

Морфология гетероэпитаксиальных пленок β -SiC, выращенных на Si(111) методом химической конверсии в вакууме из паров гексана

© Л.К. Орлов, Ю.Н. Дроздов, В.Б. Шевцов, В.А. Боженкин*, В.И. Вдовин**

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

* Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

** Институт химических проблем микроэлектроники,
109017 Москва, Россия

E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

(Поступила в Редакцию 5 мая 2006 г.)

Методами сканирующей зондовой микроскопии и рентгенодифракционного анализа изучаются характеристики слоев кубического карбида кремния, выращенных на кремнии методом химической конверсии в вакууме из паров гексана. Проведен анализ морфологии поверхности и структуры пленок в зависимости от толщины осажденных пленок и вида используемой подложки (кремний или сапфир). На основе проведенных исследований обсуждается роль различных диффузионных потоков, возникающих в структуре, и связанные с ними возможные механизмы роста слоя карбида кремния β -SiC на кремнии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технологического центра, на средства которого была частично изготовлена и запущена газовая вакуумная технологическая установка (проект № 2372).

PACS: 68.35.Ct, 68.37.-d

Использование сплавов на основе кремния и германия вывело за последнее десятилетие высокочастотную кремниевую электронику и микроэлектронику на уровень, сопоставимый по ряду основных параметров с характеристиками приборов, выполненных на основе соединений A^3B^5 . В настоящее время предпринимаются значительные усилия, чтобы еще больше расширить частотный диапазон активных устройств на базе кремния, распространив его вплоть до оптических частот. С этой целью в гетероэпитаксии германий-кремниевых структур начато активное использование слоев, содержащих дополнительную углеродную компоненту. Отработка условий роста низкодефектных слоев $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ и гетероэпитаксиальных структур β -SiC/Si позволяет еще больше расширить возможности гетерокомпозиций на основе элементов IV группы. В высокотемпературной радиационно стойкой электронике большие надежды связывают главным образом с гексагональной модификацией карбида кремния (α -SiC) [1]. Однако сохраняется интерес (хотя и в меньшей степени) и к менее широкой кубической модификации карбида кремния (β -SiC), особенно в плане его использования в создании при относительно невысоких температурах гетероэпитаксии (до 1000°C) различных гетерокомпозиций на основе элементов IV группы. В настоящее время рассматриваются разнообразные аспекты использования гетероэпитаксиальных пленок β -SiC не только в качестве возможного радиационно стойкого буферного подслоя между кремниевой подложкой и проводящим рабочим слоем другого материала (GaN, InN) [2], но и в качестве

эффективного эмиттера SiC/SiGe/Si гетеробиполярного транзистора [3] и лавинного фотодиода [4–6]. Определенный интерес могут представлять также тонкие туннельно-прозрачные барьерные слои β -SiC в кремнии. При соответствующем развитии гетероэпитаксии систем с сильным рассогласованием решеток барьерные слои β -SiC в принципе могут позволить реализовать каскадные кремниевые структуры как на дырках, так и на электронах.

Наиболее простым методом получения слоев кубического карбида кремния на кремнии является метод химической конверсии в потоке молекул углерода [7]. Основными требованиями при выращивании эпитаксиальных пленок β -SiC, не содержащих гексагональной фазы, являются выполнение условий, отвечающих перенасыщенности поверхностных состояний атомами кремния, и выбор относительно узкого диапазона ростовых температур [8], ограниченного снизу минимальной температурой карбидообразования (порядка 800°C), а сверху — температурой сублимации кремния с ростовой поверхности $T_{gr}^{max} = 1350^\circ\text{C}$ [9]. В настоящее время при выращивании структур наряду с различными вариантами газофазного метода [10–13] используются и другие методы получения слоев β -SiC, наиболее распространенным из которых является метод ионной имплантации углерода в слой кремния [2].

