УДК 537.311:322 МРНТИ 29.19.22:47.09.48

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ТОЛСТОЙ ПЛЕНКИ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

К.Х. НУСУПОВ, Н.Б. БЕЙСЕНХАНОВ, Д.И. БАКРАНОВА, С. КЕЙНБАЙ, А.А. СУЛТАН

Казахстанско-Британский технический университет

Аннотация: В работе методом магнетронного распыления при одновременном распылении мишени кремния и мишени графита в высокочастотном режиме 13,56 МГ и осуществлен синтез толстых пленок карбида кремния на поверхности с-Si. Параметры магнетронного распыления были следующие: мощность магнетрона – 150 Вт, расход газа аргона 2.4 л/ч, давление в камере 0.4 Па, температура кремниевой подложки – 100°С, длительность осаждения 3 часа. Впервые показано доминирование укороченных Si-C-связей в аморфной пленке карбида кремния сразу после осаждения, приведшее к смещению максимума ИК-спектра в область выше 800 см^{-1} – вплоть до 870 см^{-1} . Результаты трактуются интенсивным зародышеобразованием в процессе осаждения. Показано, что после осаждения пленки почти половина (49,2%) Si-C-связей находится в составе очень мелких зародышей нанокристаллов с размерами менее 3 нм. Быстрый отжиг в течение 5 минут осуществлен при температуре 970°С, которая достигалась в течение 10 s. Наблюдалось смещение максимума пика SiC из коротковолновой область (820 см⁻¹) ИК-спектра после быстрого отжига пленки. Выявлено, что кристаллизация толстой пленки карбида кремния происходит не за счет кристаллизации аморфной фазы, а за счет увеличения размеров и упорядочения структуры мелких зародышей SiC и их трансформации в нанокристаллы SiC.

Ключевые слова: карбид кремния, структура, кристаллизация, синтез, магнетронное распыление

IR SPECTROSCOPY OF A THICK SILICON CARBIDE FILM OBTAINED BY THE MAGNETRON SPUTTERING

Abstract: In this work, a thick silicon carbide films were synthesized on the c-Si surface by simultaneous magnetron sputtering of a silicon target and a graphite target in the high-frequency mode of 13.56 MHz. The magnetron sputtering parameters were as follows: magnetron power - 150 W, argon gas flow rate 2.4 l/h, chamber pressure 0.4 Pa, silicon substrate temperature - 100°C, deposition time 3 hours. The domination of shortened Si–C-bonds in an amorphous silicon carbide film immediately after deposition was shown for the first time, which led to a shift in the maximum of the IR spectrum to a region above 800 cm⁻¹ – up to 870 cm⁻¹. The results are interpreted by intensive nucleation during the deposition process. It was shown that after film deposition, almost half (49.2%) of Si-C bonds are contained in very small nuclei of nanocrystals with sizes less than 3 nm. Rapid annealing for 5 minutes was carried out at a temperature of 970°C, which was reached within 10 s. A shift of the maximum of the SiC peak of the IR spectrum from the short-wavelength region (870 cm⁻¹) to the long-wavelength region (820 cm⁻¹) of the IR spectrum was observed after rapid annealing of the film. It was revealed that the crystallization of a thick film of silicon carbide does not occur due to crystallization of the size and ordering of the structure of small SiC nuclei and their transformation into SiC nanocrystals.

Keywords: silicon carbide, structure, crystallization, synthesis, magnetron sputtering

МАГНЕТРОНДЫҚ ЫДЫРАТУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН КРЕМНИЙ КАРБИДІ ҚАЛЫҢ ҚАБЫРШАҚТАРЫНЫҢ ИҚ-СПЕКТРОСКОПИЯСЫ

