состав и структура пленки после осаждения и отжига были также исследованы методом ИК-спектроскопии с использованием ИКспектрометра Nicolet iS-50 (Thermo Scientific, USA).
- Структура слоев контролировалась методом рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного (0.05 · 1.5 мм²) 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.

Таблица 1 - Величины энергии Е, дозы D, проективного пробега Rp(E)среднеквадратичного отклонения $\Delta Rp(E)$ ионов ¹²C⁺ в Si, использованных для формирования слоев SiC_{0.7} и SiC_{0.95}

3
0,115
0,184
7,5
4,3



^{х, нм} Профиль распределения ¹²С в Si, полученный методом ионной имплантации a)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} (200С), N_{c} (1250⁰С) и N_{o} (1250⁰С) – экспериментальные Оже-профили атомов углерода и кислорода, соответственно, в слое после высокодозовой имплантации (20°С) и отжига при 1250°С в течение 30мин. Деформация прямоугольного Оже профиля распределения атомов С 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.

6

К расчету толщины слоя кремния h, подвергшегося распылению в процессе синтеза слоя SiC₁₀₇ методом ионной имплантации

Коэффициент распыления К – число атомов, выбиваемых одним падающим ионом. Толщина *h* распыленного слоя материала мишени равна *h* = DK/N_{o} , где D – доза ионов (м⁻²), *N*₀ – концентрация атомов в мишени (м⁻³).

$$\mathbf{K} = \frac{2\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{N} \cdot \boldsymbol{\sigma}}{\mathbf{F} \cdot \mathbf{E}_s} \cdot \frac{\sqrt{\mathbf{E}/\mathbf{E}_m}}{(1 + \mathbf{E}/\mathbf{E}_m)}$$

где N – концентрация $N = \frac{\rho}{M} N_A$, $\sigma = \pi a^2$ - сечение экранирования, где а – радиус экранирования 17 10-9

$$a = \frac{4,7.10}{\left(z_1^{2/3} + z_2^{2/3}\right)^{1/2}}$$

Нормирующий коэффициент энергии F

зависимости К(Е).

 $E_{m} = 0.3/F$

 $F = \frac{6,9 \cdot 10^6 \cdot a \cdot M_2}{z_1 \cdot z_2 \cdot (M_1 + M_2)} \qquad \begin{array}{c} E_m - \text{энергия в} \\ \text{максимуме} \end{array}$

М₁ и М₂ – молярные массы ионов и мишени

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

	Е	40000	20000	10000	5000	3000		
	N _{si}	4,996×10 ²²						
	Z_1	6	6	6	6	6		
	Z_2	14	14	14	14	14		
	K ₀	5,422×10 ⁻¹⁰						
	ρ_2	2,33	2,33	2,33	2,33	2,33		
	N _A	6,022×10 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		
	Ă	1,557×10 ⁻⁹						
	Σ	7,617×10 ⁻¹⁸						
	F	8,961×10 ⁻⁵						
	Em	3347,81	3347,81	3347,81	3347,81	3347,81		
	Es	3,91	3,91	3,91	3,91	3,91		
E/E _m 11,9		11,948	5,974	2,987	1,494	0,896		
	K	0,314	0,413	0,511	0,577	0,588		
	D	2,8×10 ¹⁷	0,96×10 ¹⁷	0,495×10 ¹⁷	0,165×10 ¹⁷	0,115×10 ¹⁷		
	h, нм	17,63	7,93	5,06	1,91	1,35		
	Σh, нм	33,88						

Коэффициент К₀ зависит от заряда ядра бомбардирующих ионов z_1 и атомов мишени z_2 $K_0 = 1.3 \cdot 10^{-10} \cdot z_2^{1/2} \left(1 + 0.25 \cdot \cos\left(\frac{2\pi z_2}{2}\right) \right) - 4.65 \cdot 10^{-12} (z_1 - 18)$ $K_{40} = 0,314, K_{20} = 0,413, K_{10} = 0,511, K_5 = 0,577, K_3 =$ 0,588. Толщина распыленного слоя составила 34 нм



Рисунок 7 – Математическое разложение ИКспектра поглощения слоя SiC_{0.7} после имплантации

Рисунок 8 – Разложение ИК-спектра поглощения слоя SiC_{0.7} (1250°C, 30 минут)

Соотношение количества слабых удлиненных Si–Cсвязей аморфной фазы, сильных укороченных Si–Cсвязей на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень

кристаллической фазы (степень кристалличности) до и после отжига пленки $SiC_{0.7}$ при температуре 1250°С составляет 56%/31%/13% и 21%/31%/48%, соответственно.

