

06

Кристаллизация и формирование карбида кремния в двухслойных аморфных пленках кремний-углерод при электронном облучении

© А.И. Сидоров,¹ Е.Я. Лекс,² О.А. Подсвилов,² А.Ю. Виноградов³

¹ Университет ИТМО,
199034 Санкт-Петербург, Россия

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sidorov@oi.ifmo.ru

Поступило в Редакцию 6 июля 2022 г.

В окончательной редакции 2 августа 2022 г.

Принято к публикации 9 августа 2022 г.

Показано, что облучение сфокусированным электронным лучом с энергией электронов 10 keV двухслойных аморфных пленок кремний-углерод толщиной 60 nm приводит к частичной кристаллизации пленок. Кроме того, в облученной зоне формируется слой кристаллического карбида кремния, обладающий люминесцентными свойствами. Наблюдаемые явления подтверждены методами спектроскопии комбинационного рассеяния и спектрами люминесценции.

Ключевые слова: кремний, углерод, карбид кремния, пленка, структура, электронный луч, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53444.180-22

Введение

Углерод и материалы на его основе играют важную роль в науке и технологиях. Это, в частности, включает в себя исследование свойств аморфных и разупорядоченных углеродов, а также всего спектра углеродных материалов — от графита и алмаза до углеродных полимеров [1–9]. Аморфный и алмазоподобный углерод широко используются в разных областях человеческой деятельности, таких как покрытия для жестких магнитных дисков, антиотражающие покрытия, трибологические элементы, биомедицинские покрытия и микроэлектромеханические системы [6,7]. Графиты и углеродные нанотрубки используются также в батареях и аккумуляторах [10].

Углерод и кремний, а также материалы на их основе, такие как карбид кремния, играют важную роль в науке и технологиях. Электроника на основе кремния произвела переворот в телекоммуникациях и компьютерных системах [11,12]. Карбид кремния (SiC) является весьма привлекательным материалом для микроэлектроники и оптоэлектроники благодаря широкой запрещенной зоне, высокой теплопроводности, прекрасной термической и химической стабильности и устойчивости к воздействию радиации [13]. SiC имеет более 170 политипов [14].

Существует много методов синтеза пленок из углерода, кремния и карбида кремния. К ним относятся: эпитаксия [15], магнетронное распыление [16–18], ионная имплантация [19]. В ряде работ отмечается влияние условий синтеза на структуру синтезированных пленок.

Как правило, синтез данных материалов в кристаллической фазе проводится при высоких температурах.

Сфокусированный электронный луч с относительно малыми энергиями электронов (1–10 keV) является мощным инструментом для локальной модификации приповерхностных слоев материалов. Воздействие электронов приводит к разрыву химических связей материала, ионизации компонентов материала и может сопровождаться структурными изменениями в нем. В процессе облучения электроны теряют энергию в приповерхностном слое мишени, а термализованные электроны создают отрицательно заряженную область на поверхности и в приповерхностном слое диэлектрических мишеней [20,21]. Это приводит к полевой миграции подвижных положительных ионов в отрицательно заряженную область, что вызывает локальное изменение химического состава материала [22,23]. Данный процесс может сопровождаться локальной кристаллизацией аморфных и стеклообразных материалов [24,25].

Результаты воздействия электронов на материалы очень разнообразны. Воздействие электронного луча позволяет формировать металлические наночастицы в металлосодержащих кристаллах и стеклах [24–27], а также формировать люминесцентные центры [27]. Воздействие электронов может приводить к трансформации аморфной фазы в кристаллическую фазу в таких материалах, как ZrO₂, TiO₂, кремний, некоторые сплавы, например, Fe–C и т.д. [28–35]. Достоинством электронно-лучевой модификации материалов является то, что электронный луч может быть сфокусирован в

пятно диаметром менее 10 nm. Это дает возможность модифицировать свойства материалов в наномасштабах.

Целью настоящей работы было изучение структурных изменений в двухслойных аморфных тонких пленках кремний-углерод при облучении электронами с энергией 10 keV. Показаны структурные изменения в аморфных тонких пленках кремния и углерода и предложен новый метод синтеза карбида кремния, который имеет место при низких температурах.

