

06

Релаксирующие слои карбида кремния на кремниевой подложке, выращенные магнетронным распылением

© Ш.М. Рамазанов, Г.М. Рамазанов

ООО „СИКЛАБ“, Махачкала
Дагестанский государственный университет, Махачкала
E-mail: ramazanv@mail.ru

В окончательной редакции 10 июля 2013 г.

Магнетронным распылением получены эпитаксиальные слои карбида кремния 3С-политипа на подложках Si(111) структурного совершенства с $\omega_\theta = 1.4^\circ$. Методами рентгеновской дифракции, комбинационного рассеивания света и атомно-силовой микроскопии исследована кристаллическая структура и морфология поверхностей 3С-SiC/Si(111) гетероструктур в зависимости от толщины пленок. Замечено, что при магнетронном распылении дополнительная энергия ионизированных частиц, приносимая к подложке Si(111), способствует формированию сильных С–С и β -SiC связей, что затрудняет пересечение границы зерен дислокациями с увеличением времени роста.

Освоение широкозонных материалов: карбида кремния, нитридов III группы и их твердых растворов, — становится одним из главных направлений развития современной полупроводниковой электроники. Из-за термомеханических, электрических и структурных свойств SiC является одним из главных претендентов для гетероэпитаксии на ее поверхности нитридных структур. В настоящее время перспективность в использовании карбида кремния в виде буферного слоя между нитридами III группы и кремнием выдвинула этот материал в ряд наиболее интенсивно изучаемых полупроводников. Синтез качественных SiC/Si „templates“ избавит от проблемы получения монокристаллических пластин SiC большого диаметра, их высокой стоимости, а также позволит быстро интегрировать их в кремниевую технологию. Трудность гетероэпитаксии SiC на Si(111) заключается в их большом ($\sim 20\%$) рассогласовании кристаллических решеток. Ростовая температура для слоев β -SiC снизу ограничена минимальной температурой карбидообра-

зования ($\sim 800^\circ\text{C}$) [1], а сверху — температурой сублимации кремния с поверхности $T_{gr} = 1350^\circ\text{C}$ [2].

На сегодняшний день для эпитаксии SiC на Si задействовано множество различных способов. В этих работах структурное совершенство эпитаксиальных слоев в основном оценивалось полушириной кривой рентгеновской дифракции (FWHM) и кривой качания ω_θ . Авторами [3] методом пульсирующего лазерного осаждения (PLD) получены слои SiC на Si(100) с температурой подложки $T_{sub} = 370^\circ\text{C}$ и с последующим отжигом структуры при 1200°C ; параметр FWHM эпитаксиального слоя составил $\sim 0.7^\circ$ с межплоскостным расстоянием 2.53 \AA . С помощью молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE) на подложках Si(111) выращены слои SiC с FWHM $\sim 0.34^\circ$ при $T_{sub} = 1100^\circ\text{C}$ [4]. Методом химической конверсии в потоке углеводородов (HVCVD) получены слои SiC с FWHM $\sim 3^\circ$ [5].

Применение метода магнетронного распыления для создания структур описано в ряде работ [6–8]. Эти работы в основном посвящены получению слоев SiC методом реактивного магнетронного распыления кремниевой мишени в атмосфере Ar и различных углеводородов (C_2H_2 , CH_4 и др.). В результате были получены аморфные, пористые и поликристаллические слои карбида кремния, кристаллическая структура которых значительно уступает по качеству эпитаксиальным слоям толщиной порядка 300 nm , изготовленным методом CVD с $\omega_\theta \approx 0.83^\circ$ [9].

Целью данной работы было обнаружение влияния одного из основных технологических факторов магнетронного распыления — вклада энергии ионизированных частиц — на формирование релаксирующихся по толщине слоев SiC, получаемых на кремниевой подложке.

В качестве подложек использовались полированные пластинки кремния размерами около $10 \times 15 \text{ mm}$, толщиной $300 \mu\text{m}$, с ориентацией поверхности, отклоненной от плоскости (111). Для удаления естественного окисла подложки Si предварительно очищались в растворе HF.

