05;06;12 Формирование слоев кубического карбида кремния на кремнии непрерывными и импульсными пучками ионов углерода

© Р.М. Баязитов, И.Б. Хайбуллин, Р.И. Баталов, Р.М. Нурутдинов

Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН, 420029 Казань, Россия e-mail: bayaz@kfti.knc.ru

(Поступило в Редакцию 5 ноября 2002 г.)

Исследована структура и инфракрасное поглощение в слоях кубического карбида кремния (β -SiC), сформированных путем непрерывной высокодозной имплантации ионов углерода (C⁺) в кремний (E = 40 keV, $D = 5 \cdot 10^{17}$ cm⁻²) с последующей обработкой имплантированных слоев мощным наносекундным импульсным ионным пуском (C⁺, $\tau = 50$ ns, E = 300 keV, W = 1.0 - 1.5 J/cm²). Просвечивающая электронная микроскопия и электронная дифракция свидетельствуют о формировании крупнозернистого поликристаллического слоя β -SiC с размером зерна до 100 nm. Характерной особенностью сформированных слоев является дендритная поверхностная морфология, что объясняется кристаллизацией из расплава, сильно переохлажденного относительно точки плавления β -SiC.

Введение

Благодаря широкой запрещенной $(E_g =$ зоне = 2.3-3.5 eV в зависимости от политипа), высокой теплопроводности, а также высокой физической и химической стойкости карбид кремния (SiC) является перспективным материалом для создания высокотемпературных и высокочастотных приборов [1,2]. Одним из наиболее перспективных методов создания слоев SiC на кремнии, хорошо совместимым с кремниевой приборной технологией, является метод ионно-лучевого синтеза — имплантация угларода (С⁺) в кремний, позволяющий с малым уровнем загрязнений создавать слои SiC на заданной глубине. Для создания сплошных пленок SiC ионная имплантация проводится при повышенной температуре кремниевой подложки (> 500°C) либо при комнатной температуре с последующим высокотемпературным (> 1100°C) и продолжительным (> 1 h) термическим отжигом. При таких обработках формируются эпитаксиальные или поликристаллические слои кубического карбида кремния (β-SiC) [3–6]. Однако использование высоких температур имплантации или термического отжига создает дополнительные технические сложности и часто бывает нежелательным.

Быстрый отжиг имплантированных слоев мощными импульсными лазерными или корпускулярными пучками является альтернативой высокотемпературной имплантации/отжигу, поскольку импульсная обработка происходит без нагрева базового материала и может быть локализована на отдельных областях поверхности. Ранее было показано, что высокодозная (> 10^{17} cm⁻²) и низкоэнергетичная (< 40 keV) имплантация ионов C⁺ в Si с последующей обработкой лазерными [7] или электронными [8] пучками наносекундной длительности импульса (~ $10^{-8} - 10^{-7}$ s) приводит к формированию эпитаксиальных или поликристаллических слоев β -SiC.

Наносекундная импульсная ионная обработка (ИИО) имеет ряд преимуществ по сравнению с лазерной и электронной. Благодаря равномерному выделению энергии (в области пробега ионов) по глубине [9] синтез тонкопленочных соединений может проводиться с более однородным нагревом приповерхностных слоев без перегрева и разрушения поверхности [10,11]. Глубокое плавление (~ 1 µm) в сочетании с высокой скоростью затвердевания ($\sim 10^9 \, {\rm K/s}$) позволяет создавать толстые сильнолегированные слои с концентрацией имплантированных примесей, значительно превышающей их равновесную растворимость в кристалле [12]. Кроме того, метод обладает высокой производительностью [13] и возможностью одновременной имплантации и отжига [14]. В данной работе нами исследована возможность формирования сплошных слоев *β*-SiC на Si с использованием высокодозной имплантации ионов С⁺ с последующей наносекундной обработкой мощным пучком ионов С⁺.