Аңдатпа: Бұл жұмыста 13,56 МГц жоғары жиілікті режимде кремнийлі нысанды және графитті нысанды бір уақытта магнетронды ыдыратумен с-Si бетіне қалың кремний карбидті қабыршақтарының синтездеуі жүргізілді. Магнетронның ыдыратуының параметрлері келесідей болды: магнетронның қуаты – 150 Вт, аргон газының шығыны 2,4 л/сағ, камералық қысымы -0,4 Па, кремний субстраттың температурасы - 100°С, тұндыру уақыты 3 сағат. Тұндырудан кейін бірден аморфты кремний карбиді қабыршағында қысқартылған Si-C байланыстарының сан жағынан басымдығы алғаш рет көрсетілді, бұл ИҚ спектрінің максимумының 800 см⁻¹ – ден жоғары 870 см⁻¹ - ге дейінгі аймаққа ауысуына әкелді. Нәтижелер тұндыру процесінде нанокристалды ядролардың қарқынды қалыптасуымен түсіндіріледі. Қабыршақтың орналастырғаннан кейін бірден Si-C байланыстарының жартысына жуығы (49,2%) мөлшері 3 нм-ден аз нанокристалдардың өте кішкентай ядроларында болатындығы көрсетілген. 5 минут ішінде жылдам күйдіру 970°С температурада жүзеге асырылды, оған 10 секунд ішінде қол жеткізілді. Қабыршақты жылдам күйдіргеннен кейін SiC шыңының максимумының HK спектрінің қысқа толқын аймағынан (870 см $^{-1}$) ұзын толқын аймағына (820 см⁻¹) жылжу байқалды. Кремний карбидінің қалың қабыршақтарының кристалдануы аморфты фазаның кристалдануынан емес, кішкентай SiC ядроларының мөлшерінің жоғарылауымен, құрылымдарының ретке келтіруімен және SiC нанокристалдарына айналуымен жүретіні анықталды.

Түйінді сөздер: кремний карбиді, құрылым, кристалдану, синтездеу, магнетрондық ыдырату

Введение

Карбид кремния (SiC) является очень перспективным материалом, который по характеристикам уступает только алмазу при применении в мощных микроэлектронных устройствах. Ценные физико-химические свойства карбида кремния, такие как широкая запрещенная зона (Е = 2,3-3,5 эВ), высокие температура плавления (2830°С), химическая стойкость, теплопроводность, подвижность носителей заряда и твердость (33400 Мн/ м²) способствовали расширению перспектив его применения в высокотемпературной электронике, радиационно-стойкой электронике, высокочастотной электронике, оптоэлектронике [1,2]. Карбид кремния также широко применяется в качестве жаростойких материалов при изготовлении нарезных дисков и буров. Важными преимуществами электронных приборов на основе SiC являются высокое быстродействие И возможность работы при температурах до 600°С [3,4]. Однако, традиционные методы производства не могут удовлетворить потребности в крупных размерах, высокой чистоте, хорошем кристаллическом качестве и легкости дальнейшей обработки для новых применений.

кремния и монокристаллического кремния составляет ~19%, а разница в их термических коэффициентах расширения ~8%. Это создает существенные трудности при выращивании эпитаксиальных слоев SiC на подложке Si [5]. Применение метода ионной имплантации (⁺C¹² в Si) позволяет получить аморфные пленки SiC с последующей их трансформацией в нанокристаллические структуры в процессе отжига (900-1300°С) [6]. Более качественные кристаллические структуры могут быть получены при имплантации В разогретые подложки. При высоких температурах (1250-1330°С) были также достигнуты успехи по синтезу тонких эпитаксиальных пленок SiC на Si методом замещения атомов [7,8]. Метод магнетронного распыления находит широкое применение благодаря относительно большим скоростям роста, хорошей адгезии пленок SiC и достаточно низкой стоимости технологического процесса [9]. Например, в [10] предложен метод осаждения аморфного a-Si_{1,x}C_x с помощью радиочастотного магнетронного со-распыления двух или нескольких мишеней.

Различие в параметрах решеток карбида

В данной работе методом инфракрасной спектроскопии анализируются особенности структуры аморфных И состава И нанокристаллических толстых пленок карбида кремния кремнии, синтезированных на магнетронного методом распыления И подвергнутых быстрому отжигу.