1. Материалы и методы

В экспериментах были использованы двухслойные кремний-углеродные пленки на подложках из силикатного стекла, изготовленные методом магнетронного распыления. Толщина каждой пленки было равна 30 nm. Было приготовлено две группы образцов. В I группе пленка кремния была нанесена на пленку углерода. Во II группе образцов пленка углерода была нанесена на пленку кремния. Аморфные пленки углерода и кремния приготавливались методом магнетронного распыления на постоянном токе углеродных и кремниевых мишеней в разряде аргона. Подложки нагревались только излучением плазмы от температуры 20°C в начале процесса нанесения пленки до температуры 80°C в конце процесса. Известно, что при таких температурах кристаллизации пленок не происходит. До нанесения пленок были определены режимы напыления для получения необходимой толщины пленок. Давление аргона в камере во время напыления было равно 0.01 Pa, время напыления — 15 min.

Облучение образцов электронами проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL-2 (JEOL) при комнатной температуре. Энергия электронов была равна 10 keV. Плотность электронного тока в сфокусированном пучке составляла 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, а доза электронного облучения — 30 mC/cm^2 . Диаметр электронного луча на поверхности образцов был равен 1 mm для удобства оптических измерений. Облучение проводилось при давлении в камере 10^{-5} Pa.

Рамановские спектры измерялись с помощью рамановского микроскопа inVia Raman microscope (Renishaw) с произвольной поляризацией и длиной волны возбуждения 633 nm. Измерения проводились не только в облученной зоне пленки, но и на поверхности стекла. Было установлено, что рамановские полосы стекла не перекрывают рамановские полосы пленки (см. ниже), а значит, не влияют на результаты измерений. Спектры люминесценции измерялись с помощью спектрофлуориметра LS-55 (Perkin Elmer) при длине волны возбуждения 310 nm. Спектральные измерения проводились при комнатной температуре.

2. Результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что результаты для I и II групп образцов примерно одинаковы, различаются только интенсивности рамановских пиков, поэтому ниже будут представлены результаты только для I группы образцов. После электронного облучения облученные зоны образцов становятся более темными по сравнению с окружающими областями. На рис. 1, *a* показан рамановский спектр необлученной кремний-углеродной пленки. Из рисунка видно, что наиболее интенсивная полоса состоит из двух перекрывающихся полос максимумами на 1350 и 1500 cm^{-1} . Первый пик (*D1*) соответствует дышащей моде A_{1g} аморфного углерода. Эта мода запрещена в кристаллическом графите и появляется только в аморфном углероде и в разупорядоченном графите [36,37]. Второй пик (*G*) относится к моде растяжения связи между парой sp^2 -атомов углерода. Эта мода имеет симметрию E_{2g} . В идеальном кристаллическом графите максимум этого пика приходится на частоту 1581 cm^{-1} . При увеличении разупорядоченности в углероде этот пик сдвигается в область меньших частот [36]. Другие интенсивные пики относятся к стеклянной подложке. Согласно [35–37], полоса с максимумом на $\nu = 1075 \text{ cm}^{-1}$ соответствует моде растяжения Si–NBO (NBO — nonbridging oxygen, немостиковый кислород). Полоса вблизи $\nu = 800 \text{ cm}^{-1}$ относится к симметричным модам растяжения в анионной структурной единице $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Полоса с максимумом на $\nu = 600 \text{ cm}^{-1}$ соответствует симметричным дышащим колебаниям кислорода в четырехзвенных и трехзвенных силоксановых кольцах, состоящих из SiO_4 тетраэдров. Полоса вблизи 465 cm^{-1} может быть отнесена к вибрациям связей в Si–O–Si в 4–6-звенных силоксановых кольцах.

На рис. 1, *b* показана рамановская полоса в интервале частот 1100–1800 cm^{-1} до и после электронного облучения. Из рисунка видно, что после электронного облучения полоса становится более структурированной, а пики становятся более узкими. Пик *G* смещается в область больших частот. Это указывает на уменьшение разупорядоченности в пленке углерода. Кроме того, появляется пик на $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$.

На рис. 1, *c* показано разложение на гауссианы кривой 2 из рис. 1, *b*. Из рисунка видно, что рамановская полоса состоит из 5 пиков. Три *D3* пика на частотах 1460, 1520 и 1550 cm^{-1} вызваны колебаниями в разупорядоченном графите [7,32,33]. *G*-пик смещен на $\nu = 1580 \text{ cm}^{-1}$. Это указывает на появление графитоподобных структур. *D2*-пик на $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$ характеризует колебания на поверхности пленки графита. Из рисунка также видно, что *D*-пик на $\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$, вызванный дышащими модами в аморфном углероде, исчезает. Таким образом, электронное облучение приводит к частичной кристаллизации аморфного углерода в графитоподобные структуры.

