

13,03

## Структура и состав пленок карбида кремния, синтезированных методом ионной имплантации

© К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков, И.К. Бейсембетов, Б.К. Кенжалиев,  
Т.К. Ахметов, Б.Ж. Сейтов

Казахстанско-Британский технический университет,  
Алматы, Казахстан

E-mail: n.beisenkhanov@kbtu.kz

(Поступила в Редакцию 5 марта 2014 г.  
В окончательной редакции 10 июня 2014 г.)

Посредством математического разложения ИК-спектра поглощения, полученного от слоя Si после имплантации ионов  $C^+$  с энергией 10 или 40 keV или от однородной пленки  $SiC_{0.7}$ , показано, что доли слабых удлиненных Si–C-связей аморфной фазы, сильных укороченных Si–C-связей на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) после высокотемпературного отжига (1250–1400°C) слоев составляют 29/29/42, 22/7/71 и 21/31/48%, соответственно. Методом рентгеновской рефлектометрии и моделированием с помощью программы Release в пленке идентифицирована система слоев  $SiC_{2.0}$ ,  $SiO_2$ ,  $SiC_{0.8}$ ,  $SiC_{0.6}$  на подложке Si. Данные рефлектометрии о флуктуации интенсивности отражений в области главного максимума объясняются вариацией плотности по глубине слоя с гауссовым распределением атомов углерода от  $2.55 \text{ g/cm}^3$  (слой  $SiC_{0.25}$ ) и  $2.90 \text{ g/cm}^3$  ( $SiC_{0.65}$ ) до  $3.29 \text{ g/cm}^3$  ( $SiC_{1.36}$ ).

Работа поддержана комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан: „Исследование наноструктурированных слоев карбида кремния, синтезированных методами ионной имплантации и ионно-лучевого распыления“ (ГР 0217/ГФ, 2012–201 гг., приоритет „Интеллектуальный потенциал страны“, подприоритет „Фундаментальные исследования в области естественных наук“).

### 1. Введение

Ценные физико-химические свойства карбида кремния (широкая запрещенная зона  $E_g = 2.3\text{--}3.5 \text{ eV}$ , высокая твердость и химическая стойкость, высокая подвижность носителей заряда и возможность получения материала с электронной и дырочной проводимостью) обусловили его широкое применение в оптоэлектронике, высокочастотной, высокотемпературной, радиационно стойкой электронике и т.д. [1–3]. Электронные приборы на основе SiC могут работать при температурах до 600°C, обладают высоким быстродействием и радиационной стойкостью [4,5]. Синтез слоев SiC в кремнии методом ионной имплантации позволяет получить пленки заданной толщины и состава [6–11].

Карбид кремния демонстрирует голубое свечение при низких температурах [12]. Непрямозонный характер SiC затрудняет его применение в светоизлучающих устройствах. В связи с повышением интереса к материалам на базе кремния, излучающим в голубом диапазоне, синтез нанокристаллов SiC, встроенных методом ионной имплантации в пленки  $SiO_2$ , приобрел важное значение [12–14]. Двойная имплантация ионов  $Si^+$  и  $C^+$  в матрицу  $SiO_2$  приводит к изменению свойств нанокристаллов кремния и формированию системы, содержащей нановключения углерода, кремния и карбида кремния, которые за счет квантово-размерного эффекта обеспечивают люминесценцию практически во всей видимой области спектра [12,13,15–17]. Например,

авторы [13] имплантацией в пленку  $SiO_2$  ионов  $Si^+$  и  $C^+$  с энергией  $E = 100 \text{ keV}$  и дозой  $D = 7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  обеспечили концентрацию избыточного Si и C в максимуме распределения ионов 10 at.%. Наблюдалась белая фотолюминесценция, характеризующаяся полосами при  $\sim 400$ ,  $\sim 500$  и  $\sim 625 \text{ nm}$ , которые приписаны нановключениям фаз SiC, C, нанокластеров (ncl) и мелких нанокристаллов (nc) Si соответственно. Это направление перспективно при создании светодиодов, лазеров, планарно-оптических усилителей и др.

Высокие темпы роста КПД связаны с переходом к кремниевым фотоэлектрическим преобразователям третьего поколения, представляющим собой многослойные, многобарьерные структуры, в которых присутствуют материалы с различной шириной запрещенной зоны  $E_g$ , благодаря чему удается уменьшить потери в кристалле, связанные с невозможностью поглощения фотонов с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны кристалла, и термализацией кристаллической решетки при поглощении фотонов с энергией, большей  $E_g$ , и превысить теоретический предел фотовольтаического преобразования энергии для монокристаллического кремния в 27% [18,19]. Уменьшить термализацию можно путем использования в многослойных структурах более широкозонного, чем кремний, материала. Таким материалом может быть слой широкозонного карбида кремния или слой с нанокристаллами кремния, в которых  $E_g$  определяется квантово-размерными эффектами и может быть заметно больше, чем  $E_g$  объемного монокристал-

лического Si. Применение этих материалов позволяет расширить область спектральной чувствительности кремниевого фотоэлектрического преобразователя в более коротковолновую часть спектра солнечного излучения [19].

Микрокристаллические сплавы  $\mu\text{c-SiC:H}$  являются перспективными материалами для использования в качестве прозрачных проводящих слоев для окон в тонкопленочных солнечных элементах. Материал  $n$ -типа обладает высокой проводимостью и широкой оптической запрещенной зоной при использовании  $\mu\text{c-SiC:H}$  в качестве слоя окна с  $n$ -стороны микрокристаллических кремниевых ( $\mu\text{c-SiC:H}$ ) солнечных элементов [20,21]. В [22] сообщается об изготовлении тонкопленочных солнечных элементов  $n-i-p$ -типа на основе аморфного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ) с использованием пленок легированного фосфором  $\mu\text{c-3C-SiC:H}$  как оконного слоя. Элемент имел следующую конфигурацию: TCO (прозрачный проводящий оксид)/ $\text{TiO}_2/\mu\text{c-3C-SiC:H}$   $n$ -типа/внутренний  $a\text{-Si:H}/\mu\text{c-SiC}_x$   $p$ -типа ( $a\text{-SiC}_x\text{:H}$ , содержащий фазу  $\mu\text{c-Si:H}$ )/Al. Характеристики элемента: КПД 4.5% и напряжение холостого хода  $V_{\text{oc}} = 0.953$  V. Также был получен солнечный элемент с нелегированной пленкой  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  в качестве буферного слоя, чтобы улучшить  $n/i$ -переходный слой. Напряжение  $V_{\text{oc}}$  составило 0.966 V.

Аморфный карбид кремния также является перспективным материалом для применения в солнечной энергетике. Например, легированный бором неоднородный оконный слой  $p$ -типа  $a\text{-SiC}/nc\text{-Si}$  [23] имеет большие потенциальные возможности для улучшения эффективности солнечных элементов за счет широкой оптической запрещенной зоны, высокой подвижности носителей и эффективности примеси. Методом радиочастотного плазмостимулированного химического осаждения (RF-PECVD) при  $150^\circ\text{C}$  был получен тонкий ( $< 30$  nm) высококачественный гибридный оконный слой  $p$ -типа  $a\text{-SiC}/nc\text{-Si}$  с контролируруемыми наноразмерными кристаллами Si, встроенными в аморфную матрицу SiC, с большой шириной оптической запрещенной зоны ( $\sim 2.2$  eV). Для солнечного элемента  $n-i-p$ -типа  $a\text{-Si}$  получены высокое напряжение холостого хода ( $> 0.96$  V) и высокие значения квантовой эффективности в коротковолновой области. В [24] система эмиттера состоит из  $n$ -легированного слоя  $a\text{-SiC:H}$  ( $n$ ) с чистым гидрогенизированным внутренним слоем  $a\text{-Si:H}(i)$  или без него. Достигнутая эффективность солнечных батарей составила 18.5%.

Антиотражающие покрытия SiC могут повысить КПД солнечных батарей в 1.3 раза [25]. Осаждение просветляющих покрытий алмазоподобного углерода также позволило улучшить эффективность элементов в 1.35–1.5 раза [25] в связи с уменьшением потерь на отражение и пассивацией активных центров рекомбинации.

Таким образом, нанокристаллы SiC и Si могут быть использованы для увеличения эффективности солнечных элементов. Закономерен вопрос: какой профиль

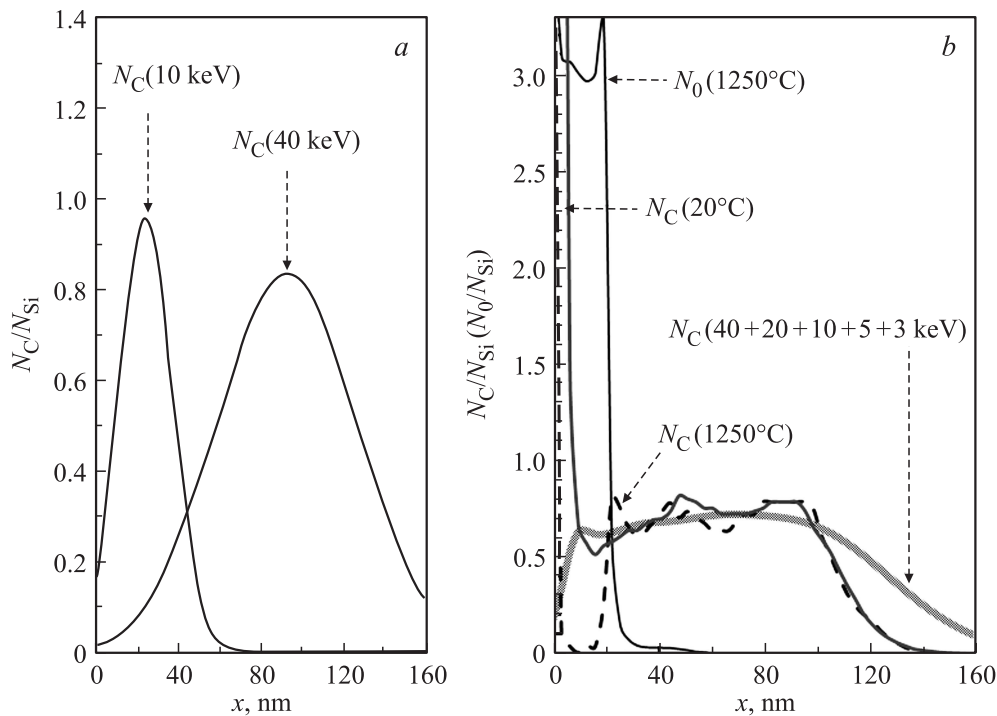
распределения внедренных атомов углерода в кремнии или  $\text{SiO}_2$  является наиболее предпочтительным при использовании ионной имплантации? Это может быть неоднородный, или гауссовый, профиль распределения внедренных атомов по глубине [6,8,9,26-38] и тогда можно ожидать изменения по глубине не только концентрации атомов C и Si, но и, как следствие, концентрации нанокристаллов и нанокластеров Si, SiC и C после отжига. Это может дать определенные преимущества при получении белой люминесценции слоев  $\text{SiO}_2$  либо гибридных оконных слоев солнечных элементов, так как ионно-имплантированный слой состоит из нанослоев, содержащих широкий спектр нанокристаллов и нанокластеров, отличающихся друг от друга как по типу, так и по размерам наночастиц. С другой стороны, может быть сконструирован слой с однородным [6,29,32,39-43], или прямоугольным, профилем распределения атомов C и Si по глубине, который получают многократной имплантацией в подложку ионов различных энергий. Подобный слой может содержать заданные типы наночастиц с определенными размерами и концентрацией и является удобным объектом для исследования и применения. При этом особое значение имеет доля нанокристаллов карбида кремния в общем объеме SiC. Прогнозирование состава имплантированного слоя возможно на основе достоверных знаний о влиянии концентрации компонентов и температуры отжига на формирование нанокристаллов и нанокластеров C, Si и SiC.