Экспериментальная часть

Синтез толстой аморфной пленки SiC на монокристаллической подложке Si осуществлен при одновременном распылении мишеней кремния и графита в высокочастотном режиме 13,56 МГц. Параметры магнетронного распыления были следующие: мощность магнетрона – 150 Вт, расход газа аргона 2.4 л/ч, давление в камере 0.4 Па, температура подложки – 100°С, длительность осаждения 3 часа. Быстрый отжиг в течение 5 минут осуществлен при температуре 970°С, которая достигалась в течение 10 s.

В качестве подложек использованы пластины монокристаллического кремния ориентации (100), размерами 7×7×0.3 мм и удельным сопротивлением 4-5 Ом см [6,11].

Состав и структура пленок исследовались с использованием ИК-спектрометра Nicolet iS-50 (ThermoScientific, USA). Программное обеспечение к Nicolet iS-50 позволяет использовать программы по разложению спектров на компоненты.

Результаты и обсуждение

Анализ ИК-спектра пленки SiC_x показывает наличие интенсивного SiC-пика в области 416 - 1250 см⁻¹ (рис. 1), имеющего максимум в области ~870 см⁻¹ и амплитуду 0,473 отн. ед. Полуширина пика составила 320 см^{-1,} что указывает на аморфную природу пленки SiC [4-6, 11]. В спектре также наблюдается пик естественного окисла SiO₂ с максимумом при 110 см⁻¹ и амплитудой 0,047.

Особенностью SiC-пика (рис. 1) является расположение максимума в области 870 см⁻¹, т.е. выше значения 795,9 см⁻¹, характерного для тетраэдрически ориентированных Si-C-связей. Это предполагает превалирование

укороченных SiC-связей в прочных и плотных нанокластерах, а также на поверхности мелких зародышей нанокристаллов, поглощающих в области выше 800 см⁻¹ [11].

Выполнено разложение пика SiC на компоненты (рис. 1), определены их площадь и положение в спектре. Наблюдаются интенсивные пики с максимумами при 750,2 см⁻¹, 814,4 см⁻¹, 879,1 см⁻¹, 962,7 см⁻¹.

Компонента с максимумом при 750,2 см⁻¹ (рис. 1) была отнесена к слабым удлиненным Si-C-связям аморфного карбида кремния. Действительно, при исследовании аморфных ионно-синтезированных слоев карбида кремния [4,6,11], положение максимума SiC-пика находилось в пределах 700-760 см⁻¹. После отжига при температуре 900°С пик смещался до ~795-800 см⁻¹, увеличивал свою амплитуду и сужался, указывая на преобладание Si-C-связей тетраэдрической ориентации поликристаллической фазы SiC. Наблюдались включения мелкокристаллической, крупнокристаллической и аморфной фазы SiC после отжига [12].

Компоненты с максимум при 814.4 и 879.1 см⁻¹ (рис. 1) были отнесены к поглощению укороченных Si-C-связей, превалирующих на поверхности мелких зародышей нанокристаллов. Действительно, Mutschke и др. [13], анализируя работы по изучению эмиссии малых частиц SiC в космических объектах, отмечают, что широкий пик в области 11,3 µm (~885 см⁻¹) был интерпретирован различными авторами как эмиссия малых частиц SiC между частотами поперечных (~795 см⁻¹) и продольных (~960 см⁻¹) оптических фононов. В связи с этим, компоненты с максимумами при 814,3 см⁻¹ и 879,1 см⁻¹ могут указывать на присутствие групп мелких зародышей нанокристаллов SiC (таблица) с размерами менее 3 нм, а компонента с максимумом при 962,7 см-1 на присутствие ансамблей дилатационных диполей – устойчивых комплексов, состоящих из центров дилатации - атома углерода в межузельной позиции и кремниевой вакансии: (C-V_{si}) [7,8].