Эксперимент

Непрерывная имплантация ионами C⁺ проводилась в пластины *n*-Si (100) с энергией ионов E = 40 keV, дозой $D = 5 \cdot 10^{17}$ cm⁻² при плотности ионного тока $j < 6 \,\mu$ A/cm². После ионной имплантации образцы были подвергнуты ИИО. Импульсный ионный ускоритель генерировал широкоапертурные ($d \sim 4$ cm) ионные пучки с длительностью импульса $\tau = 50$ ns, энергией ионов E = 300 keV при плотности энергии в импульсе W = 1.0 - 1.5 J/cm², что соответствует плотности ионного тока j = 65 - 100 A/cm². Ионный пучок в основном содержал ионы C⁺ ($\sim 80\%$) и H⁺ ($\sim 20\%$). Общая доза этих ионов за одни импульс не превышала 10^{14} cm⁻². Для сравнения методов часть образцов после ионной имплантации подверглась лазерному или термическому отжигу. Импульсный лазерный отжиг (ИЛО) проводился излучением рубинового лазера ($\lambda = 0.69 \,\mu$ m) с длительностью импульса $\tau = 50$ пѕ и плотностью энергии $W = 0.5 - 2 \,\text{J/cm}^2$. Термический отжиг (TO) проводился в атмосфере азота при температурах $950 - 1050^{\circ}$ С в течение 10 - 15 min. Структура сформированных слоев была исследована просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) и электронной дифракцией. Морфология поверхности Si и оптическое поглощение слоев β -SiC исследовались методами оптической микроскопии и инфракрасной (ИК) спектроскопии.

Результаты и обсуждение

Данные ПЭМ (не показаны) свидетельствуют, что после имплантации Si ионами C⁺ с дозой $5 \cdot 10^{17} \, \text{cm}^{-2}$ образуется сплошной слой, состоящий из случайно ориентированных зерен β-SiC. Размер зерен составляет около 10 nm, а микродифракционная картина сильно размыта, что свидетельствует о сильной разупорядоченности имплантированного слоя. На рис. 1, а показано изображение, полученное в светлом поле электронного микроскопа, имплантированного Si после ИИО с плотностью энергии в импульсе $W = 1.0 \text{ J/cm}^2$. Видно, что средний размер зерна *β*-SiC составляет около 100 nm. При этом микродифракционная картина показывает большое число (вплоть до 12) хорошо различимых колец, что свидетельствует о поликристаллической природе сформированного слоя β-SiC. Повышение плотности энергии в импульсе до 1.5 J/cm² приводит к образованию наряду с зернами β-SiC больших размеров графитовых зерен размерами около 100 mn, а также к визуально наблюдаемому потемнению образца (рис. 1, b). Присутствие графитовых зерен подтверждается появлением дополнительного кольца в микродифракционной картине. При воздействии на имплантированный слой лазерными импульсами графитовые зерна образуются практически во всем диапазоне плотностей энергии, начиная с $W = 0.5 \text{ J/cm}^2$, близкой к порогу плавления Si. Термический отжиг имплантированных слоев при 1050°С в течение 15 min не показывает каких-либо заметных изменений структуры по сравнению с исходной после имплантации.

Расчетная глубина расплава кремния при ИИО достигает ~ $0.8 \,\mu$ m при плотности энергии в импульсе $W = 1.0 \,\text{J/cm}^2$ [12], чти превышает ширину профиля распределения имплантированного углерода (~ $0.2 \,\mu$ m при $E = 40 \,\text{keV}$), вычисленную по программе TRIM [15]. При образовании расплава кремния, содержащего углерод, он сразу находится в переохлажденном относительно точки плавления SiC состоянии, поскольку имеется значительное резличие точек плавления Si (1700 K) и β -SiC (2830 K). Очевидно, что энергии излучения недостаточно для полного разрыва связей Si–C и для плавления отдельных зерен β -SiC, образовавшихся при ионной имплантации. В этом случае велика вероятность неориентированной полицентровой кристаллизации, ко-



Рис. 1. Светлопольное ПЭМ изображение имплантированного Si (40 keV, $5 \cdot 10^{17}$ C⁺/cm²) после ИИО (300 keV, 50 ns) с плотностью энергии W = 1.0 (*a*) и 1.5 J/cm² (*b*).

торая приводит к появлению дендритной поверхностной морфологии с характерными размерами дендритов до 500 μ m (рис. 2). Аналогичная морфология поверхности наблюдалась в [8] при обработке имплантированных слоев Si импульсными электронными пучками.

ИК поглощение является одним из наиболее информативных методов исследования формирования SiC.



Рис. 2. Изображение поверхности имплантированного Si $(40 \text{ keV}, 5 \cdot 10^{17} \text{ C}^+/\text{cm}^2)$ после ИИО (300 keV, 50 ns) с плотностью энергии $W = 1.0 \text{ J/cm}^2$, полученное в оптическом микроскопе.