В настоящей работе посредством имплантации ионов  $^{12}\text{C}^+$  в Si осуществлен синтез однородных и неоднородных пленок SiC, различающихся формой профиля (прямоугольный, гауссов) распределения атомов углерода и глубиной залегания примеси. Исследуется влияние профиля распределения атомов C в Si на фазовый состав и степень кристалличности слоя и на формирование нанокристаллов SiC в процессе отжига. Выполнена количественная оценка соотношения объемов кристаллической и аморфной фаз карбида кремния в имплантированных слоях.

## 2. Эксперимент

Имплантация ионов углерода проведена в монокристаллические пластины Si ориентации (100) размером  $7 \times 7 \times 0.3$  mm с удельным сопротивлением  $4-5 \Omega \cdot \text{cm}$  [10,11]. Для предотвращения разогрева образца выше температуры  $25^\circ\text{C}$  плотность ионного тока ускорителя не превышала  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Осуществлен синтез неоднородных пленок SiC с гауссовым профилем распределения атомов C (энергия в процессе имплантации 10 и 40 keV) в Si и однородных пленок  $\text{SiC}_{0.7}$  (прямоугольный профиль) на кремнии путем многократной имплантации ионов  $^{12}\text{C}^+$  различных энергий (40, 20, 10, 5, 3 keV) в кремний.

Состав и структура пленок были исследованы методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-спектро-



**Рис. 1.** Расчетные имплантационные профили распределения  $^{12}\text{C}$  в Si, построенные в соответствии с [46] с использованием величин  $E$ ,  $D$ ,  $R_p(E)$  и  $\Delta R_p(E)$  согласно табл. 1. *a* — гауссовы профили  $N_C$  (10 keV) и  $N_C$  (40 keV), *b* — прямоугольный профиль  $N_C$  (40 + 20 + 10 + 5 + 3 keV),  $N_C$  (20°C),  $N_C$  (1250°C) и  $N_0$  (1250°C) — Оже-профили атомов углерода и кислорода в слое после имплантации (20°C) и отжига при  $T = 1250^\circ\text{C}$  в течение 30 min.

метра Nicolet iS-50 (Thermo Scientific, США). Программное обеспечение к Nicolet iS-50 позволяет использовать современные программы по разложению ИК-спектров на компоненты.

Микроструктура поверхности имплантированного слоя исследовалась на атомно-силовом микроскопе JSPM 5200 (JEOL, Japan) с использованием полуконтактного метода. Разрешение микроскопа по плоскости составляет 0.14 nm, вертикальное разрешение — 0.01 nm.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на микроскопе JEM-100CX (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении электронной пушки 100 kV. Для морфологических исследований применялся в основном метод светлого поля, когда структура образцов наблюдается в проходящем электронном пучке.

Определены плотность и толщина пленок методом рентгеновской рефлектометрии путем регистрации угловой зависимости коэффициента отражения с использованием двух спектральных линий  $\text{CuK}_\alpha$  (0.154 nm) и  $\text{CuK}_\beta$  (0.139 nm) на установке Complexray С6. Селекция линий  $\text{CuK}_\alpha$  и  $\text{CuK}_\beta$  из полихроматического спектра осуществлялась с помощью полупрозрачного и объемного монохроматоров из пиролитического графита с углом мозаичности  $0.5^\circ$  [44,45]. Компьютерное моделирование данных рефлектометрии позволяет определить состав, толщину и плотность пленок.

Отжиг образцов выполнен при температурах 1200, 1250, 1300 или  $1400^\circ\text{C}$  в течение 30 min в вакууме или в атмосфере Ar с незначительным содержанием  $\text{O}_2$ .

### 3. Результаты

3.1. Синтез неоднородных пленок карбида кремния SiC в кремнии методом ионной имплантации и исследование их характеристик. Проведены расчет и построение профилей распределения атомов углерода по глубине подложки Si для имплантаций с параметрами  $E = 40 \text{ keV}$ ,  $D = 3.56 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  и  $E = 10 \text{ keV}$ ,  $D = 1.56 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . На рис. 1 представлены расчетные профили  $N_C$  распределения атомов углерода по глубине кремния для указанных значений энергий и доз ионов (табл. 1), которые являются распределениями Гаусса, построенными в соответствии с выражением

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

где  $x$  — расстояние от поверхности.

Доля атомов углерода  $N_C/N_{\text{Si}}$  в пике распределения составляет величину, несколько меньшую значения, соответствующего стехиометрическому составу SiC (табл. 1), что дает возможность избежать чрезмерной графитизации слоя.

**Таблица 1.** Значения энергии  $E$ , дозы  $D$ , проективного пробега  $R_p(E)$  и среднего квадратичного отклонения  $\Delta R_p(E)$  [46] для ионов  $^{12}\text{C}^+$  в Si, использованные при конструировании гауссова ( $\text{SiC}_{0.84}$  и  $\text{SiC}_{0.95}$  в пике распределения) и прямоугольного ( $\text{SiC}_{0.7}$  в интервале  $\sim 8-100$  nm) расчетных профилей распределения

$E, \text{keV}$	$D(\text{SiC}_{0.84}),$ $10^{17} \text{cm}^{-2}$	$D(\text{SiC}_{0.95}),$ $10^{17} \text{cm}^{-2}$	$D(\text{SiC}_{0.7}),$ $10^{17} \text{cm}^{-2}$	Профиль $N_C$ (Gibbons) [46]	
				$R_p(E), \text{nm}$	$\Delta R_p(E), \text{nm}$
40	3.56	1.56	2.80	93.0	34.0
20			0.96	47.0	21.0
10			0.495	24.0	13.0
5			0.165	12.3	7.0
3			0.115	7.5	4.3

Распределение  $N_C/N_{\text{Si}}$  построено исходя из допущения, что концентрация атомов Si после имплантации существенным образом не меняется по глубине и приблизительно равна концентрации в монокристалле кремния, т.е.  $N_{\text{Si}} = 5 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ . Действительно, концентрация атомов кремния в монокристалле карбида кремния не отличается существенно от этой величины и равна  $4.83 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ . Это допущение имеет важное значение при высокодозовой имплантации ионов  $^{12}\text{C}^+$  в Si и основано на том факте, что объем алмазоподобной элементарной ячейки карбида кремния SiC приблизительно в 2 раза меньше объема элементарной ячейки Si и высокодозовая имплантация углерода не сопровождается существенными процессами набухания слоя вследствие увеличения количества атомов. Разумеется, допущение справедливо только при условии  $N_C < N_{\text{Si}}$ .

На рис. 2 приведен ИК-спектр поглощения имплантированного ионами углерода ( $10 \text{keV}$ ,  $1.56 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ) слоя кремния после отжига при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{min}$ . В спектре наблюдается интенсивный пик кристаллической фазы карбида кремния с максимумом при  $794.9 \text{cm}^{-1}$ . Выполнено математическое разложение ИК-спектра слоя карбида кремния, который представлен как сумма 14 компонент спектра. Определены положение, площадь и амплитуда каждой компоненты.

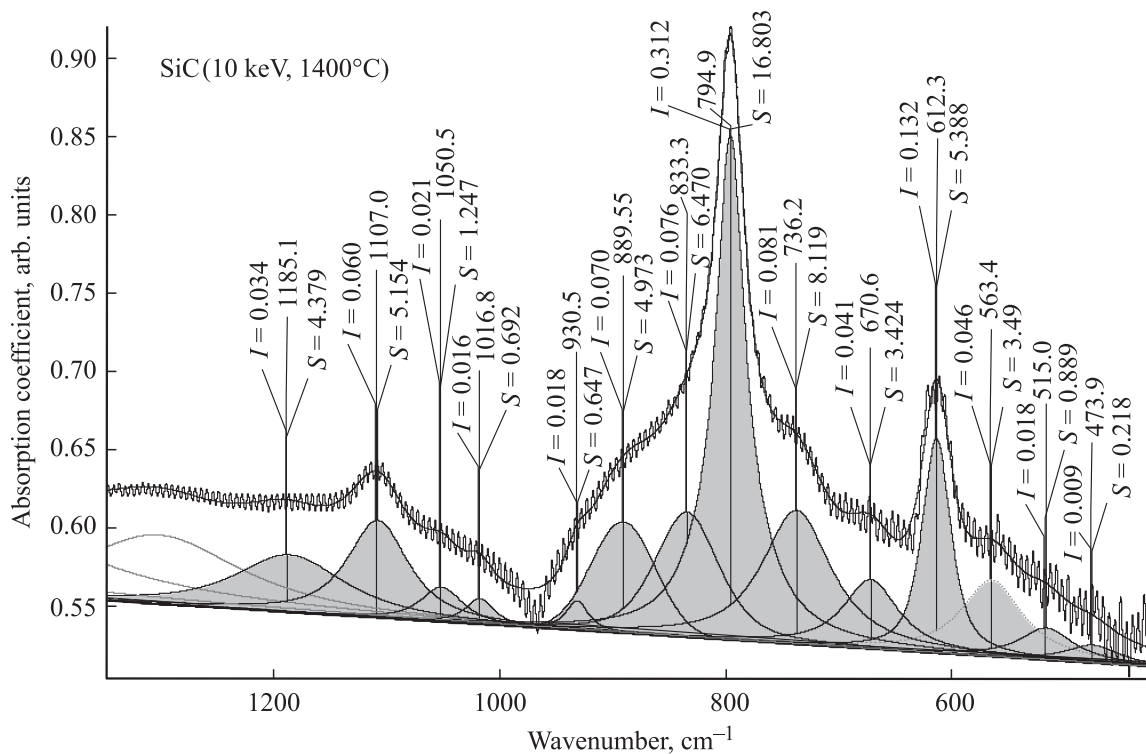
Из рис. 2 видно, что имеется компонента с положением максимума при  $1107.0 \text{cm}^{-1}$ , отражающая присутствие междоузельного кислорода в исследуемом образце [47]. В [48] было показано, что основная полоса поглощения окисла является главным образом суммой четырех профилей, обусловленных поперечными (TO) валентными колебаниями мостикового кислорода, входящего в состав таких молекулярных комплексов, как  $\text{SiOSi}_3$  (положение максимума  $995 \text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_2\text{Si}_2$  ( $1033 \text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_3\text{Si}$  ( $1067 \text{cm}^{-1}$ ),  $\text{SiO}_4$  ( $1100 \text{cm}^{-1}$ ). Полосы, связанные с продольными валентными колебаниями связи Si–O, также обусловлены движениями атомов мостикового кислорода, входящего в состав комплексов  $\text{SiOSi}_3$  ( $1145 \text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{SiO}_2\text{Si}_2$  ( $1205 \text{cm}^{-1}$ ). На рис. 2 положение максимума при  $1107.0 \text{cm}^{-1}$  свидетельствует о превалировании в слое окисла комплексов  $\text{SiO}_4$  ( $1100 \text{cm}^{-1}$ ). Также предполагается присутствие молекулярных комплексов  $\text{SiO}_3\text{Si}$  ( $1067 \text{cm}^{-1}$ ) и

$\text{SiO}_2\text{Si}_2$  ( $1033 \text{cm}^{-1}$ ), обусловивших появление компонент с близкими по положению максимумами при  $1050.5$  и  $1016.8 \text{cm}^{-1}$  (табл. 2).