На рис. 1, *d, e* показаны рамановские спектры кремний-углеродной пленки в диапазонах частот 450–650 и

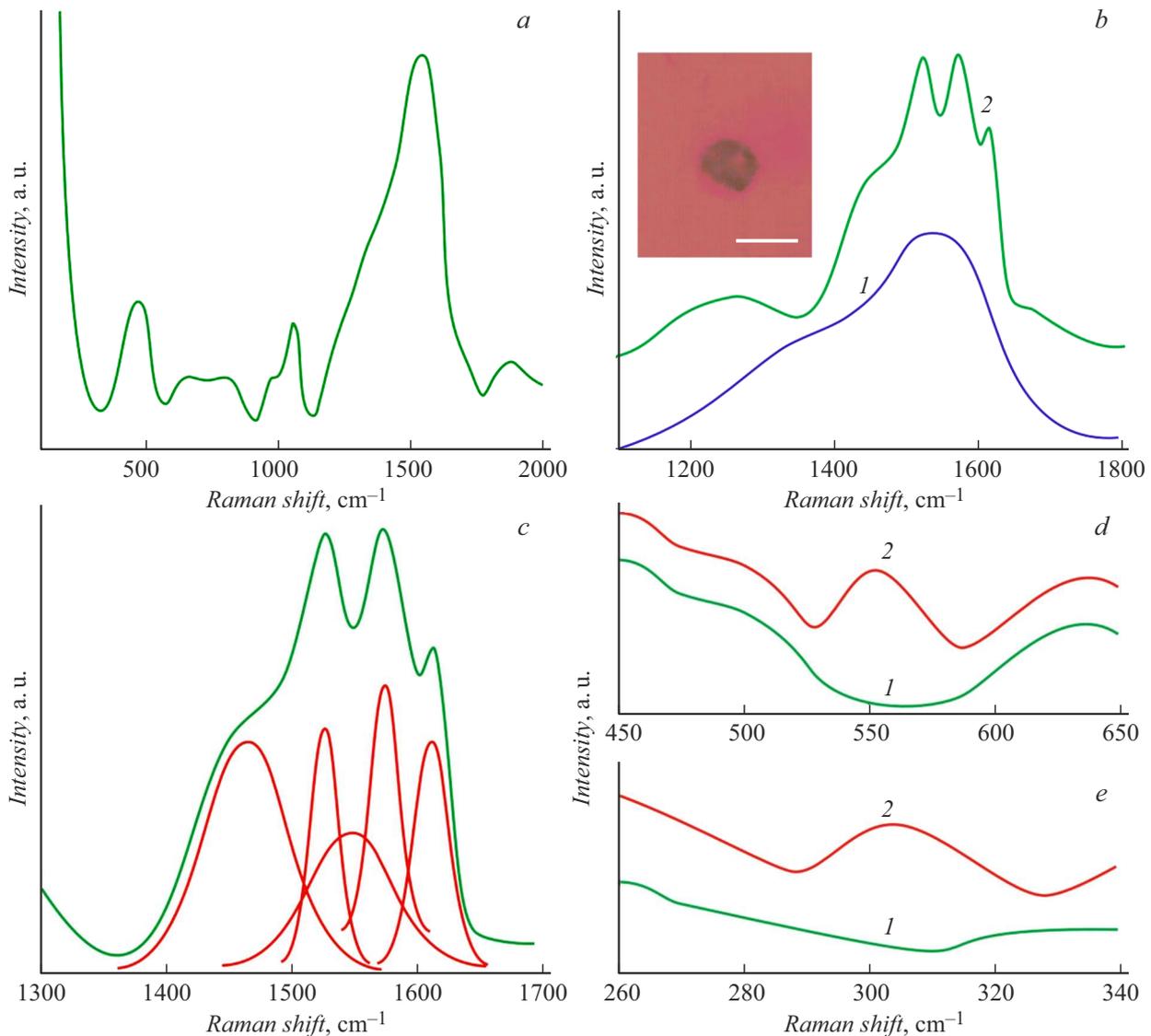


Рис. 1. Рамановские спектры пленки кремний-углерод на подложке из силикатного стекла: *a* — общий вид рамановского спектра необлученной пленки; *b, d, e-1* — до облучения, *2* — после облучения; *c* — разложение на гауссианы кривой *2* на рис. 1, *b*. На вставке — фотография облученной зоны. Масштаб 2 mm.