Нанесение слоя SiC на Si(111) производилось методом магнетронного распыления. Энергетическое распределение распыляемых частиц, высокая чистота технологии, хорошо контролируемая скорость нанесения, отсутствие необходимости использования экологически вредных реагентов — эти достоинства технологии магнетронного распыления создают предпосылки для ее применения при выращивании эпитаксиальных слоев SiC на поверхности кремниевых пластин. В поисках качественной гетероэпитаксии при магнетронном напылении кроме управления температурой подложки, которая ограничена для кремния температурой

плавления $\sim 1415^\circ\text{C}$, можно управлять энергией распыленных частиц в приповерхностном квазислое. Ионизированные атомы, а также их соединения прибывают к поверхности растущей пленки с большей частью своей начальной энергии (до $E_i = 20\text{ eV}$). В результате они обеспечивают значительную долю энергии, приносимой к растущей пленке 3C-SiC, что облегчает кинетические процессы миграции адатомов по поверхности.

В качестве мишени использовалась таблетка диаметром 60 и толщиной 5 mm, изготовленная из поликристаллического SiC. Распыление проводилось в атмосфере Ar (99.999% чистоты) при разрядном токе плотностью $2\text{--}5\text{ mA/cm}^2$ и давлении в камере от $0.6 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-3}\text{ mm Hg}$. Температура подложки около 950°C . Расстояние мишень–подложка 5 cm.

В данной работе показаны результаты исследований SiC/Si(111) структур, полученные при приблизительно одинаковых ростовых условиях, отличие только в продолжительности роста. Рассмотрим образец № 1 толщиной $\sim 140\text{ nm}$, находящийся на стадии зародышеобразования, и образец № 2 толщиной $\sim 420\text{ nm}$, прошедший дальнейшую эволюцию. Результат распыления в течение 360 s схож с графитизацией поверхности подложки (рис. 1, кривая 1). Структурные исследования проводились методом рентгенодифракционного анализа (XRD) на дифрактометре PANalytical Empyrean на $\text{CuK}\alpha_1$ -излучении. Образцы также были исследованы методом комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны возбуждения $\lambda = 532\text{ nm}$ (при температуре $\sim 300\text{ K}$) и сканирующей атомно-силовой микроскопией (AFM) на Ntegra Spectra (NT-MDT).

В спектрах XRD образца № 1 (рис. 1, кривая 2) в области сканирования $2\theta \sim 24\text{--}48^\circ$ идентифицируются линии при 28.43° и 35.68° . Первый пик соответствует подложке Si(111) с межплоскостным расстоянием 3.136 \AA . Пик в области 35.68° совпадает с кубической модификацией карбида кремния 3C-SiC(111) с $d_{hk1} = 2.515\text{ \AA}$ (FWHM $\sim 0.25^\circ$), отличие от справочного значения $\Delta d_{hk1} = 0.005\text{ \AA}$ (ICSD Reference code: 98-002-4217, $d_{hk1} = 2.510\text{ \AA}$, $2\theta = 35.73^\circ$). Этот сдвиг линии для 3C-SiC происходит за счет преобладания в эпитаксиальной пленке атомов углерода, вероятно, возникающего за счет отличия скоростей распыления $v_C > v_{\text{Si}}$. В начальный момент распыления приповерхностная область мишени обедняется углеродом, а далее скорости выравниваются: $v_C = v_{\text{Si}}$. Большая энергия связей в SiC (1086.2 kJ/mol) стягивает

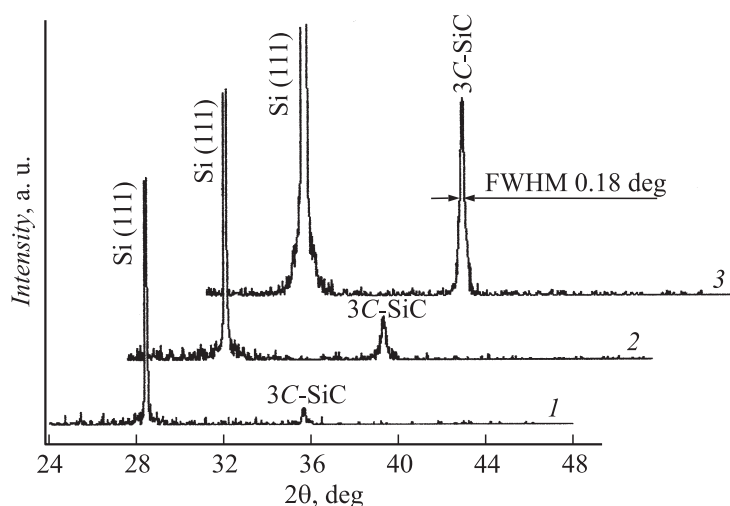


Рис. 1. Дифрактограммы от структуры 3C-SiC/Si(111): 1 — образец со временем распыления 360 s, 2 — образец № 1, 3 — образец № 2 с FWHM $\sim 0.18^\circ$.