Кроме того, в области между  $590$  и  $630 \text{cm}^{-1}$  наблюдается пик с площадью  $S = 5.39 \text{arb.units}$  и максимумом при значении волнового числа  $\sim 612.3 \text{cm}^{-1}$ , близким к характерной для углерода в положении замещения величине  $607 \text{cm}^{-1}$  [47]. Величина площади этого пика имеет мало различающиеся значения ( $5-7 \text{a.u.}$ ) в измеренных нами пластинах монокристаллического кремния  $c\text{-Si}$  с удельным сопротивлением  $\sim 2000 \Omega \cdot \text{cm}$  и отнесена к углероду в составе подложечного материала. Однако в работе [36] локальная мода углерода в положении замещения наблюдалась при  $607 \text{cm}^{-1}$  для образцов Si после имплантации ионов углерода с энергией  $55 \text{keV}$  и дозой  $6 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$  и отжига при невысоких температурах ( $400^\circ\text{C}$ ); от  $40$  до  $60\%$  имплантированных атомов углерода занимали положение замещения. Поэтому не исключено влияние имплантированного в приповерхностный слой углерода на величину пика SiC, хотя площадь этой компоненты нами исключена из площади SiC-пика (табл. 2).

Среди остальных компонент следует отметить компоненты при  $736.2$  и  $670.6 \text{cm}^{-1}$ , характерные для слабых удлиненных Si–C-связей аморфного карбида кремния, компоненту при  $794.9 \text{cm}^{-1}$ , характерную для тетраэдрических Si–C-связей кристаллического SiC, а также компоненты при  $833.3$  и  $889.6 \text{cm}^{-1}$ , характерные для укороченных Si–C-связей, превалирующих на поверхности нанокристаллов и в кластерах. Из отношения площади компоненты при  $794.9 \text{cm}^{-1}$  к общей площади SiC-пика  $39.78 \text{arb.units}$  можно оценить, что около  $42\%$  общего количества SiC находится в составе кристаллического карбида кремния.

Проведено большое число исследований структуры пленок карбида кремния, синтезированных методом ионной имплантации. Тем не менее в литературе приведено недостаточно данных по количественной оценке соотношения объемов кристаллической и аморфной фаз карбида кремния. В частности, авторы [31] показали, что после имплантации ионов углерода ( $E = 100 \text{keV}$ ) в приповерхностные слои  $n\text{-Si}$  ориентации (100) и отжига при температуре  $900^\circ\text{C}$  около  $40-50\%$  импланти-



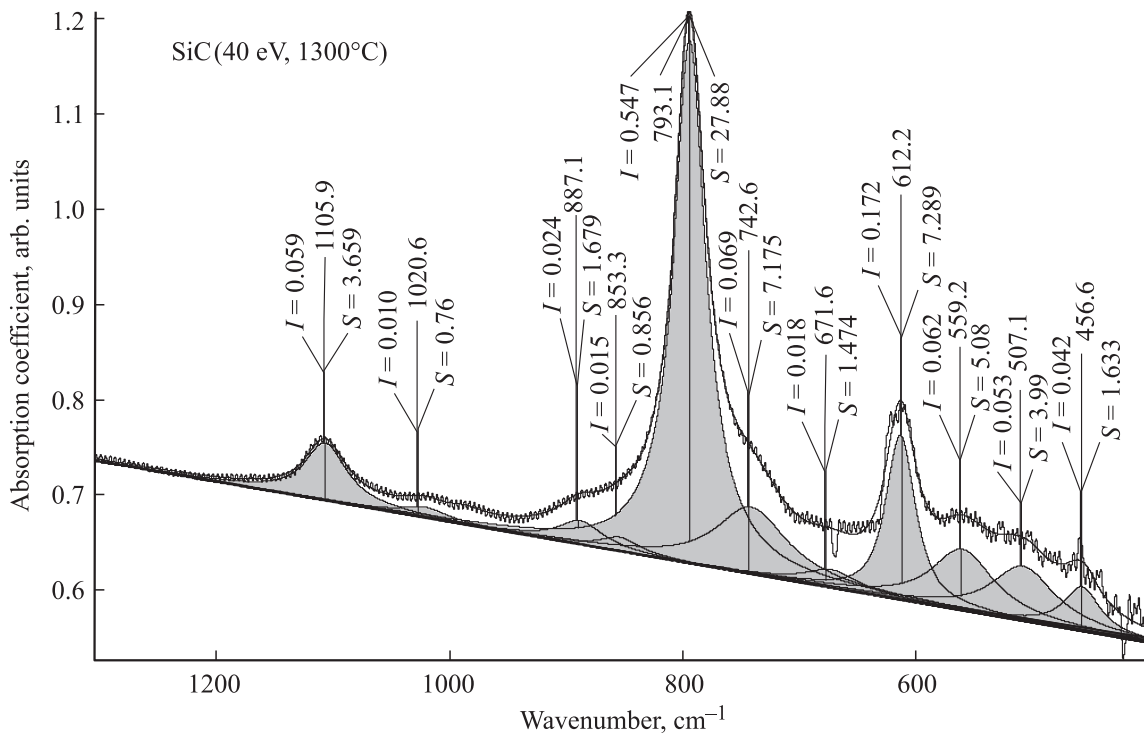
**Рис. 2.** Математическое разложение ИК-спектра поглощения имплантированного ионами углерода ( $10 \text{ keV}$ ,  $1.56 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) слоя кремния после имплантации и отжига при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{ min}$  (в поле рисунка в точках максимума пиков приведены значения амплитуды, площади и положения пиков).

рованных атомов углерода включены в состав  $\beta\text{-SiC}$  и при увеличении температуры до  $1200^\circ\text{C}$  эта величина выросла до  $70\text{--}80\%$ . В работе [49] показано, что все имплантированные атомы углерода включены в состав  $\beta\text{-SiC}$  в процессе отжига при температурах  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ , если концентрация атомов углерода не превышает стехиометрический состав  $\beta\text{-SiC}$  в максимуме распределения. В случае более высоких доз внедрения избыточные атомы углерода формируют кластеры и не встраиваются в  $\beta\text{-SiC}$  даже после отжига при  $1200^\circ\text{C}$ .

Таким образом, можно заключить, что пониженный процент ( $42\%$ ) включения углерода в кристаллическую фазу  $\text{SiC}$  может свидетельствовать о высокой концентрации углерода и прочных углеродных кластеров в слое. Это вполне вероятно, так как в случае высокодозовой имплантации ионов углерода с невысокой энергией  $10 \text{ keV}$  можно ожидать в приповерхностном слое (рис. 1) увеличения концентрации углерода до величин выше стехиометрического состава вследствие эффекта распыления поверхности и изменения сос-

**Таблица 2.** Площади  $S$  и сумма площадей  $\sum S$  пяти компонент  $\text{SiC}$ -пика и двух компонент  $\text{SiO}$ -пика при волновых числах  $w$

Вид связи	$E = 10 \text{ keV}$				$E = 40 \text{ keV}$			
	$w, \text{ cm}^{-1}$	$S, \text{ arb. units}$	$S, \%$	$\sum S, \text{ arb. units}$	$w, \text{ cm}^{-1}$	$S, \text{ arb. units}$	$S, \%$	$\sum S, \text{ arb. units}$
Si–O (TO)	1107	5.15	80.5	6.4 (100%)	1105.9	3.66	82.8	4.42 (100%)
	1050.5	1.25	19.5		1020.6	0.76	17.2	
Si–O (TO)	889.6	4.97	12.5	39.78 (100%)	887.1	1.68	4.3	39.07 (100%)
	833.3	6.47	16.3		853.3	0.86	2.2	
	794.9	16.8	42.2		793.1	27.88	71.4	
	836.5	8.12	20.4		742.6	7.18	18.4	
	670.6	3.42	8.6		671.6	1.47	3.8	
	612.3	5.39	100.0	5.39	612.2	7.29	100.0	7.29



**Рис. 3.** Математическое разложение ИК-спектра поглощения слоя кремния после имплантации ионов углерода ( $40 \text{ keV}$ ,  $3.584 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) и отжига при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{ min}$  (надписи в поле рисунка имеют тот же смысл, что на рис. 2).

тава слоя. Действительно, доли слабых удлиненных Si–C-связей аморфной фазы (компоненты при  $736.2$  и  $670.6 \text{ cm}^{-1}$ ), сильных укороченных Si–C-связей на поверхности мелких нанокристаллов (компоненты при  $833.3$  и  $889.6 \text{ cm}^{-1}$ ), тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) после высокотемпературного отжига при  $1400^\circ\text{C}$  составляют  $11.5/11.4/16.8$  или  $29/29/42\%$ , т.е. значительная часть аморфной фазы не вошла в состав нанокристаллов SiC и высока доля мелких нанокристаллов SiC с укороченными Si–C-связями на поверхности.

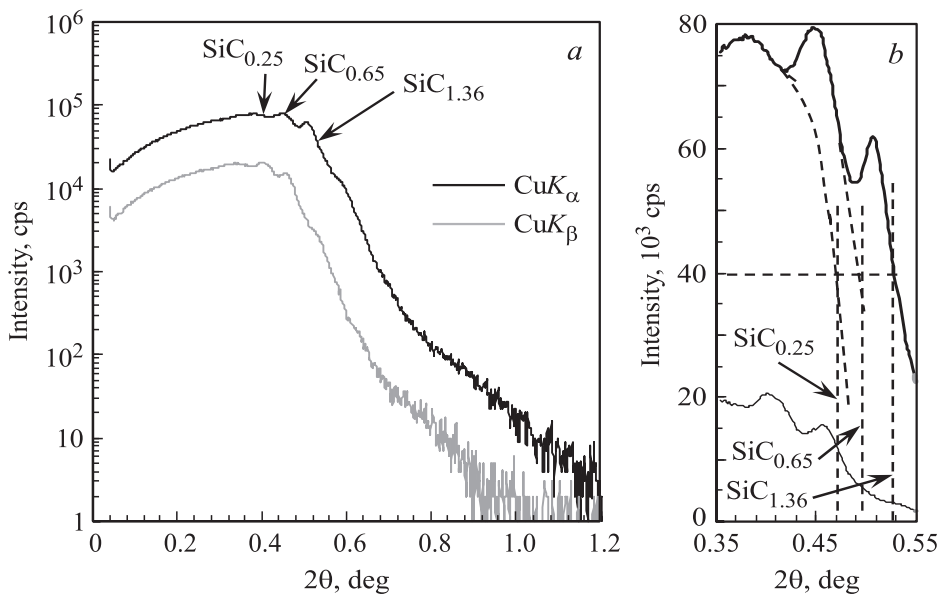
Например, авторы [42] формировали сплавы  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  в кремнии многократной имплантацией ионов  $\text{C}^+$  с дозами в интервале  $(0.5-3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  и энергиями в интервале  $10-30 \text{ keV}$ . Увеличение концентрации углерода ( $x > 0.55$ ) приводит к появлению включений углерода (с характерным размером  $2.5 \text{ nm}$ ). Авторы [6] наблюдали в спектрах комбинационного рассеяния двойную полосу ( $1380$  и  $1590 \text{ cm}^{-1}$ ) графитизированного аморфного углерода даже после имплантации ионов C в Si с энергией  $80 \text{ keV}$  и дозой  $2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , при которой величина концентрации углерода в максимуме распределения значительно ниже стехиометрического состава.