260–340 cm^{-1} до и после электронного облучения. Из рисунка видно, что электронное облучение приводит к появлению рамановских полос на частотах вблизи 550 и 305 cm^{-1} . Первая полоса отвечает за колебания в поперечной оптической моде кристаллического кремния. Вторая полоса может быть соотнесена с поперечной акустической модой второго порядка кристаллического кремния [38]. Обе полосы уширены из-за разупорядоченности структуры кристаллического кремния. Таким образом, электронное облучение приводит к частичной кристаллизации аморфного кремния.

Эксперименты показали, что электронное облучение приводит к появлению яркой желтой люминесценции в облученной зоне (вставка в рис. 2). Спектр люминесценции показан на рис. 2. Из рисунка видно, что в спектре

люминесценции присутствуют две полосы: интенсивная и узкая полоса люминесценции с максимумом на длине волны 380 nm и широкая полоса люминесценции с максимумом на длине волны 550 nm. Такая люминесценция характерна для 4H-SiC и 6H-SiC (гексагональные формы карбида кремния). Первая полоса люминесценции вызвана экситонными переходами, вторая полоса — переходами с глубоких примесных уровней в запрещенной зоне, сформированными дефектами кристаллической решетки карбида кремния [39].

Для подтверждения формирования карбида кремния при электронном облучении были исследованы рамановские спектры в диапазоне частот 700–1000 cm^{-1} (рис. 3). Две полосы присутствуют до и после электронного облучения. Разложению на гауссианы на рис. 3

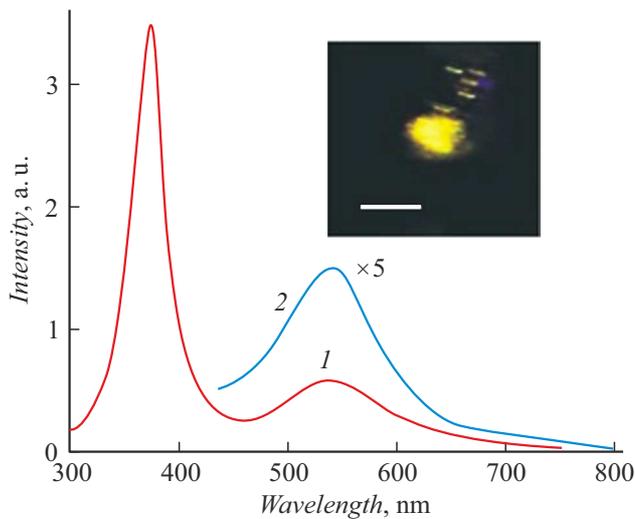


Рис. 2. Спектры люминесценции кремний-углеродной пленки после электронного облучения. Длина волны возбуждения: 1 — 300, 2 — 390 нм. Вставка: фотография люминесценции в облученной зоне. Масштаб 1 мм.

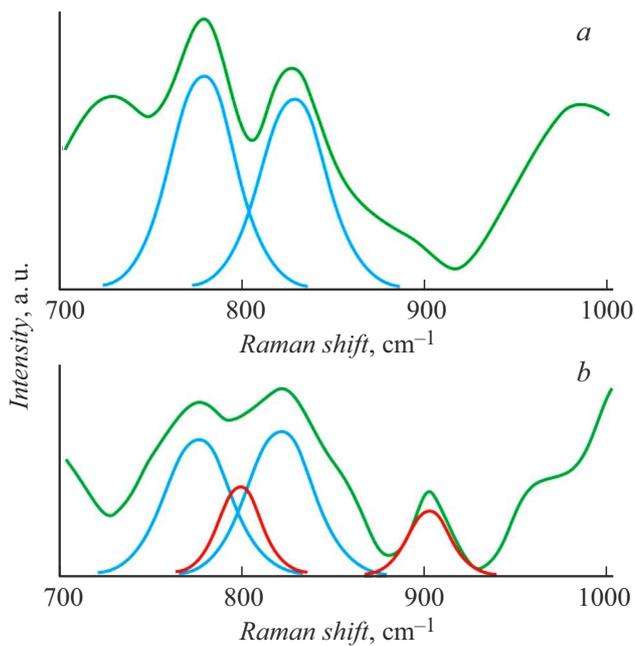


Рис. 3. Рамановские спектры кремний-углеродной пленки в спектральном интервале 700–1000 cm^{-1} и их разложение на гауссианы (синие и красные кривые (в онлайн версии)). *a* — до электронного облучения, *b* — после электронного облучения.