Рис. 1 – Разложение ИК-спектра поглощения пленки SiC_x, осажденной на поверхности пластины Si магнетронным распылением в высокочастотном режиме (13,56 МГц, 150 Вт, 3 часа, Ar – 2,4 л/ч, 0,4 Па)

Исходя из вышеизложенного, почти половина (49,2%, таблица) Si-C-связей находятся в составе очень мелких зародышей нанокристаллов [11]. При этом мелкие зародыши нанокристаллов имеют размеры меньше 3 нм и структура их недостаточно сформирована для кристаллической структуры [11], которая могла бы давать, например, рентгеновские отражения SiC сразу после осаждения пленки. Это можно отнести к необычному результату, так как пленка была подвергнута не отжигу. Формирование мелких зародышей нанокристаллов может быть трактовано воздействием высокочастотного поля, способствующего упорядочению структуры пленки в процессе ее «утрамбовки».

Как сказано выше, на рисунке 1 имеется компонента с максимумом при 1106,69 см⁻¹, отражающая присутствие междоузельного кислорода в исследуемом образце [14].

В [14] было показано, что основная полоса поглощения окисла является, в основном, суммой четырех профилей, обусловленных поперечными (ТО) валентными колебаниями мостикового кислорода, входящего в состав таких молекулярных комплексов, как SiOSi, (995 cm⁻¹), SiO₂Si₂ (1033 cm⁻¹), SiO₃Si (1067 см⁻¹), SiO₄ (1100 см⁻¹). Полосы, связанные с продольными валентными колебаниями связи Si-O также обусловлены движениями атомов мостикового кислорода, входящего в состав комплексов SiOSi, (1145 см⁻¹) и Si-O₂Si₂ (1205 см⁻¹). На рисунке 1 положение максимума при 1106,69 см⁻¹ свидетельствует о превалировании в слое окисла комплексов SiO₄ (1100 см⁻¹). Также предполагается присутствие молекулярных комплексов SiO₂Si (1067 см⁻¹), обусловивших появление компоненты с максимумами при 1056,99 см⁻¹.

	_	Расположение максимума компоненты SiC-пика					
T, °C	Параметр	SiC-кластеры и дилатационные диполи (900-965 см ⁻¹)	SiC-кристаллы (795-800 см ⁻¹), нанокристаллы и их зародыши (~800-900 см ⁻¹)			SiC-аморфный (~700-794 см ⁻¹)	ΣS
	<i>w</i> ,см ⁻¹	962,69		879,12	814,38	750,23	
0°C	<i>S</i> , o.e.	34,98		41,52	22,62	31,09	130,2
10	<i>S</i> , %	26,9		31,8	17,4	23,9	100,0
	ΣS	34,98=26,9%	64,14=49,2%			31,09=23,9%	100%
0							
, 5 min	<i>w</i> ,см ⁻¹	962,00		879,00	814,00	750,00	
	<i>S</i> , o.e.	42,77		46,17	40,36	37,58	166,9
970°C	<i>S</i> , %	25,6		27,7	24,2	22,5	100,0
	ΣS	42,77=25,6%	86,53=51,9%			37,58=22,5%	100%

Таблица – Площади S компонент SiC-пика при волновых числах w для ИК-спектров, подвергнутых разложению, от пленок SiC на с-Si, осажденных в течение 3 часов

Проведен быстрый отжиг толстых пленок в вакууме при температуре 970°С в течение 5 минут. Подъем температуры осуществлен в течение 10 секунд. Быстрый отжиг привел к увеличению амплитуды SiC-пика от 0,473 до 0,732 отн. ед., уменьшению полуширины от 320 до 247 см⁻¹ и смещению максимума пика от 870 до 820 см⁻¹ (рис. 2).

Для кристаллической структуры карбида кремния (3С-SiC) характерна тетраэдрическая Si-C-связь, поглощающая при 795,9 см⁻¹. Уменьшение полуширины и сдвиг максимума SiC-пика в направлении к 795,9 см⁻¹ после отжига свидетельствуют об упорядочении структуры пленки и формировании нанокристаллов SiC [6,11]. Однако в данном случае положение максимума SiC-пика (820 см⁻¹) указывает на превалирование мелких нанокристаллов SiC, поглощающих при повышенных волновых числах. Величина полуширины SiC-пика (247 см⁻¹), существенно превосходящая величины 70-130 см⁻¹, характерные для SiC-пика от нанокристаллических пленок [11], свидетельствует о присутствии аморфной кластеров. составляющей И Увеличение должно увеличить температуры отжига

размеры мелких нанокристаллов и вызвать смещение положения максимума ИК-спектра вплоть до 795,9 см⁻¹.