На рис. 3 приведен ИК-спектр поглощения исследуемого слоя после имплантации ( $40 \text{ keV}$ ,  $3.534 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) и отжига при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{ min}$ . Видно, что имеется компонента с максимумом пика при  $1105.9 \text{ cm}^{-1}$ , отражающая присутствие междуузель-

ного кислорода [47]. Также наблюдается компонента, характерная для углерода в положении замещения с максимумом при  $612.2 \text{ cm}^{-1}$ , который по положению практически совпадает с аналогичным пиком для слоя, полученного имплантацией ионов с энергией  $10 \text{ keV}$ , но превышает его по площади ( $S = 7.3$  и  $5.4 \text{ arb. units}$ ), что может быть обусловлено большей шириной переходного слоя SiC–Si за счет увеличения значений  $R_p$  и  $\Delta R_p$  (табл. 1), в частности, в той части вблизи подложки, которую можно отнести к слабодфектной.

Из отношения площади компоненты при  $793.1 \text{ cm}^{-1}$  к общей площади SiC-пика  $39.07 \text{ arb. units}$  можно оценить, что около  $71\%$  общего количества SiC находится в составе кристаллического карбида кремния, т.е. степень кристалличности относительно высока. В целом, соотношение количества слабых удлиненных Si–C-связей (компоненты при  $742.6$  и  $671.6 \text{ cm}^{-1}$ ) аморфной фазы, сильных укороченных Si–C-связей (компоненты при  $853.3$  и  $887.1 \text{ cm}^{-1}$ ) на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) составляет  $8.7/2.5/27.9$  или  $22/7/71\%$ . Количество аморфной фазы и особенно мелких нанокристаллов оказалось ниже, чем для слоя, имплантированного ионами с энергией  $10 \text{ keV}$  ( $29/29\%$ ), что обусловлено меньшей концентрацией углерода и соответственно прочных кластеров в слое.

Например, авторы [50] синтезировали захороненные слои SiC имплантацией ионов углерода в под-



**Рис. 4.** Исследование методом рентгеновской рефлектометрии с использованием спектральных линий  $\text{CuK}_\alpha$  (0.154 nm) и  $\text{CuK}_\beta$  (0.139 nm) параметров пленки  $\text{SiC}_x$ , полученной имплантацией ионов  $\text{C}^+$  ( $40 \text{ keV}$ ,  $3.584 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) в Si после отжига ( $1300^\circ\text{C}$ , 30 min) в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах.

ложки  $p\text{-Si}$  (100) с помощью ионного источника MEVVA при энергиях в пределах 30–60 keV и дозах  $(0.3\text{--}1.6) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Спектры ИК-поглощения слоев SiC после отжига при 700–1200°C были разложены на две или три компоненты, одна из которых относилась к аморфному SiC, а две другие — к  $\beta\text{-SiC}$ . При фиксированной дозе общее количество SiC оказалось линейно растущим с энергией имплантации, а при фиксированной энергии — растущим как дробная степень дозы, а именно  $D^\nu$  с показателем  $\nu$ , равным 0.41. Эти данные могут быть объяснены уменьшением концентрации атомов углерода и углеродных кластеров и, как следствие, увеличением количества Si–C-связей при увеличении энергии и пробега ионов в случае фиксированной дозы, а также увеличением количества атомов углерода и Si–C-связей с ростом дозы при фиксированной энергии.

В нашем случае увеличение энергии и толщины слоя в 4 раза и дозы ионов в 2.3 раза должно привести к существенному росту количества Si–C-связей и соответственно площади SiC-пика. Однако этого не происходит, и площадь SiC-пика после отжига оказалась почти одинаковой для имплантации ионами углерода с энергиями 10 и 40 keV: 39.78 и 39.07 arb.units (табл. 2). Это может быть обусловлено различием на  $100^\circ\text{C}$  температуры отжига вблизи температуры плавления кремния (1400 и  $1300^\circ\text{C}$ ). Отжиг при  $1400^\circ\text{C}$  привел к интенсивному распаду прочных углеродных кластеров и формированию нанокристаллов SiC малого размера в слое, полученном имплантацией ионов с энергией 10 keV, а также к увеличению общей площади Si–C-пика за счет роста количества укороченных Si–C-связей (833.3 и

$889.6 \text{ cm}^{-1}$ ) при низкой доле тетраэдрически ориентированных Si–C-связей (42.2%).

Отсюда следует, что полученный в [23] методом RF-PECVD при  $150^\circ\text{C}$  тонкий ( $< 30 \text{ nm}$ ) высококачественный гибридный оконный слой  $a\text{-SiC}/nc\text{-SiC}$  с контролируемыми наноразмерными кристаллами кремния, встроенными в аморфную матрицу карбида кремния, в принципе может быть получен имплантацией ионов углерода с энергиями 10 keV в разогретую подложку кремния.

Полученные данные показывают, что анализ отдельных образцов после отжига при сравнимых температурах дает достаточно много информации о структурном состоянии и химическом составе слоя.

Параметры пленок были определены методом рентгеновской рефлектометрии с использованием двух спектральных линий  $\text{CuK}_\alpha$  (0.154 nm) и  $\text{CuK}_\beta$  (0.139 nm). На рис. 4 приведены результаты рефлектометрии параметров пленки  $\text{SiC}_x$ , полученной имплантацией ионов углерода ( $40 \text{ keV}$ ,  $3.584 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) в кремний после отжига ( $1300^\circ\text{C}$ , 30 min) в логарифмическом (a) и натуральном (линейном) (b) масштабах. Не наблюдается осцилляций интенсивности, по расстоянию между пиками которых можно было бы определить толщину пленки. Это обусловлено гауссовым распределением атомов углерода и отсутствием четких границ раздела между слоями с различной плотностью. Однако изменение плотности по глубине имплантированного слоя может вызвать флуктуации интенсивности в области главного максимума, по положению которого определяют величины критического угла отражения и плотности. Это может быть вызвано тем, что слой с гауссовым

**Таблица 3.** Определение плотности пленки  $\text{SiO}_x$ , полученной имплантацией ионов углерода ( $40 \text{ keV}$ ,  $3.584 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) в кремний после отжига ( $1300^\circ\text{C}$ ,  $30 \text{ min}$ ), методом рентгеновской рефлектометрии и с помощью программы Henke [51]

Слой	$I_{\max}$	$I_{\max}/2$	$2\theta_c, \text{ deg}$	$\theta_c, \text{ deg}$	$\theta_c, \text{ mrad}$	$\rho, \text{ g/cm}^{-3}$
$\text{SiC}_{0.25}$	78 393	39 200	0.466	0.233	4.067	2.55
$\text{SiC}_{0.65}$	78 393	39 200	0.498	0.249	4.346	2.9
$\text{SiC}_{1.36}$	78 393	39 200	0.529	0.265	4.619	3.29

распределением углерода (рис. 1) после высокодозовой имплантации и отжига обычно состоит из следующих слоев: слой нанокристаллов кремния с включениями нанокристаллов карбида кремния  $\text{nc-Si} + \text{nc-SiC}$ ; затем слой  $\text{nc-SiC}$  с включениями  $\text{nc-Si}$ ; слой  $\text{nc-SiC} + \text{nc-Si} + \text{nc-C}$ ; слой  $\text{nc-SiC} + \text{nc-Si}$ ; слой  $\text{nc-Si} + \text{nc-SiC}$ ; подложка  $c\text{-Si}$ . После отжига также возможно присутствие слоя  $\text{SiO}_2$  у поверхности. Например, авторы [6] после имплантации в Si ионов  $\text{C}^+$  с энергией  $80 \text{ keV}$  и дозой  $2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  методом ПЭМ показали наличие слоистой структуры образца после имплантации: дефектный Si ( $d\text{-Si}$ ), аморфный SiC ( $a\text{-SiC}$ ),  $3\text{C-SiC}$ ,  $a\text{-SiC}$ ,  $d\text{-Si}$  и кристаллический Si ( $c\text{-Si}$ ). Отожженный образец представляет собой аналогичную слоистую структуру, но аморфных слоев (Si, C) не найдено.

Действительно, как видно из рис. 4,  $a, b$ , для тонкого слоя  $\text{SiC}_x$ , полученного более высокодозовой имплантацией ионов углерода ( $40 \text{ keV}$ ,  $3.584 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) в кремний, наблюдаются флуктуации интенсивности в области главного максимума. Экстраполяцией кривых интенсивности до величины  $I/2 = 39\,200$  импульсов с помощью программы Henke [51] были определены величины плотности слоев  $2.55, 2.90, 3.29 \text{ g/cm}^3$  (табл. 3). Это соответствует приблизительно плотностям слоя  $\text{SiC}_{0.25}$  у поверхности, содержащего преимущественно нанокристаллы кремния  $\text{nc-Si}$  с включениями  $\text{nc-SiC}$ , слоя  $\text{SiC}_{0.65}$ , содержащего  $\text{nc-SiC}$  с включениями  $\text{nc-Si}$ , и слоя  $\text{SiC}_{1.36}$ , содержащего  $\text{nc-SiC}$  с включениями нанокластеров углерода  $\text{nc-C}$ .

Состав пленки  $\text{SiC}_x$  с плотностью  $\rho_x = 2.55 \text{ g/cm}^3$  был определен по формуле

$$\rho_x = \rho_1 + (x - x_1)[(\rho_1 - \rho_2)/(x_1 - x_2)]$$

или

$$\rho_y = \rho_1 + (y - y_1)[(\rho_1 - \rho_2)/(y_1 - y_2)], \quad (2)$$

полученной из условий

$$\left( \begin{array}{l} \text{Si} = \text{SiC}_0, \quad x_1 = 0, \quad \rho_1 = 2.33 \text{ g/cm}^3 \\ \text{SiC}_x, \quad 0 < x < 1, \quad 2.33 < \rho_x < 3.21 \text{ g/cm}^3 \\ \text{SiC} = \text{SiC}_1, \quad x_2 = 1, \quad \rho_2 = 3.21 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right)$$

либо

$$\left( \begin{array}{l} \text{SiC} = \text{Si}_1\text{C}, \quad y_1 = 0, \quad \rho_1 = 3.21 \text{ g/cm}^3 \\ \text{Si}_y\text{C}, \quad 0 < y < 1, \quad 3.21 < \rho_y < 3.51 \text{ g/cm}^3 \\ \text{C} = \text{Si}_0\text{C}, \quad y_2 = 1, \quad \rho_2 = 3.51 \text{ g/cm}^3 \end{array} \right).$$

Здесь  $x = N_C/N_{\text{Si}}$ ,  $y = N_{\text{Si}}/N_C$ ,  $\text{SiC}_1$  — карбид кремния стехиометрического состава,  $\text{SiC}_0 = \text{Si}$ , тогда для значений  $x = 0.25$ ,  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 1$ ,  $\rho_1 = 2.33 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_2 = 3.21 \text{ g/cm}^3$  из равенства (2) можно получить  $\rho_x = \rho_{0.25} = 2.55 \text{ g/cm}^3$ . Либо для  $y = 0.7353$ ,  $y_1 = 1$ ,  $y_2 = 0$ ,  $\rho_1 = 3.21 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_2 = 3.51 \text{ g/cm}^3$  (алмаз) можно получить  $\rho_y = \rho_{0.7353} = 3.29 \text{ g/cm}^3$ . При этом  $\text{Si}_y\text{C} = \text{SiC}_{1/y}$  или  $\text{Si}_{0.7353}\text{C} = \text{SiC}_{1.36}$ .