соответствуют синие кривые (в онлайн версии). Они относятся к симметричным модам растяжения в анионной структурной единице $(\text{SiO}_4)^{4-}$ силикатного стекла [40–42]. Электронное облучение приводит к появлению двух широких полос на частотах 790 и 900 cm^{-1} . Первая полоса соответствует поперечной оптической моде 6Н–SiC, вторая полоса — продольной оптической моде

6Н–SiC [43,44]. Уширение полос связано с образованием структурных дефектов при электронном облучении. Кроме того, электронное облучение может приводить к формированию других политипов SiC, имеющих полосы в данной области частот. Например, 4Н–SiC, 2Н–SiC, 15R–SiC [45]. Таким образом, электронное облучение двухслойной кремний-углеродной пленки приводит к формированию в облученной зоне кристаллического карбида кремния.

Численное моделирование показало, что температура приповерхностного слоя стекла при электронном облучении электронами с энергией 10 keV не превышает 120°C. Электроны с данной энергией практически не теряют энергию в кремний-углеродной пленке толщиной 60 нм. Моделирование, проведенное методом Монте-Карло, показало, что максимум энергетических потерь электронов лежит под поверхностью стекла на глубине примерно 200 нм (рис. 4).

Таким образом, тепловые процессы и непосредственное воздействие первичных электронов не могут оказывать влияние на процессы кристаллизации в пленке. В процессе облучения электронами происходит эмиссия вторичных электронов в основном из подложки. Эмиссия вторичных электронов состоит из упруго и неупруго рассеянных электронов и из собственно вторичной электронной эмиссии [46]. Полный коэффициент вторичной электронной эмиссии для энергии первичных электронов 0.5–10 keV в кварцевом стекле достигает 4 [46]. Максимальная глубина выхода собственно вторичных электронов не превышает 10 нм. Энергия вторичных электронов лежит в диапазоне единиц-десятков электрон-вольт [46]. Поэтому воздействие вторичных электронов, выходящих из стекла в кремний-углеродную пленку, аналогично воздействию лазерного излучения, которое также может приводить в кристаллизации

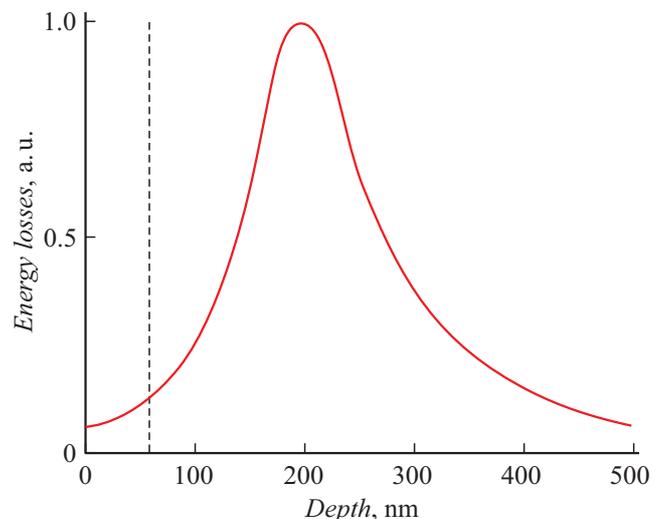


Рис. 4. Расчетное распределение энергетических потерь электронов в силикатном стекле с двухслойной пленкой кремний-углерод. Энергия электронов равна 10 keV. Штрих — граница между пленкой и стеклом.