Рис. 3. Спектры ИК поглощения Si после ионной имплантации (40 keV, $5 \cdot 10^{17}$ C⁺/cm²) (*I*) после имплантации и ИИО (300 keV, 50 ns, 1.0 J/cm²) (*2*), после имплантации, ИИО (300 keV, 50 ns, 1.0 J/cm²) и дополнительного термического отжига (950°C, 10 min) (*3*). Кривые *2* и *3* смещены вертикально для ясности.

После ионной имплантации наблюдается широкая полоса поглощения, максимум которой расположен вблизи частоты $\sim 720 \,\mathrm{cm}^{-1}$, смещенной в длинноволновую

область относительно максимума для монокристаллического SiC (рис. 3, кривая 1). Термический отжиг этих образцов при температуре 1050°С в течение 15 min не приводит к заметному изменению спектров. В то же время ИИО имплантированного слоя приводит к сужению полосы поглощения и к смещению ее максимума к частоте $\sim 770 \,\mathrm{cm}^{-1}$ (рис. 3, кривая 2). Данное обстоятельство свидетельствует о кристаллизации имплантированной структуры. Для устранения остаточных дефектов и механических напряжений, образующихся в результате кристаллизации из расплава во время ИИО, использовался дополнительный термический отжиг при температуре 950°С в течение 10 min (рис. 3, кривая 3). Видно, что происходит дальнейшее сужение полосы поглощения и сдвиг максимума к величине $\sim 790 \, {\rm cm}^{-1}$, близкой к значению поперечной оптической моды β-SiC $(\omega_{TO} = 794 \,\mathrm{cm}^{-1})$. Таким образом, для формирования фазы β-SiC наилучшие результаты достигаются при сочетании ИИО с последующим непродолжительным термическим отжигом.

Заключение

Воздействие мощными наносекундными импульсными ионными пучками на имплантированный большими дозами углерода кремний приводит к формированию крупнозернистого поликристаллического слоя β -SiC с размером зерна около 100 nm. При повышенной плотности энергии импульсов наряду с образованием поликристаллической фазы β -SiC образуются зерна графита с размерами до 100 nm. Основным механизмом образования слоев β -SiC является жидкофазная неориентированная кристаллизация из переохлажденного относительно точки плавления β -SiC расплава. Характерной особенностью этого процесса является образование дендритной морфологии поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 00-15-96615, 01-02-16649).

Список литературы

- [1] Иванов П.А., Челноков В.Е. // ФТП. 1995. Т. 29. С. 1921– 1943.
- [2] Harris C.I., Savage S., Konstantinov A. et al. // Appl. Surf. Sci. 2001. Vol. 184. P. 393–398.
- [3] Баранова Е.К., Демаков К.Д., Старинин К.В. и др. // ДАН СССР. 1971. Т. 200. С. 869–870.
- [4] Герасименко Н.Н., Кузнецов О.Н., Лежейко Л.В. и др. // Микроэлектроника. 1974. Т. 3. С. 467–468.
- [5] Lindner J.K.N. // Nucl. Instr. and Meth. B. 2001. Vol. 178.
 P. 44–54 и ссылки в ней.
- [6] Liu Z.Q., Liu J.F., Feng J.Y. et al. // Mater. Lett. 2001. Vol. 50. P. 275–278.
- [7] Kantor Z., Foqarassy E., Grob A. et al. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. P. 969–971.

- [8] Durupt P, Barbier D, Laugier A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Energy Beam-Solid Interaction and Transient Thermal Processing / Ed. J.C.C. Fan, N.M. Johnson. North-Holland, 1984. Vol. 23. P. 747–752.
- [9] Hodgson R., Baglin J.E.E., Pal R. et al. // Appl. Phys. Lett. 1980. Vol. 37. P. 187–189.
- [10] Chen L.J., Hung L.S., Mayer J.W. et al. // Appl. Phys. Lett. 1982. Vol. 40. P. 595–597.
- [11] Bayazitov R., Batalov R.I. // J. Phys. 2001. Vol. 13. P. L113–L118.
- [12] Bayazitov R., Zakirzyanova L., Khaibullin I. et al. // Vacuum. 1992. Vol. 43. P. 619–622.
- [13] Isakov I., Kolodii V., Opekunov M. et al. // Vacuum. 1990.
 Vol. 42. P. 159–162.
- [14] Piekoszewski J., Werner Z., Szymczyk W. // Vacuum. 2001. Vol. 63. P. 475–481.
- [15] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. New York: Pergamon Press, 1985. (http://www.srim.org).