Для сравнения с вышеизложенными результатами по формированию Si-C-связей было проведено разложение на компоненты пика SiC образца после быстрого отжига при температуре 970°C в течение 5 минут (рис. 2). При этом положение компонент при разложении было зафиксировано в соответствии с их положением в ИК-спектре сразу после осаждения (рис.1). Пик SiC в ИК-спектре разложен на компоненты с максимумами при 750,00 см⁻¹, 814,00 см⁻¹, 879,00 см⁻¹, 962,00 см⁻¹. Определены площади компонентов спектра, количество которых также не менялось.

Интегральное поглощение пика SiC (см. таблицу) после отжига превосходит по площади на 28% величину пика SiC до отжига (166,7/130,2=1,282). Это свидетельствует о росте количества оптически активных Si-C-связей вследствие распада оптически неактивных углеродных и углеродно-кремниевых кластеров в процессе быстрого отжига. При этом произошло увеличение количества оптически активных Si-C-связей как в аморф-

ной, так и в кристаллической фазе и в составе кластеров и диполей (таблица). Более интенсивное формирование кристаллической фазы, поглощающей вблизи 800 см⁻¹, привело к таким факторам, как рост амплитуды пика, сдвиг его максимума и уменьшение полуширины, свидетельствуя об упорядочении структуры пленки и интенсивном формировании Si-C-связей тетраэдрической ориентации [6,8,11,15]. Согласно данным, приведенным в [13], теоретические величины пиков инфракрасного поглощения для кубической, гексагональной и ромбической модификаций следующие: 795,9 см⁻¹ для β-SiC (3C-SiC),799,5 см⁻¹ для 2H-SiC, 797,6 см⁻¹ для 4H-SiC, 797,0 см⁻¹ для 6H-SiC, 797,5 см⁻¹ для 15R-SiC.



Рис. 2 – Разложение ИК-спектра поглощения пленки SiC_x, осажденной на поверхности пластины с-Si магнетронным распылением (150 Bm, 10800 с, Ar– 2,4 л/ч, 0,4 Па) после быстрого отжига (970°С, 5 минут, вакуум)

Как весьма интересный факт можно рассматривать слабое уменьшение доли аморфной составляющей, к которой отнесена компонента с максимумом при 750 см⁻¹ от 23,9% до 22,5%. Из этого следует, что формирование кристаллической фазы происходит не за счет аморфной фазы и это нетрадиционно. Доля кластеров SiC и диполей также уменьшилась незначительно - от 26,9% до 25,6%. Как ясно видно из таблицы, увеличение доли (от 17,4% до 24,2%) нанокристаллов SiC, поглощающих вблизи 814 $\pm\Delta\omega$ см⁻¹, произошло за счет уменьшения доли (от 31,8% до 27,7%) мелких зародышей SiC, поглощающих в области $879 \pm \Delta \omega$ см⁻¹.

Таким образом выявлено, что кристаллизация толстой пленки карбида

кремния происходит не за счет кристаллизации аморфной фазы, а за счет увеличения размеров и упорядочения структуры мелких зародышей SiC с их трансформацией в нанокристаллы SiC.