аморфных материалов. Вторичные электроны, имеющие указанные выше энергии, разрывают ковалентные связи, присутствующие в аморфных кремнии и углероде. Это вызывает изменение в структуре атомного кластера в аморфном состоянии. В результате происходит изменение равновесного состояния атомов вблизи пары атомов с разорванными химическими связями. После таких изменений положения атомов может возникнуть новая атомная структура. И она может быть подобна структурной единице кристаллической решетки. Преобразование аморфной фазы в кристаллическую в данном случае возможно, так как кристаллическое состояние имеет меньшую потенциальную энергию, чем аморфное состояние. Подобные же процессы приводят к формированию карбида кремния на границе между кремниевой и углеродной пленками. Таким образом, облучение электронами кремний-углеродной пленки по сравнению с традиционными методами позволяет синтезировать карбид кремния при очень низкой температуре. Так, например, в [15] пленка SiC выращивалась методом эпитаксии при 1100–1350°C, в [19] пленка SiC была сформирована методом ионно-лучевого нанесения при 700–1220°C.

Заключение

Эксперименты показали, что при электронном облучении тонких двухслойных аморфных пленок кремний-углерод происходит частичная кристаллизация пленок. На границе между кремнием и углеродом формируется кристаллический карбид кремния гексагональной формы в основном 6H–SiC. Основной вклад в данные процессы вносят вторичные электроны, которые разрывают химические связи в аморфных кремнии и углероде, что позволяет формироваться новым структурным единицам, характерным для кристаллического кремния и углерода, а также карбида кремния.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке программой „Приоритет 2030“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Casiraghi, J. Robertson, A.C. Ferrari. *Mater. Today*, **10**, 44 (2007).
- [2] R. Hauert. *Tribol. Int.*, **37**, 991 (2004).
- [3] J.P. Sullivan, T.A. Friedmann, K. Hjort. *MRS Bull.*, **26**, 309 (2001).
- [4] A.C. Ferrari. *Surf. Coat. Technol.*, **180–181**, 190 (2004).
- [5] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000).
- [6] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **64**, 075414 (2001).
- [7] C. Casiraghi, A.C. Ferrari, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **72**, 085401 (2005).
- [8] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson. *Phys. Rev. B*, **67**, 155306 (2003).
- [9] B. Racine, A.C. Ferrari, N.A. Morrison, I. Hutchings, W.I. Milne, J. Robertson. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5002 (2001).
- [10] A.C. Ferrari, J. Robertson. *Philos. Trans. R. Soc. Ser. A*, **362**, 2267 (2004).
- [11] P.B. Griffin, J.D. Plummer, M.D. Deal. *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice, and Modeling* (Prentice Hall, NY, 2000)
- [12] H.S. Nalwa (ed.). *Silicon Based Materials and Devices* (Academic Press, NY, 2001)
- [13] O. Kordina, L.O. Bjorketun, A. Herry, C. Hallin, R.C. Glass, L. Hultman, J.E. Sundgren, E. Janzen. *J. Cryst. Growth*, **154**, 303 (1995).
- [14] M.J. Pelletier. *Analytical Applications of Raman Spectroscopy* (Blackwell Science, UK, 1999)
- [15] T.S. Perova, J. Wasyluk, S. A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1507 (2010). DOI: 10.1007/s11671-010-9670-6
- [16] Y. Cheng, X. Huang, Z. Du, J. Xiao. *Opt. Mater.*, **73**, 723 (2017).
- [17] W. Yizhe, T. Zha-ma, Y. Zhenming, S. Hui, G. Jianhong, J. Gao. *Chin. J. Phys.*, **64**, 79 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.01.006>
- [18] M. Qi, J. Xiao, Y. Cheng, Z. Wang, A. Jiang, Y. Guo, Z. Tao. *AIP Adv.*, **7**, 085012 (2017).
- [19] И.В. Миргородский, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, А.В. Семенов, В.М. Пузиков. *ФТП*, **48** (6), 731 (2014). [I.V. Mirgorodskiy, L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, A.V. Semenov, V.M. Puzikov. *Semiconductors*, **48** (6), 711 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063782614060207>]
- [20] M. Touzin, D. Goeriot, C. Guerret-Picourt, D. Juve, D. Treheux, H.-J. Fitting. *J. Appl. Phys.*, **99**, 114110 (2006).
- [21] А.И. Игнатъев, А.В. Нащекин, В.М. Неведомский, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, А.П. Соловьев, О.А. Усов. *ЖТФ*, **81** (5), 75 (2011). [A.I. Ignatiev, A.V. Naschekin, D.M. Nevedomsky, O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov, A.P. Soloviev, O.A. Usov. *Techn. Phys.*, **56** (5), 662 (2011). <https://doi.org/10.1134/S1063784211050148>]
- [22] N. Jiang, J. Qiu, J.C.H. Spence. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 143112 (2005).
- [23] О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, Д.В. Чураев. *ЖТФ*, **84** (11), 96 (2014). [O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov, D.V. Churaev. *Tech. Phys.*, **59** (11), 1674 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1063784214110218>]
- [24] А.В. Востоков, И.А. Верзин, А.И. Игнатъев, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров. *Опт. и спектр.*, **109** (3), 407 (2010). [A.V. Vostokov, I.A. Verzin, A.I. Ignat'ev, O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov. *Opt. Spectr.*, **109** (3), 366 (2010).]
- [25] E.S. Bochkareva, N.V. Nikonov, O.A. Podsvirov, M.A. Prosnikov, A.I. Sidorov, *Plasmonics*, **11**, 241 (2016).
- [26] E.S. Bochkareva, A.I. Sidorov, U.V. Yurina, O.A. Podsvirov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **403**, 1 (2017).
- [27] E.A. Ilina, A.I. Sidorov, U.V. Yurina, O.A. Podsvirov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **412**, 28 (2017).
- [28] A.G. Bagmut, V.M. Beresnev. *Phys. Sol. State.*, **59**, 151 (2017).
- [29] S.R. Nitul, S.-G. Kim, J.B. Chou, J. Abed, J. Viegas, M. Jouiad. *MRS Adv.*, **1**, 825 (2015).
- [30] T. Bret, T. Hofmann, K. Edinger. *Appl. Phys. A*, **117**, 1607 (2014).