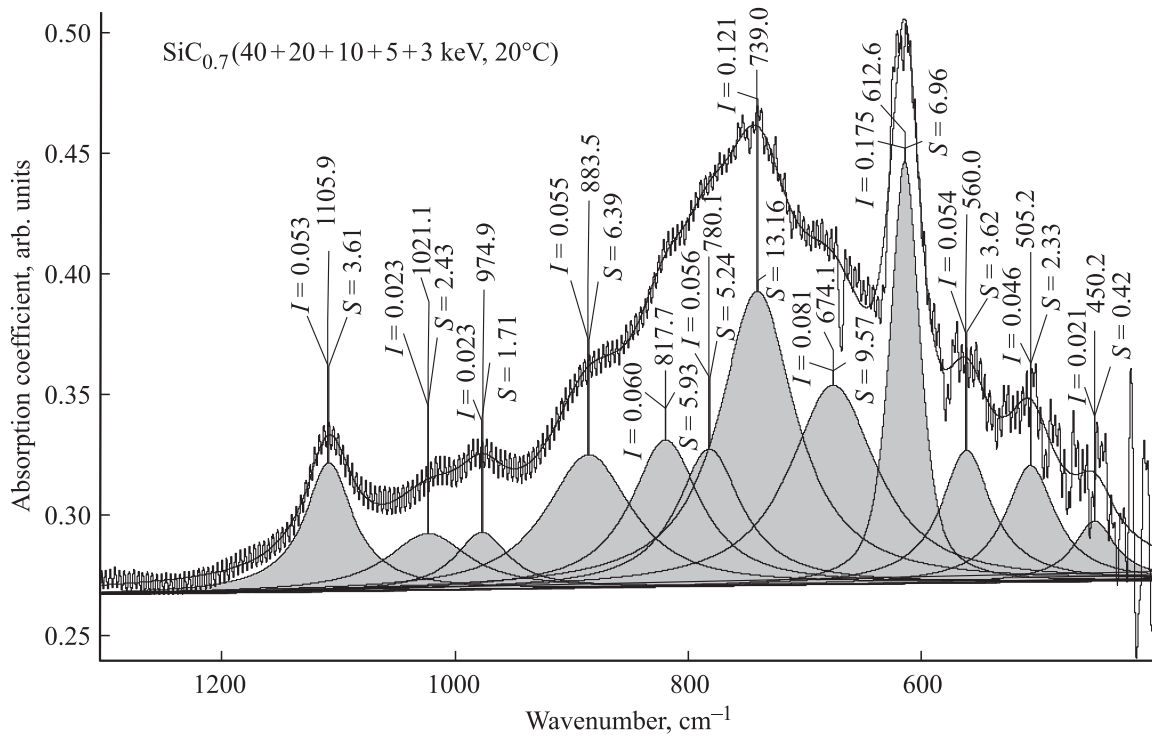
**3.2. Синтез однородных пленок карбида кремния (SiC) в кремнии методом ионной имплантации и исследование их характеристик.**

Для получения однородных слоев SiC с прямоугольным профилем распределения атомов C в Si (рис. 1,  $b$ ) имплантация ионов углерода различных энергий и доз в кремний была осуществлена последовательно в порядке, указанной в табл. 1. Отжиг образцов был выполнен при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{ min}$  в атмосфере Ar с незначительным содержанием  $\text{O}_2$ . Как было показано нами ранее [10], получен однородный слой  $\text{SiC}_{0.7}$  с повышенным содержанием углерода у поверхности после имплантации и слоем  $\text{SiO}_2$  после отжига.

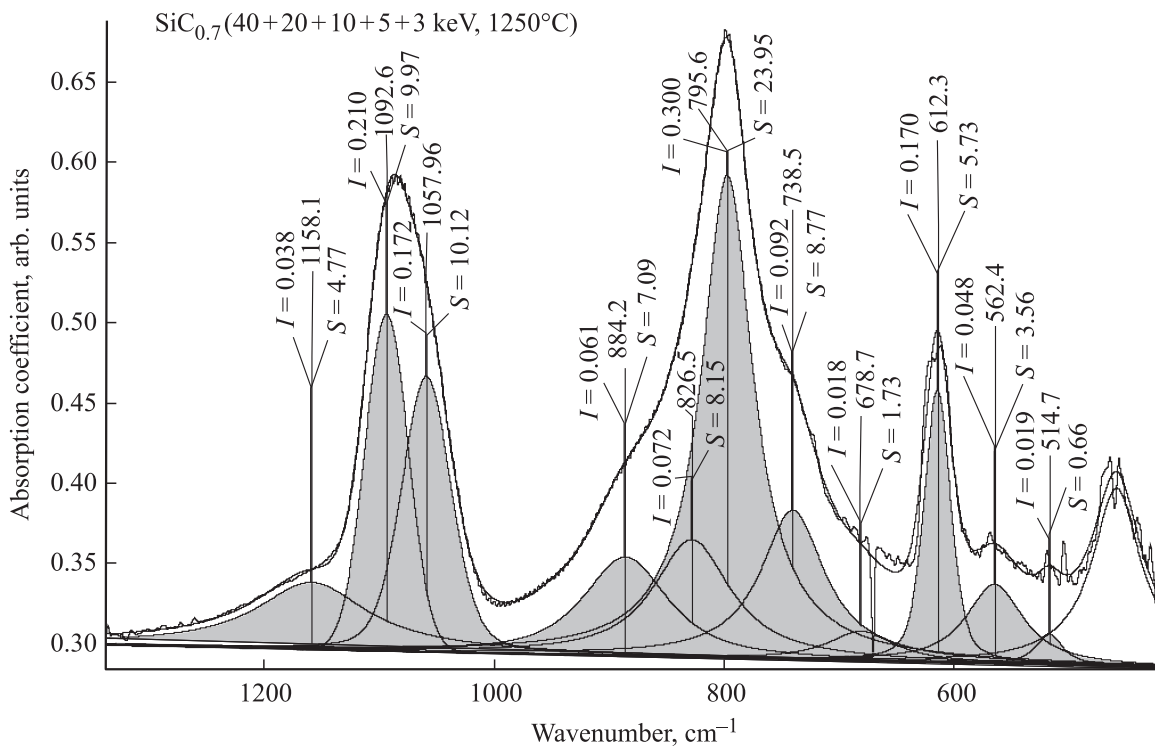
На рис. 5 и 6 приведены ИК-спектры поглощения слоя  $\text{SiC}_{0.7}$  после ионной имплантации и отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в течение  $30 \text{ min}$ . соответственно. Осуществлено математическое разложение ИК-спектра поглощения, который представлен как сумма 12 гауссовых компонент спектра. После имплантации предполагается присутствие молекулярных комплексов  $\text{SiO}_2\text{Si}_2$  (характерное положение максимума  $1033 \text{ cm}^{-1}$ ) [48], обусловивших появление компоненты с близким по положению максимумом при  $1021.1 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 4). Также имеется компонента с максимумом пика при  $1105.9 \text{ cm}^{-1}$ , отражающая присутствие междоузельного кислорода в исследуемом образце [47] и свидетельствующая о превалировании в слое окисла комплексов  $\text{SiO}_4$  ( $1100 \text{ cm}^{-1}$ ). После отжига эта компонента распалась на две составляющие с максимумами при  $1092.6$  и  $1058 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленные ТО-валентными колебаниями мостикового кислорода в составе молекулярных комплексов  $\text{SiO}_4$  (положение максимума  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ) и  $\text{SiO}_3\text{Si}$  (положение максимума  $1067 \text{ cm}^{-1}$ ) [48]. Суммарная площадь этих пиков ( $S = 20.09 \text{ arb.units}$ ) более чем в 3 раза превосходит площадь пиков окисла кремния до отжига ( $S = 6.04 \text{ arb.units}$ ), что указывает на процессы распада карбида кремния и окисления кремния во время отжига в результате взаимодействия с остаточными атомами кислорода.

После отжига немного уменьшается площадь компоненты, характерной для углерода в положении





**Рис. 5.** Математическое разложение ИК-спектра поглощения слоя SiC<sub>0.7</sub> (табл. 4), синтезированного методом ионной имплантации (надписи в поле рисунка имеют тот же смысл, что на рис. 2).



**Рис. 6.** Математическое разложение ИК-спектра поглощения слоя SiC<sub>0.7</sub> после имплантации и отжига при температуре 1250°C в течение 30 min (надписи в поле рисунка имеют тот же смысл, что на рис. 2).

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

Вид связи	$T = 20^\circ\text{C}$				$T = 1250^\circ\text{C}$			
	$w, \text{cm}^{-1}$	$S, \text{arb.units}$	$S, \%$	$\sum S, \text{arb.units}$	$w, \text{cm}^{-1}$	$S, \text{arb.units}$	$S, \%$	$\sum S, \text{arb.units}$
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–O (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

замещения ( $S = 6.96$  и  $5.73 \text{ arb.units}$ ) с максимумом при  $612.6 \text{ cm}^{-1}$ , близким к характерному значению  $607 \text{ cm}^{-1}$  [47] по-видимому в результате встраивания атомов углерода в структуру нанокристаллов карбида кремния.

Сразу после имплантации отсутствие компоненты при  $794 \text{ cm}^{-1}$  и положение результирующего максимума при  $739 \text{ cm}^{-1}$  указывают на некристаллическую природу имплантированного слоя. После отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$  общее количество Si–C-связей (табл. 4) увеличилось на 23% вследствие распада оптически неактивных прочных кластеров и их трансформации в оптически активные Si–C-связи. Максимум SiC-пика сместился к значению  $795.6 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о превалировании Si–C-связей тетраэдрической ориентации в слое после отжига.