кристаллическую решетку на границе пленка–подложка, что видно из смещения пика 3C-SiC в спектре XRD (рис. 1, кривые 1, 2) в сторону больших 2θ углов, вследствие чего разница в параметрах решеток ($a_{\text{SiC}} = 0.453 \text{ \AA}$, $a_{\text{Si}} = 0.543 \text{ \AA}$) приводит к „реконструкции поверхности“ с образованием смачивающего слоя (рис. 1, кривая 2). При увеличении толщины пленки в спектрах XRD образца № 2 (рис. 1, кривая 3) идентифицируются линии 28.44° и 35.70° . Межплоскостное расстояние для подложки Si(111) принимает значение $d_{hkl} = 3.135 \text{ \AA}$, у пленки 3C-SiC $d_{hkl} = 2.513 \text{ \AA}$ (FWHM $\sim 0.18^\circ$). Улучшение параметра FWHM с увеличением времени роста обусловлено в основном толщиной пленок. Следовательно, происходит смещение узлов в кристаллической решетке в направлении роста 3C-SiC.

Исследование структур атомно-силовой микроскопией морфологии поверхностей структур 3C-SiC/Si(111) показало процесс зарождения (образец № 1, рис. 2, *a*, стрелками отмечены центры рекристаллизации) и результат их дальнейшей эволюции (образец № 2, рис. 2, *b*). Шероховатость образца № 1 — 8.4 nm, образца № 2 — 31.4 nm, что

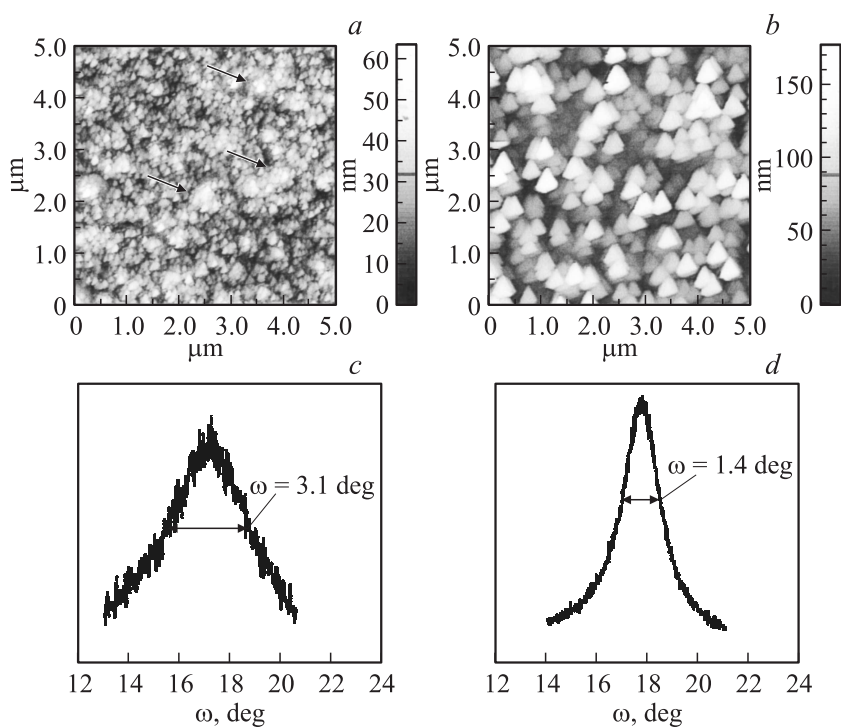


Рис. 2. AFM поверхности структур 3C-SiC/Si(111), *a* — образец № 1, начальная стадия роста; *b* — образец № 2, эпитаксиальный слой; *c* и *d* — соответственно их кривые качания с $\omega_\theta = 3.1^\circ$ и $\omega_\theta = 1.4^\circ$.

свидетельствует о снижении плотности кристаллитов и возрастании их размеров в зависимости от толщины пленки. Рассогласование параметров кристаллических решеток пленки 3C-SiC и подложки Si(111) компенсируется изменением размеров ячейки слоя. В результате этого слой в начальный момент роста оказывается биаксиально напряженным, а его граница раздела когерентно сопряжена с подложкой. Далее энергия деформации, накапливающаяся в пленке, релаксируется пропорционально толщине растущего слоя. На рис. 2, *c* и *d* показаны кривые качания для образцов № 1, где $\omega_\theta = 3.1^\circ$, и для образца № 2, где $\omega_\theta = 1.4^\circ$ соответственно.