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

io mika nph boshobbix mesiax // n nx cymma								
T, °C	20°C				1250°C			
Вид	<i>w</i> , cm ⁻¹	<i>S</i> , отн.	<i>S</i> , %	ΣS,	<i>w</i> , см ⁻¹	<i>S</i> , отн.	<i>S</i> , %	Σ <i>S</i> ,
связи		ед.		отн.ед.		ед.		отн.ед.
Si-O	1105,9	3,61	59,8	6,04	1092,6	9,97	49,6	20,09
(TO)	1021,1	2,43	40,2	(100%)	1058,0	10,12	50,4	(100%)
	883,5	6,39	15,9		884,2	7,09	14,3	
Si-C	817,7	5,93	14,7	40,29	826,5	8,15	16,4	49,69
(TO)	780,1	5,24	13,0	(100%)	795,6	23,95	48,2	(100%)
(10)	739,0	13,16	32,7	(10070)	738,5	8,77	17,6	(10070)
	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

В ИК-спектрах пленок, снятых при падении ИК-излучения под углом 73° от нормали к их 9 поверхности, обнаружены полосы поглощения продольных оптических колебаний атомов SiC (LO-фононы SiC) при 965–970 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 nm и формирование зерен не приводит к чрезмерной деформации поверхности, хотя могут снижать амплитуду осцилляций рентгеновской рефлектометрии.



Электронограммы на просвет и микроструктура (50000) на участках «слой SiC_{0,7} + переходный слой + с-Si» после отжига при 1200°С в течение 30 минут ИК-спектры (а) слоев SiC_{0,7} и SiC_{0,95} после отжига при 1200°С, измеренные как при перпендикулярном падении ИК-лучей на образец, так и при угле 73° от нормали к поверхности: $1 - \text{SiC}_{0,7}$, 90°; $2 - \text{SiC}_{0,95}$, 90°; $3 - \text{SiC}_{0,7}$, 73°; SiC_{0,95}, 73°; и топография поверхности (б) слоя SiC_{0,7} после имплантации и отжига при 800 и 1250°С (30 минут).

Методом рентгеновской рефлектометрии (CompleXRay C6) и с помощью программы Хенке для 10 пленок SiC_{0,7} идентифицирована система слоев [кристобалит (SiO₂, 2,32 г/см³) – кварц (SiO₂, 2,65 г/см³) – карбид кремния (SiC, 65 нм, 3,2 г/см³) – подложка (Si, 2,33 г/см³)]. Для пленок 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 SiC_{0,7} (а) и SiC_{0,95} (б), синтезиророванных имплантацией ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 кэВ в кремний, после отжига при 1250°C.



20, градусы

Моделирование с помощью программы Release данных рентгеновской рефлектометрии 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:

1) слой SiC_{2.0}: толщина d = 2.0 нм, плотность ρ = 3,26 г/см³ и шероховатость σ = 0,44 нм; 2) SiO₂: d = 5.3 нм, ρ = 2.88 г/см³ и σ = 1,1 нм; 3) SiC_{0.8}: d = 1.5 нм, ρ = 3.03 г/см³ и σ = 1.1 нм; 4) SiC_{0.6}: d = 43.7 нм, ρ = 2.85 г/см³ и σ = 0 нм; 5) подложка Si: ρ = 2,33 г/см³ и σ = 1.8 нм.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОК SIC К ДЛИТЕЛЬНОМУ ОТЖИГУ

Во время длительного высокотемпературного отжига (1200°С) уменьшение амплитуды пиков ТО- 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 ⁺C¹² кремния ориентации (100) (а) и (111) (б) от времени отжига при температуре 1200 °C

4 - Si (100), LO-фононы.