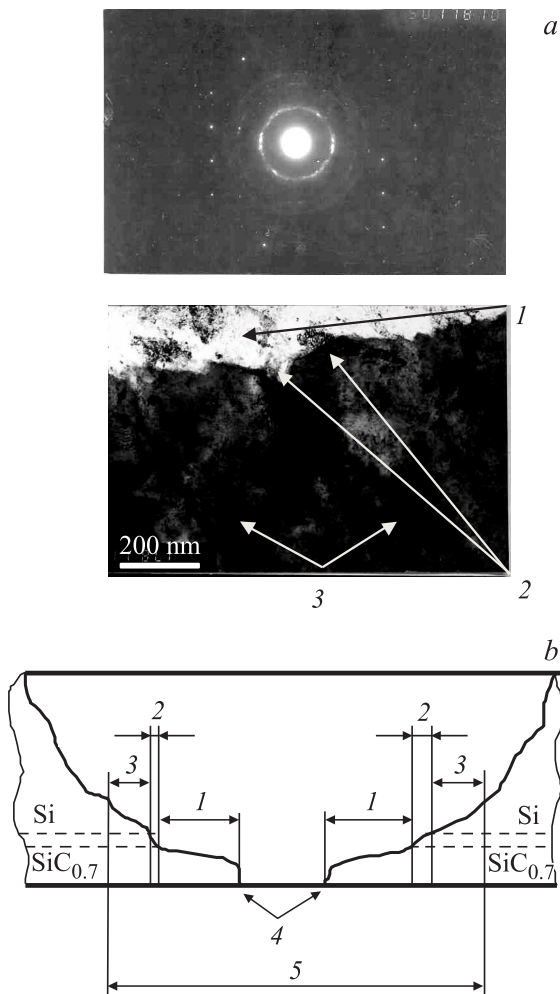
Действительно, авторы [6] (С. 73) после имплантации ионов С в Si с энергией  $80 \text{ keV}$  и дозой  $2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  наблюдали в ИК-спектре широкую полосу гауссовой формы с центром при  $700 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленную наличием аморфных включений SiC. Лоренцев вклад кристаллического  $\beta$ -SiC при  $796.2 \text{ cm}^{-1}$  появляется только после отжига. Авторы [8] после имплантации  $^{12}\text{C}^+$  ( $E = 200 \text{ keV}$ ,  $D \approx 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) наблюдали в ИК-спектре широкую полосу поглощения SiC с максимумом при  $700\text{--}725 \text{ cm}^{-1}$ , положение которого после отжига при температуре  $825^\circ\text{C}$  переместилось к значению при  $800 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующему поперечным оптическим фононам SiC. Уменьшение полуширины этого пика в области  $850 \pm 25^\circ\text{C}$  свидетельствовало о формировании кристаллического SiC. В работе [26] были получены пленки кристаллического SiC имплантацией в пластины Si ионов  $\text{C}^+$  ( $E = 40 \text{ keV}$ ,  $D > 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ), при этом в интервале  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  наблюдалось изменение положения максимума пика поглощения с  $715$  до  $815 \text{ cm}^{-1}$ . Авторы [52] после имплантации в  $p$ -Si ионов  $\text{C}^+$  с энергиями  $40$  и  $65 \text{ keV}$  и отжига при  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$  разложили спектры инфракрасной Фурье-спектроскопии на три гауссовы компоненты, одна из которых с макси-

мумом при  $700 \text{ cm}^{-1}$  была отнесена к аморфному SiC, а две другие компоненты с большим (большие зерна) и меньшим (меньшие зерна) значениями FWHM и с максимумом при  $795 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , были отнесены к  $\beta$ -SiC. Полная площадь спектров (или количество сформированного SiC), после отжига увеличивалась, т.е. в образцах до отжига не все атомы С объединены с атомами Si.

Соотношение количества слабых удлиненных Si–C-связей (компоненты при  $739.0$  и  $674.1 \text{ cm}^{-1}$ ) аморфной фазы, сильных укороченных Si–C-связей (компоненты при  $817.7$  и  $883.5 \text{ cm}^{-1}$ ) на поверхности мелких нанокристаллов, тетраэдрических Si–C-связей кристаллической фазы (степень кристалличности) составляет  $22.7/12.3/5.24$  (или  $56/31/13\%$ ) после имплантации и  $10.5/15.2/24.0$  (или  $21/31/48\%$ ) после отжига. Степень кристалличности слоя, определяемая как доля связей, близких к тетраэдрической ориентации, составляет 13% до отжига и 48% после отжига (табл. 4). Смещению максимума способствовало уменьшение аморфной части слоя с 56 до 21%, увеличение количества нанокристаллов с 13 до 48% при сохранении неизменным количества укороченных связей на поверхности мелких нанокристаллов (31%).

Невысокое значение доли Si–C-связей тетраэдрической ориентации (48%) в слое  $\text{SiC}_{0.7}$ , составившее промежуточное значение между степенью кристалличности неоднородных слоев, полученных имплантацией в кремний ионов углерода с энергиями  $10 \text{ keV}$  (42%) и  $40 \text{ keV}$  (71%), обусловлено повышенной концентрацией прочных углеродных кластеров ввиду того, что среднее значение концентрации углерода  $N_{\text{C}}/N_{\text{Si}} = 0.7$  заметно выше среднего значения концентрации углерода в слое, полученном имплантацией ионов углерода с энергией  $40 \text{ keV}$  (рис. 1).

Высокое содержание аморфной составляющей (21%) после отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$  для слоев с концентрацией углерода ниже стехиометрического состава SiC может выглядеть спорным. Например, в [49] показано, что все имплантированные атомы углеро-



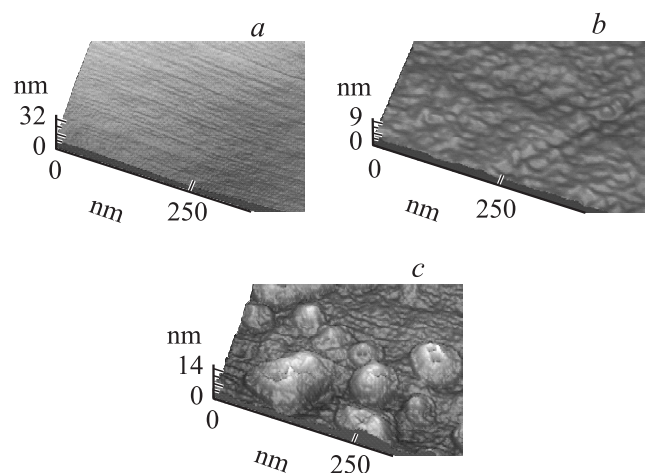
**Рис. 7.** Электронограммы на просвет и микроструктура ( $\times 50\,000$ ) от многократно имплантированных  $^{12}\text{C}^+$  слоев кремния на участках  $\text{SiC}_{0.7}$ +переходный слой+c-Si после отжига при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 30 min. *a*) кольца — SiC, точечные рефлексы — Si, светлые участки —  $\text{SiC}_{0.7}$ , темные участки — c-Si. *b*) схематический разрез исследуемого образца: 1 — участки  $\text{SiC}_{0.7}$ , 2 — участки переходного слоя Si– $\text{SiC}_{0.7}$ , 3 — участки двойной дифракции, 4 — сквозное отверстие, 5 — просвечиваемый участок.

да включены в состав  $\beta$ -SiC в процессе отжига при температурах  $900$ – $1200^\circ\text{C}$ , если концентрация атомов углерода не превышает стехиометрический состав  $\beta$ -SiC в максимуме распределения. В случае более высоких доз внедрения избыточные атомы углерода формируют кластеры и не встраиваются в  $\beta$ -SiC даже после отжига при  $1200^\circ\text{C}$ . Авторы [42] формировали сплавы  $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$  в кремнии многократной имплантацией ионов  $\text{C}^+$  с дозами в интервале  $(0.5\text{--}3) \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  и энергиями в интервале  $10\text{--}30\text{ keV}$ . После отжига при  $1000^\circ\text{C}$  наблюдались сдвиг пика ИК-сигнала к  $795\text{ cm}^{-1}$  и его сужение, указывающие на формирование кристаллической фазы SiC. Методами ПЭМ и рентгеновской дифракции показано формирование кристаллитов  $\beta$ -SiC с размерами

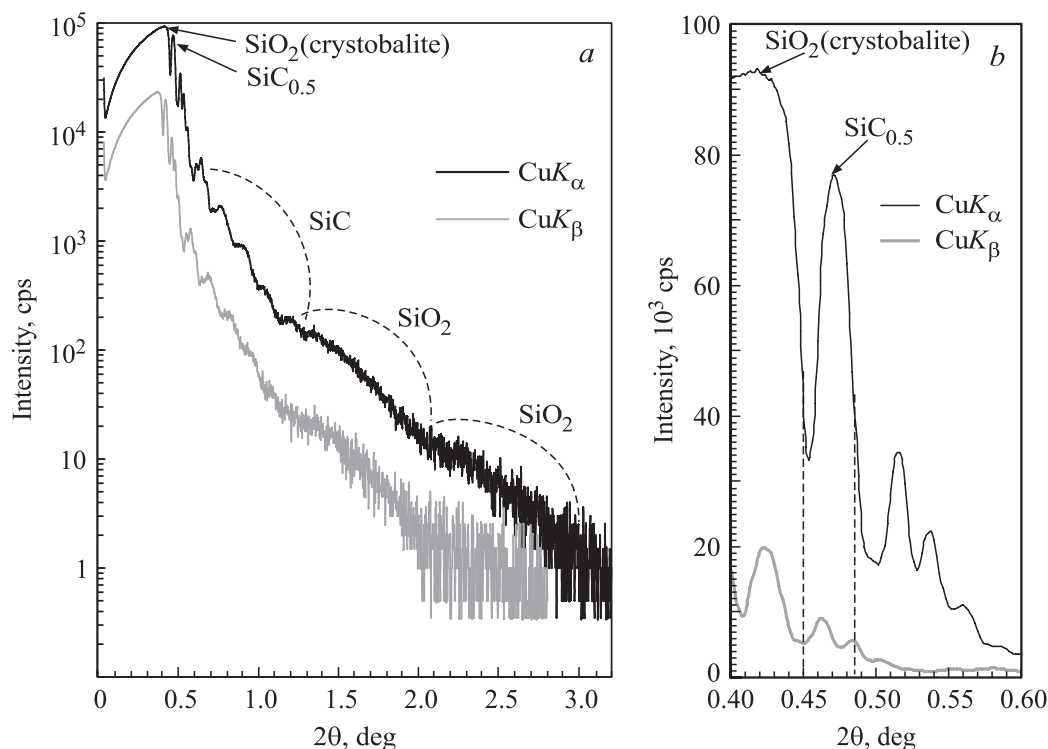
в диапазоне  $5\text{--}10\text{ nm}$  что также наблюдалось другими авторами [53,54]. Лишь увеличение концентрации углерода ( $x > 0.55$ ) привело к появлению включений углерода ( $\sim 2.5\text{ nm}$ ). Тем не менее мы полагаем, что углеродные кластеры меньших размеров могут появляться и при концентрации углерода ниже стехиометрического состава SiC. Например, в [8] уменьшение полуширины SiC-пика в ИК-спектре после имплантации  $^{12}\text{C}^+$  ( $E = 200\text{ keV}$ ,  $D \approx 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ ) и отжига в области  $850 \pm 25^\circ\text{C}$  свидетельствовало о формировании кристаллического SiC, но сделано заключение, что лишь около половины атомов углерода включено в SiC.