- [31] A. Botman, J.J.L. Mulders, C.W. Hagen. *Nanotechnol.*, **20**, 372001 (2009).
- [32] S.M. Zharkov, L.I. Kveglis, *Phys. Sol. Stat.*, **46**, 969 (2004).
- [33] J. Shim, J.A. Rivera, R. Bashir. *Nanoscale*, **5**, 10887 (2013).
- [34] N. Jianga B. Wu, J. Qiu, J.C.H. Spence. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 161909 (2007).
- [35] A.I. Sidorov, N.S. Zaitsev, O.A. Podsvirov. *Phys. B: Cond. Mat.*, **598**, 412439 (2020).
- [36] A. Sadezky, H. Muchkenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl. *Carbon*, **43**, 1731 (2005).
- [37] S. Karekin, D. Esmeryan, E.C. Castano, H.A. Bressler, M. Abolghasemibizaki, P.C. Fergusson, A. Roberts, R. Mohammadi. *Diamond Related Mater*, **75**, 58 (2017).
- [38] S. Piscanec, A.C. Ferrari, M. Cantoro, S. Hofmann, J.A. Zapien, Y. Lifshitz, S.T. Lee, J. Robertson. *Mater. Sci. Eng. C*, **23**, 931 (2003).
- [39] I.G. Aksyanov, I.V. Kul'kova, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, M.E. Kompana. *Phys. Sol. State*, **51**, 2469 (2009).
- [40] G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom (ed.). *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology* (Springer Dordrecht, 2000), v. 2.
- [41] A. Quaranta, A. Rahman, G. Mariotto, C. Maurizio, E. Trave, F. Gonella, E. Cattaruzza, E. Gibaudo, J.E. Broquin. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 3757 (2012).
- [42] A. Osipov, L. Osipova, R. Zainullina. *Int. J. Spectrosc.* **2015**, 572840 (2015).
- [43] J. Wasyluk, T.S. Perova, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin, *Mater. Sci. Forum*, **359–362**, 645 (2010).
- [44] Р.В. Конакова, А.Ф. Коломыс, О.Б. Охрименко, В.В. Стрельчук, Е.Ю. Волков, М.Н. Григорьев, А.М. Светличный, О.Б. Спиридонов. *ФТП*, **47** (6), 802 (2013). [R.V. Konakova, O.F. Kolomys, O. Okhrimenko, V.V. Strelchuk, E.Yu. Volkov, M.N. Grigoriev, A.M. Svetlichnyi, O.B. Spiridonov. *Semiconductors*, **47** (6), 812 (2013).]
- [45] S. Nakashima, H. Harima. *Phys. Stat. Sol. A*, **162**, 39 (1997).
- [46] H. Semat, J.R. Albright. *Introduction to Atomic and Nuclear Physics* (Chapman and Hall, London, 1972)