1 - Si (111), ТО-фононы;

2 - Si (100), ТО-фононы;

3 - Si (111), LO-фононы;

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ МАЛЫМИ РАЗМЕРАМИ НАНОКРИСТАЛЛОВ SiC В ПЕРЕХОДНОМ СЛОЕ «ПЛЕНКА SiC– ПОДЛОЖКА Si»

Смещение минимума SiC-пика ИКпропускания 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 ИКпропускания 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 ИКпропускания 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 TO-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 SiC_{0.7}: a) Si (100), б) Si (111). $1 - 700 \text{ см}^{-1}$, $2 - 750 \text{ см}^{-1}$, $3 - 800 \text{ см}^{-1}$, $4 - 850 \text{ см}^{-1}$, $5 - 900 \text{ см}^{-1}$.

Синтезирована пленка β-SiC на подложке Si методом ионно-лучевого распыления 16 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.

Рентгеновская рефлектометрия с использованием двух спектральных линий CuK_{α} (0,154 нм) и CuK_{β} (0,139 нм) (CompleXRay C6) параметров пленок SiC.

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

СИНТЕЗ СЛОЯ SIC МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии и атомно-силовой микроскопии показано, что после отжига при 1250°С в атмосфере аргона с примесью кислорода наблюдается трансформация почти половины объема пленки SiC_{0,8}, содержащей нанокристаллы β -SiC (d~5,5 нм), в аморфный слой SiO₂ 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 SiO₂ (95%).

Рентгенограмма и топография поверхности слоя SiC_{0.8}, после осаждения (а) и отжига при 1250°С (б) в течение 30 минут

ИК-спектры пропускания слоя SiC: 1 – после отжига при температуре 1250°С в течение 30 минут в атмосфере аргона содержащего включения O₂; 2 – после отжига и травления в HF в течение 5 минут.

СИНТЕЗ СЛОЯ SIC МЕТОДОМ ИОННО-ЛУЧЕВОГО РАСПЫЛЕНИЯ

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 СиK_{α} (0,154 нм) и СuK_{β} (0,139 нм) параметров углеродных пленок, синтезированных магнетронным распылением

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

9

Для определения плотности углеродного слоя использовалась ее зависимость от критического угла полного внешнего отражения $2\theta_e$. Толщина слоев определена по формуле d = $\lambda/2\theta$ нм, где 2 θ 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 г/см³ оказалось близкой к плотности алмаза, толщина 84,9 нм. Оценочно [(3,32–2,2)/(3,51–2,2)]×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}	$I_{\rm max}/2$	$2\theta_{\rm c}$	θ_{c} , градус	$\theta_{\rm c},$ 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	(20) _j	$(2\theta)_i$	j-i	$2\theta_{cp} = [(2\theta)_j - (2\theta)_i]/(j-i)$	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

Заключение

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°С является ровной (9–14 нм). Обнаруженны 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) SiO₂ (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°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 °C) постепенное уменьшение? амплитуды пиков ТО- 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 SiC₀₇ 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 SiC_{0,8} (d = 160 нм, ρ = 3,03 г/см³, σ = 0,25 нм). После отжига при 1250°C в атмосфере Ar+O₂ наблюдается трансформация около половины объема пленки SiC_{0,8}, содержащей нанокристаллы β -SiC (~5,5 нм), в аморфный слой SiO₂ с деформированной поверхностью, содержащей неровности и выступы вплоть до 8 нм.
- 7 Травление в кислоте HF (5 минут) привело к удалению значительной части слоя SiO₂ (95%), слоя SiC (11%) и выравниванию поверхности. 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.
- 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

Научная новизна

- Установлено, что деформация прямоугольного Оже профиля распределения атомов С 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.
- 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 ИКспектра поглощения пленки SiC_{0.7} на компоненты, площадь которых пропорциональна количеству Si–C-связей различного типа. Показано, что соотношение количества слабых удлиненных Si–Cсвязей аморфной фазы, сильных укороченных Si–C-связей на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) до и после отжига при температуре 1250°C 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 SiC₀₇ – подложка Si», где концентрация углерода уменьшается.

Положения выносимые на защиту

- 1 Деформация прямоугольного Оже профиля распределения атомов С 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.
- 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».
- З 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.
- 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.

Практическая значимость работы:

Результаты исследований структуры, состава, оптических свойств и параметров тонких пленок SiCx (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 SiCx 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.

СПИСОК РАБОТ

- 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.
- Э 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 // <u>Наноматериалы и наноструктуры XXI век</u>. М.: Издательство "Радиотехника. 2013. Т. 4, <u>№ 2</u>. 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).
- 5Бейсембетов 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 ХХІ 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., Сагындыков 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 Х 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 ионнолучевым 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.