Высокодозовая имплантация ионов углерода в кремний приводит к изменению состава и увеличению плотности приповерхностного слоя. Увеличение плотности слоя в процессе имплантации приводит к уменьшению проективного пробега  $R_p$  и среднего квадратичного отклонения  $\Delta R_p$ . Уменьшение  $\Delta R_p$  приводит к тому, что граница пленка SiC–подложка Si становится более резкой, и это позволяет предположить, что можно использовать метод рентгеновской рефлектометрии для измерения толщины и плотности пленки  $\text{SiC}_{0.7}$ . Действительно, исследования методом ПЭМ двух образцов (рис. 7, *a*) показывают, что прослеживается резкий переход пленка  $\text{SiC}_{0.7}$ –подложка Si в виде четкой границы между светлыми (слой  $\text{SiC}_{0.7}$ ) и темными (подложка Si) участками.

Наложение точечной и кольцевой электронограмм (рис. 7, *a*) наблюдается на картинах с участков 3, на которых происходило совмещение исследуемых объектов с моно- и поликристаллическими структурами (Si +  $\text{SiC}_{0.7}$ ). Исследуемую область можно разделить на три участка (рис. 7, *b*): участок 1 — слой  $\text{SiC}_{0.7}$ ; участок 2 — слой  $\text{SiC}_{0.7}$ +переходный слой Si– $\text{SiC}_{0.7}$ ; участок 3 — слой  $\text{SiC}_{0.7}$ +переходный



**Рис. 8.** Топография поверхности слоя  $\text{SiC}_{0.7}$  после многократной имплантации в кремний ионов углерода с энергиями 40, 20, 10, 5 и 3 keV (*a*) и отжига в течение 30 min при температурах  $800^\circ\text{C}$  (*b*) и  $1250^\circ\text{C}$  (*c*).



**Рис. 9.** Исследование методом рентгеновской рефлектометрии с использованием двух спектральных линий  $\text{CuK}_\alpha$  (0.154 nm) и  $\text{CuK}_\beta$  (0.139 nm) пленок  $\text{SiC}_{0.7}$  на кремнии после отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$  в логарифмическом (a) и натуральном (b) масштабах.

слой  $\text{Si}-\text{SiC}_{0.7}$  + слой  $c\text{-Si}$ . В переходном слое с пониженной концентрацией углерода атомы избыточного кремния между крупными зернами  $\text{SiC}$  в процессе высокотемпературной рекристаллизации объединяются с подложкой, образуя пилообразную  $\text{SiC}-\text{Si}$ -структуру (рис. 7, a). Анализ кристаллографической структуры образцов по кольцевым электронограммам показал, что экспериментально измеренные диаметры колец на электронограмме хорошо совпадают с расчетными значениями диаметров колец для ГЦК-решетки  $\beta\text{-SiC}$ , образованных отражением от плоскостей с индексами (111), (220), (311), (222), (331), (422).

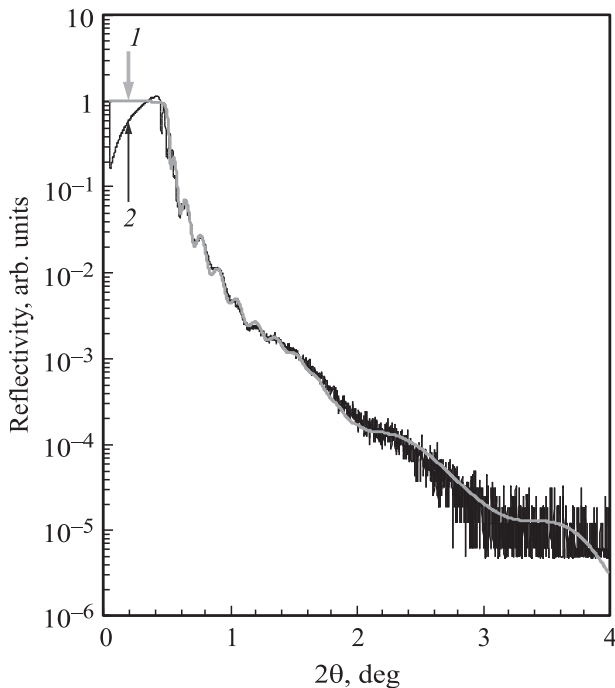
Исследования методом атомно-силовой микроскопии показывают (рис. 8), что поверхность слоя после имплантации и отжига при температурах 800 и  $1250^\circ\text{C}$  в течение 30 min является ровной с колебаниями в пределах 9–14 nm. Формирование зерен не приводит к чрезмерной деформации поверхности. Это обстоятельство также может способствовать получению осциллирующей интенсивности при измерении параметров слоев методом рентгеновской рефлектометрии.

Действительно, были обнаружены осцилляции интенсивности, отнесенные к интерференции рентгеновских отражений в слоях  $\text{SiC}_{0.7}$  и  $\text{SiO}_2$  (рис. 9, a). Первый максимум отражения с интенсивностью  $I_1 = 93\,207$  импульсов наблюдается при  $2\theta = 0.418^\circ$ . Угол полного внешнего отражения был оценочно определен как угол,

где интенсивность отражения приблизительно равна половине максимума  $I = I_1/2 = 46\,603$  импульса, т.е.  $2\theta_c = 0.449^\circ$  (рис. 9, b), или  $\theta_c = 0.2245^\circ = 3.918$  mrad. С помощью программы Henke [51] определено, что это значение  $\theta_c$  соответствует плотности пленки  $2.37\text{ g/cm}^3$  и близко к плотности кристобалита ( $\text{SiO}_2$ )  $2.32\text{ g/cm}^3$ . Далее с ростом угла падения интенсивность отражения снова увеличивается до  $I_2 = 76\,831$  импульса и указывает на наличие более плотной структуры. Дальнейшее падение интенсивности до значения  $I_2/2 = 38\,415$  импульсов происходит при  $2\theta_c = 0.486^\circ$  (рис. 9, b), или  $\theta_c = 0.243^\circ = 4.241$  mrad, что соответствует плотности  $2.77\text{ g/cm}^3$  и близко к плотности кварца ( $2.65\text{ g/cm}^3$ ) либо  $\text{SiC}_{0.5}$  ( $2.77\text{ g/cm}^3$ ). Далее наблюдаются повторный рост интенсивности с  $17\,298$  до  $I_3 = 34\,416$  импульсов (рис. 9, b) и затем непрерывный спад до появления осцилляций.

Моделирование с помощью программы Release [55] позволяет получить теоретическую кривую, близкую к экспериментальной (рис. 10), соответствующую основным параметрам системы:

- 1) слой  $\text{SiC}_{2.0}$  (толщина  $d = 2.0$  nm, плотность  $\rho = 3.26\text{ g/cm}^3$ , шероховатость поверхности  $\sigma = 0.44$  nm);
- 2) слой  $\text{SiO}_2$  ( $d = 5.3$  nm,  $\rho = 2.88\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 1.1$  nm);
- 3) слой  $\text{SiC}_{0.8}$  ( $d = 1.5$  nm,  $\rho = 3.03\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 0$  nm);
- 4) слой  $\text{SiC}_{0.6}$  ( $d = 43.7$  nm,  $\rho = 2.85\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 0$  nm);
- 5) подложка  $\text{Si}$  ( $\rho = 2.33\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 1.8$  nm).



**Рис. 10.** Моделирование с помощью программы Release [18] (1) данных рентгеновской рефлектометрии (2) пленок  $\text{SiC}_{0.7}$  после отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$ .

Общая толщина слоя оказалась равной  $52.5\text{ nm}$ , что меньше ожидаемой. Это может быть обусловлено эффектом распыления при высокодозовой имплантации C в Si.

#### 4. Заключение

Проведены исследования структуры и состава полученных методом ионной имплантации приповерхностных слоев кремния с гауссовым профилем распределения атомов C в Si (энергия ионов 10 и  $40\text{ keV}$ ) и с прямоугольным профилем ( $\text{SiC}_{0.7}$ ). Предполагается, что в однородном слое  $\text{SiC}_{0.7}$  после отжига структурно-фазовый состав не меняется по глубине, в то время как в неоднородных слоях с гауссовым профилем распределения углерода изменяются по глубине не только концентрации атомов C и Si, но и как следствие концентрации нанокристаллов и нанокластеров Si, SiC и C.

Выполнено математическое разложение ИК-спектра поглощения пленки  $\text{SiC}_{0.7}$ . Исходя из пропорциональности между площадью компоненты и количеством соответствующих Si–C-связей определены площади  $S$  до и после отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$  для 12 компонент спектра, включая компоненты с максимумами при  $612\text{ cm}^{-1}$  — углерод в положении замещения;  $739$ ,  $674$  и  $678\text{ cm}^{-1}$  — слабые удлиненные Si–C-связи аморфного карбида кремния;  $780\text{ cm}^{-1}$  Si–C-связи, близкие к тетраэдрической ориентации;  $795\text{ cm}^{-1}$  — Si–C-связи тетраэдрической ориентации

кристаллического SiC;  $817$ ,  $826$  и  $884\text{ cm}^{-1}$  укороченные Si–C-связи. Показано, что сразу после имплантации отсутствие компоненты при  $794\text{ cm}^{-1}$  и положение результирующего максимума при  $739\text{ cm}^{-1}$  указывают на некристаллическую природу полученного слоя. После отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$  общее количество оптически активных Si–C-связей увеличилось на 23% вследствие распада оптически неактивных прочных кластеров. До и после отжига 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) составляет 56/31/13 и 21/31/48% соответственно.

Показано наличие резкой границы пленка  $\text{SiC}_{0.7}$ –подложка Si. Поверхность слоя после имплантации и отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$  является ровной с колебаниями в пределах  $9\text{--}14\text{ nm}$ , и формирование зерен не приводит к чрезмерной деформации поверхности. Обнаруженные методом рентгеновской рефлектометрии осцилляции интенсивности отнесены к интерференции рентгеновских отражений в слоях  $\text{SiC}_{0.7}$  и  $\text{SiO}_2$ . Моделированием с помощью программы Release получена теоретическая кривая, близкая к экспериментальной и соответствующая следующей системе: 1) слой  $\text{SiC}_{2.0}$  (толщиной  $d = 2.0\text{ nm}$ , плотностью  $\rho = 3.26\text{ g/cm}^3$  и шероховатостью поверхности  $\sigma = 0.44\text{ nm}$ ); 2) слой  $\text{SiO}_2$  ( $d = 5.3\text{ nm}$ ,  $\rho = 2.88\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 1.1\text{ nm}$ ); 3) слой  $\text{SiC}_{0.8}$  ( $d = 1.5\text{ nm}$ ,  $\rho = 3.03\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 0\text{ nm}$ ); 4) слой  $\text{SiC}_{0.6}$  ( $d = 43.7\text{ nm}$ ,  $\rho = 2.85\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 0\text{ nm}$ ); 5) подложка Si ( $\rho = 2.33\text{ g/cm}^3$ ,  $\sigma = 1.8\text{ nm}$ ).

Для неоднородных приповерхностных слоев кремния с гауссовым профилем распределения атомов C в Si, синтезированных имплантацией ионов углерода с параметрами  $E = 40\text{ keV}$ ,  $D = 3.56 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$  и  $E = 10\text{ keV}$ ,  $D = 1.56 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ , с последующим отжигом в течение  $30\text{ min}$  при температурах  $1300$  и  $1400^\circ\text{C}$  соответственно, показано, что общее количество оптически активных Si–C-связей оказалось почти одинаковым, несмотря на существенные различия в энергии и дозе ионов, что обусловлено различиями в температуре отжига на  $100^\circ\text{C}$  вблизи температуры плавления кремния.