Авторами [10] методом химической конверсии при температуре подложки $\approx 950^\circ\text{C}$ были получены слои 3C-SiC на подложке Si(111) с развитой морфологией поверхности. Полученная пленка в этом случае обладала разориентированной структурой с очень большим значением FWHM — 3° при толщине слоя $2\ \mu\text{m}$. Сложность получения упорядоченного слоя пленки заложена в самой природе фазового превращения первого рода. При гетерогенном превращении одной фазы в другую по всему объему получаемого слоя возникают зародыши новой фазы, которые, сливаясь друг с другом, под воздействием прорастающих дислокаций несоответствия в этом случае образуют поликристаллический материал.

В нашем случае при магнетронном распылении, благодаря тому что ионизированные атомы углерода обладают большей энергией связи с поверхностными атомами подложки Si(111) и образуют связи C–C, формируется высокоориентированный 3C-SiC слой. Это можно объяснить технологической особенностью — ионизацией, благодаря которой в приповерхностном слое подложки создаются сильные sp^2 - и даже sp^3 -связи. Вероятно, на фронте роста (квасислоя) самоорганизуется диффузионный барьер в виде включений твердофазного углерода (наноалмаза, графита) и β -SiC, что затрудняет пересечение границы зерен дислокациями. Данные по содержанию аллотропных модификаций углерода в приповерхностном слое подложки подтверждаются анализом спектров комбинационного рассеивания. Соответствующие им спектры в области волн $1000\text{--}3000\ \text{cm}^{-1}$ были изучены авторами [11]. Они производили отжиг детонационных наноалмазов в аргоновой атмосфере при температуре 1600°C . Полученные при этом спектры КРС были схожи со спектрами КРС от образца на начальной стадии распыления в течение 360 s (соответствующий рис. 1, кривая 1 спектра XRD). В данной высокочастотной области спектра в образце наблюдались две характерные полосы КРС первого порядка, называемые D- и G-пиками ($\sim 1347\ \text{cm}^{-1}$ и $\sim 1589\ \text{cm}^{-1}$ соответственно) и показывающие наличие графитовой sp^2 -фазы [12]. В этих спектрах была замечена и линия 2D-пика на $2672\ \text{cm}^{-1}$, являющегося модой D-пика. Этот пик позволяет судить о взаимодействии графеновых слоев с большей энергией когезии в частице графита [13]. Исследование методом КРС образцов № 1 и 2 показало существенное снижение интенсивности линий в высокочастотной области спектра по отношению к линиям 3C-SiC пленки.

Следовательно, при магнетронном распылении в энергетическом балансе формирования эпитаксиального слоя 3C-SiC на поверхности Si(111) подложки участвует дополнительная энергия, вероятно, накопленная за счет ионизированных потоков атомов, движущихся от распыляемой мишени. Эти результаты дают предпосылки для усовершенствования и перспективности данной технологии в получении SiC/Si „template“.

Список литературы

- [1] *Bartlett R.W., Mueller R.A.* // Ibid. P. 341.
- [2] *Khan I.H., Summergrad R.N.* // Appl. Phys. Lett. 1967. V. 11. P. 12.
- [3] *Katharria Y.S. et al.* // J. Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. P. 4660–4665.
- [4] *Chen J., Steckl A.J., Loboda M.J.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 1998. V. 16. N 3. P. 1305–1308.
- [5] *Орлов Л.К. и др.* // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 4. С. 596–601.
- [6] *Joung et al.* // Nanoscale Research Letters. 2012. V. 7. P. 22.
- [7] *Qamar A. et al.* // Appl. Surf. Science. 2011. V. 257. P. 6923–6927.
- [8] *Leia Y.M. et al.* // Thin Solid Films. 2000. V. 365. P. 53–57.
- [9] *Cordier Y. et al.* // Physica Status Solidi (C). 2008. V. 5. P. 1983–1985.
- [10] *Орлов Л.К. и др.* // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 3. С. 446–451.
- [11] *Andersson O.E., Prasad B.L.V., Sato H. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 16 387.
- [12] *Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J. et al.* // Carbon. 1994. V. 32. P. 1523.
- [13] *Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 187 401.