Выводы

Методом магнетронного распыления при одновременном распылении мишени кремния и мишени графита в высокочастотном режиме 13,56 МГцосуществлен синтез толстых пленок карбида кремния на поверхности с-Si. Впервые показано превалирование укороченных Si-C-связей в аморфной пленке карбида кремния сразу после осаждения, приведшее к смещению максимума ИК-спектра в область выше 800 см⁻¹ – вплоть до 870 см⁻¹. Результаты трактуются интенсивным зародышеобразованием в процессе осаждения. Наблюдалось нестандартное смещение максимума SiCпика ИК-спектра из коротковолновой области (870 см⁻¹) в длинноволновую область (820 см⁻¹) спектра после быстрого отжига при температуре 970°С в течение 5 минут. Выявлено, что кристаллизация толстой пленки карбида кремния происходит за счет увеличения размеров и упорядочения структуры мелких зародышей SiC с их трансформацией в нанокристаллы SiC.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Liao F., Girshick S.L., Mook W.M., Gerberich, W.W., Zachariah, M.R. Superhard nanocrystalline silicon carbide films // Appl. Phys. Lett. 2005. 86. P. 171913 171915.
- Афанасьев А.В., Ильин В.А., Корляков А.В., Лебедев А.О., Лучинин В.В., Таиров Ю.М. Карбид кремния. Вклад СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Признание и перспективы // В кн. Физика и технология микро- и наносистем. – 2011. – С. 50-86 /под ред. В.В. Лучинина и В.В. Малиновского – Санкт-Петербург: Изд. Русская коллекция. – 2011. – 239 с.
- 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.L. Study on SiC layers synthesized with carbon ion beam at low substrate temperature // Diamond and related materials. 2000. 9. P. 1795 1798.
- Chen D., Wong S.P., Yang Sh., Mo D. Composition, structure and optical properties of SiC buried layer formed by high dose carbon implantation into Si using metal vapor vacuum arc ion source // Thin Solid Films. - 2003. - 426. - P. 1 - 7.
- Calcagno L., Musumeci P., Roccaforte F., Bongiorno C., Foti G. Crystallization mechanism of amorphous silicon carbide. // Appl. Surf. Sci. – 184. – 2001. – P. 123–127.
- Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Zharikov S.K., Beisembetov I.K., Kenzhaliev B.K., Akhmetov T.K., Seitov B.Zh. Structure and Composition of Silicon Carbide Films Synthesized by Ion Implantation. // Phys. Solid State. – 56(11). – 2014. – P. 2307–2321.
- Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A. Synthesis of epitaxial silicon carbide films through the substitution of atoms in the silicon crystal lattice: a review. // Phys. Solid State. - 56 (8). -2014. - P. 1507-1535.
- Kukushkin S.A., Nussupov K.Kh., Osipov A.V., Beisenkhanov N.B., Bakranova D.I. Structural properties and parameters of epitaxial silicon carbide films, grown by atomic substitution on the high-resistance (111) oriented silicon. // Superlattices and Microstructures. – 111. – 2017. – P. 899-911.
- Перекрестов В.И., Корнющенко А.С., Загайко И.В. Получение пленок карбида кремния методом магнетронного распыления составной углерод-кремниевой мишени // Журнал нанота електронної фізики. – 7 (2). – 2015. – 02016(5сс).
- 10. Joung Y.-H., Kang H.I., Kim J.H., Lee H.-S., Lee J., Choi W.S. SiC formation for a solar cell passivation layer using an RF magnetron co-sputtering system. // Nanoscale Res. Lett. 2012. 7(1):22.
- Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B. The Formation of Silicon Carbide in the SiCx Layers (x = 0.03–1.4) Formed by Multiple Implantation of C Ions in Si. In book: Silicon carbide Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. 2011. Ed. Moumita Mukherjee. InTech. Chapter 4. P. 69 114.
- Chen D., Cheung W.Y., Wong S.P. Ion beam induced crystallization effect and groth kinetics of buried SiC layers formed by carbon implantation into silicon // Nuclear Instruments and Methods in Phys.Res. B. - 148. - 1999. - P. 589-593.
- 13. Mutschke H., Andersen A.C., Clément D., Henning T. Peiter. Infrared properties of SiC particles // Astron. Astrophys. – 1999. – V. 345. –P. 187–202.

ВЕСТНИК КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА, №4 (51), 2019

- 14. Лисовский И.П., Индутный И.З., Гненный Б.Н., Литвин П.М., Мазунов Д.О., Оберемок А.С., Сопинский Н.В., Шепелявый П.Е. Фазово-структурные превращения в пленках SiOx в процессе вакуумных термообработок // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып.1. – С. 98-103.
- Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Dmitrieva E.A. Structure properties of carbon implanted silicon layers // J. of Materials Science: Materials in Electronics. 2008. 19. P. 254–262.