Посредством математического разложения ИК-спектра поглощения в случае имплантации ионов с энергией 10 и  $40\text{ keV}$  показано, что 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) после высокотемпературного отжига составляет 11.5/11.4/16.8 и 8.7/2.5/27.9 (или 29/29/42 и 22/7/71%) соответственно.

Показано, что низкая степень кристалличности (42%) слоя, полученного имплантацией кремния ионами углерода с энергией  $10\text{ keV}$ , обусловлена эффектами распыления и более высокой концентрацией углерода и прочных углеродных кластеров, распад которых при повышенной температуре  $1400^\circ\text{C}$  привел к образованию

нанокристаллов SiC малого размера с высокой долей укороченных Si–C-связей на их поверхности.

После высокотемпературного отжига (1300°C) высокая степень кристалличности слоя, полученного при имплантации кремния ионами C<sup>+</sup> с энергией 40 keV (71%) по сравнению с кристалличностью слоя SiC<sub>0.7</sub> (48%) или слоя после имплантации ионов C<sup>+</sup> с энергией 10 keV (42%) обусловлена пониженной средней концентрацией углерода и прочных углеродных кластеров после имплантации.

Данные рентгеновской рефлектометрии о флуктуации интенсивности рентгеновских отражений в области главного максимума объясняются вариацией плотности по глубине слоя с гауссовым распределением атомов углерода (40 keV). С помощью программы Henke идентифицированы слои SiC<sub>0.25</sub> (нанокристаллы кремния nc-Si с включениями nc-SiC,  $\rho = 2.55 \text{ g/cm}^3$ ); слой SiC<sub>0.65</sub> (nc-SiC с включениями nc-Si,  $2.90 \text{ g/cm}^3$ ); слой SiC<sub>1.36</sub> (nc-SiC с включениями nc-C,  $3.29 \text{ g/cm}^3$ ).

## Список литературы

- [1] F. Liao, S.L. Girshick, W.M. Mook, W.W. Gerberich, M.R. Zachariah. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 171 913 (2005).
- [2] А.В. Афанасьев, В.А. Ильин, А.В. Корляков, А.О. Лебедев, В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров. В сб.: *Физика и Технология микро- и наносистем / Под ред. В.В. Лучинина и В.В. Машиновского. Русская коллекция, СПб.* (2011). С. 50.
- [3] K. Oguri, T. Sekigawa. *US Patent. Publ. N US 2004/0180242 A1* (2004).
- [4] H. Yan, B. Wang, X.M. Song, L.W. Tan, S.J. Zhang, G.H. Chen, S.P. Wong, R.W.M. Kwok, W.M.L. Leo. *Diamond Related Mater.* **9**, 1795 (2000).
- [5] D. Chen, S.P. Wong, Sh. Yang, D. Mo. *Thin Solid Films* **426**, 1 (2003).
- [6] Y. Liangdeng, S. Intarasiri, T. Kamwanna, S. Singkarat. In: *Ion beam applications in surface and bulk modification of insulators. IAEA-TECDOC-1607, Vienna, Austria* (2008). P. 63.
- [7] J.K.N. Lindner. *Appl. Phys. A* **77**, 27 (2003).
- [8] J.A. Borders, S.T. Picraux, W. Beezhold. *Appl. Phys. Lett.* **18**, 11, 509 (1971).
- [9] R.M. Bayazitov, I.B. Haibullin, R.I. Batalov, R.M. Nurutdinov, L.Kh. Antonova, V.P. Aksenov, G.N. Mikhailova. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **206**, 984 (2003).
- [10] K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov. In: *Silicon carbide—materials, processing and applications in electronic devices / Ed. M. Mukherjee. InTech, Croatia* (2011). Ch. 4. P. 69.
- [11] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, И.В. Валитова, Е.А. Дмитриева, Д. Жумагалиулы, Е.А. Шиленко. *ФТТ* **48**, 7, 1187 (2006).
- [12] J. Zhao, D.S. Mao, Z.X. Lin, B.Y. Jiang, Y.H. Yu, X.H. Liu, H.Z. Wang, G.O. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **73** (13), 1838 (1998).
- [13] Д.И. Телебаум, А.Н. Михайлов, А.И. Белов, В.К. Васильев, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, Y. Golan, A. Osherov. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования* **9**, 50 (2009).
- [14] L. Pavesi. *Mater. Today* **8** (1), 18 (2005).
- [15] A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, P. Pellegrino, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.* **94**, 1, 254 (2003).
- [16] O. Gonzalez-Varona, A. Perez-Rodriguez, B. Garrido, C. Bonafos, M. Lopez, J.R. Morante, J. Montserrat, R. Rodriguez. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **161–163**, 904 (2000).
- [17] А.И. Белов, А.Н. Михайлов, Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, А.П. Сидорин, А.П. Грачев, А.В. Ершов, Д.И. Телебаум. *ФТП* **44**, 11, 1498 (2010).
- [18] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. Cho, C. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K. Lin. *Thin Solid Films* **511–512**, 654 (2006).
- [19] Г.П. Яровой, Н.В. Латухина, А.С. Рогожин, А.С. Гуртов, С.В. Ивков, С.И. Миненко. *Изв. Самар. науч. центра РАН* **14**, 1, 521 (2012).
- [20] T. Chen, Y. Huang, A. Dasgupta, M. Luysberg, L. Houben, D. Yang, R. Carius, F. Finger. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **98**, 370 (2012).
- [21] T. Chen, Y. Huang, H. Wang, D. Yang, A. Dasgupta, R. Carius, F. Finger. *Thin Solid Films* **517**, 12, 3513 (2009).
- [22] S. Ogawa, M. Okabe, Y. Ikeda, T. Itoh, N. Yoshida, S. Nonomura. *Thin Solid Films* **516**, 5, 740 (2008).
- [23] J. Ma, J. Ni, J. Zhang, Z. Huang, G. Hou, X. Chen, X. Zhang, X. Geng, Y. Zhao. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **114**, 9 (2013).
- [24] D. Pysch, M. Bivour, M. Hermle, S.W. Glunz. *Thin Solid Films* **519**, 8, 2550 (2011).
- [25] N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, A.G. Rozhin, V.N. Dikusha, M. Kittler, W. Seifert. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **72**, 1–4, 597 (2002).
- [26] Е.К. Баранова, К.Д. Демаков, К.В. Старинин, Л.Н. Стрельцов, И.Б. Хайбуллин. *ДАН СССР* **200**, 869 (1971).
- [27] T. Kimura, Sh. Kagiya, Sh. Yugo. *Thin Solid Films* **122**, 165 (1984).
- [28] I.P. Akimchenko, K.V. Kisseleva, V.V. Krasnopenvtsev, Yu.V. Milyutin, A.G. Touryanski, V.S. Vavilov. *Rad. Effects* **33**, 75 (1977).
- [29] К.Х. Нусупов. *Имплантация кремния высокими дозами углерода: структурные особенности и фазовые превращения. Автореф. докт. дис. ФИАН им. П.Н. Лебедева, М.* (1996). 43 с.
- [30] И.П. Акимченко, Х.Р. Каздаев, И.А. Каменских, В.В. Краснопецев. *ФТП* **13**, 2, 375 (1979).
- [31] T. Kimura, Sh. Kagiya, Sh. Yugo. *Thin Solid Films* **81**, 319 (1981).
- [32] K. Srikanth, M. Chu, S. Ashok, N. Nguyen, K. Vedam. *Thin Solid Films* **163**, 323 (1988).
- [33] Н.Н. Герасименко, О.Н. Кузнецов, Л.В. Лежейко, Е.В. Любопытова, Л.С. Смирнов, Ф.Л. Эдельман. *Микроэлектроника* **3**, 5, 467 (1974).
- [34] I.P. Akimchenko, K.V. Kisseleva, V.V. Krasnopenvtsev, A.G. Touryanski, V.S. Vavilov. *Rad. Effects* **48**, 7 (1980).
- [35] Р.М. Баязитов, И.Б. Хайбуллин, Р.И. Баталов, Р.М. Нурутдинов, *ЖТФ* **73**, 6, 82 (2003).
- [36] K.V. Vaidyanathan. *J. Appl. Phys.* **44**, 2, 583 (1973).
- [37] M.J. Koyama. *J. Appl. Phys.* **51**, 6, 3202 (1980).
- [38] M. Reeson, J. Stoemenos, P.L.F. Hemment. *Thin Solid Films* **191**, 147 (1990).
- [39] K.Kh. Nussupov, V.O. Sigle, N.B. Beisenkhanov. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **82**, 69 (1993).

- [40] P. Durupt, B. Canut, J.P. Gauthier, J.A. Roger, J. Pivot. *Mater. Res. Bull.* **15**, 1557 (1980).
- [41] И.П. Акимченко, Х.Р. Каздаев, В.В. Краснопевцев. *ФТП* **11**, 10, 1964 (1977).
- [42] L. Calcagno, G. Compagnini, G. Foti, M.G. Grimaldi, P. Musumeci. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **120**, 121 (1996).
- [43] W. Rothmund, C.R. Fritzsche. *J. Electrochem. Soc.* **121**, 4, 586 (1974).
- [44] A.G. Touryanski, A.V. Vinogradov, I.V. Pirshin. X-ray reflectometer. Official Gazette. Patent N 6041098. US Cl. 378-70. 2960 (2000).
- [45] А. Турьянский, Н. Герасименко, И. Пиршин, В. Сенков. *Наноиндустрия* **5**, 40 (2009).
- [46] J.F. Gibbons, W.S. Johnson, S.W. Mylroie. *Projected range statistics: semiconductors and related materials*. 2nd ed. Dowden, Hutchinson and Ross, Inc. Stroudsburg (1975).
- [47] Д.И. Бринкевич, Н.В. Вабищевич, В.С. Просолович. *Вестн. БГУ. Сер. 1. Физика. Математика. Информатика* **1**, 41 (2010).
- [48] И.П. Лисовский, И.З. Индутный, Б.Н. Гненный, П.М. Литвин, Д.О. Мазунов, А.С. Оберемок, Н.В. Сопинский, П.Е. Шепелявый. *ФТП* **37**, 1, 98 (2003).
- [49] T. Kimura, Sh. Kagiya, Sh. Yugo. *Thin Solid Films* **94**, 191 (1982).
- [50] S.P. Wong, D. Chen, L.C. Ho, H. Yan, R.W.M. Kwok. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **140**, 70 (1998).
- [51] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **54**, 2, 181 (1993); [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/](http://henke.lbl.gov/optical_constants/)
- [52] D. Chen, W.Y. Cheung, S.P. Wong. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **148**, 589 (1999).
- [53] J.K.N. Lindner, K. Volz, U. Preckwinkel, B. Gotz, A. Frohnwieser, B. Stritzker, B. Rauschenbach. *Mater. Chem. Phys.* **46**, 2–3, 147 (1996).
- [54] P. Martin, B. Daudin, M. Dupuy, A. Ermolieff, M. Olivier, A.M. Papon, G.J. Rolland. *J. Appl. Phys.* **67**, 6, 2908 (1990).
- [55] С.А. Апрельов. Многоволновая рентгеновская рефрактометрия для анализа многокомпонентных пространственно упорядоченных структур. Автореф. канд. дис. Моск. гос. ин-т электрон. техники, М. (2007). 28 с.