Нами для выращивания слоев карбида кремния использована установка вакуумной газофазной эпитаксии (HVCVD) с предельным минимальным давлением в рабочей камере 10^{-7} Торр. Эпитаксиальный рост слоев

Характеристики роста слоев в установке HVCVD

Номер образца	T_{gr} , °C	Подложка	P , mTorr	t , min	Δ	h_{min} , nm	h_{max} , nm
3	1000	Si(111)	0.06	130	0.05	30–50	180
5	880	Si(111)	0.03	300	1.7	50–100	700–1000
4	920	Al ₂ O ₃ [10 $\bar{1}$ 2]	0.03	260	–	50–100	700–1000

Примечание. T_{gr} — температура роста, P — давление паров гексана в реакторе, t — время роста слоя, $\Delta = I_{XRD}(\text{SiC})/I_{XRD}(\text{Si})$ — отношение интенсивностей рентгенодифракционных максимумов, h_{min} — амплитуда шероховатости рельефа пленки, h_{max} — максимальная высота островков, формирующих структуру пленки.

проводился на предварительно отожженные при температуре 1100–1200°C в слабом потоке моносилана подложки Si(111), обработанные перед началом опыта стандартным образом в химических травителях. Слои выращивались при температуре порядка 900–1000°C из потока молекул гексана в диапазоне рабочих давлений в реакторе 10^{-5} – 10^{-3} Torr. Время роста слоя в различных экспериментах варьировалось от 1 до 5 h.

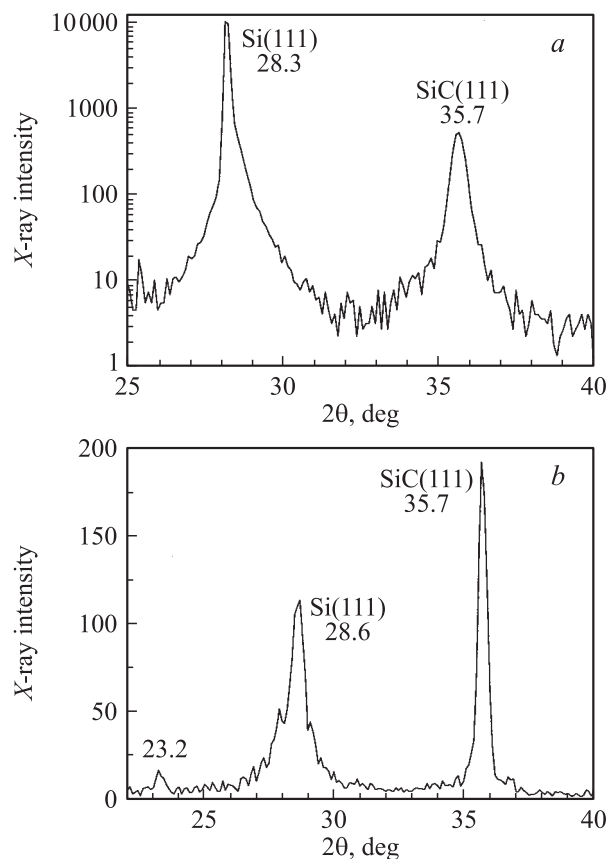


Рис. 1. Рентгенодифракционные спектры гетероструктуры β -SiC/Si(111). *a* — образец № 3, *b* — № 5.

Состав и степень кристалличности выращенных пленок определялись методом рентгеновской дифракции (XRD). Вид спектров ($\omega - 2\theta$)-сканирования для двух структур с разной толщиной осажденного слоя представлен на рис. 1. Спектры были измерены с помощью дифрактометра ДРОН-4 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с отклонением от основного пика на угол $\Delta\omega = -0.5^\circ$. В спек-

трах отчетливо идентифицируются две линии, одна из которых связана с подложкой кремния Si(111), а другая ($2\theta = 35.7^\circ$) — со слоем кубической модификации карбида кремния β -SiC(111). Значительные упругие напряжения, обусловленные заметным рассогласованием решеток Si и SiC, искажают решетку кремния, приводя к сдвигу линии Si(111) в XRD-спектрах на 0.3° с увеличением толщины пленки (рис. 1). Отношение интенсивностей наблюдаемых пиков β -SiC в спектрах XRD также коррелирует с толщинами выращенных слоев. Пик β -SiC по углу поворота образца ω при неподвижном детекторе с широким окном имеет полуширину FWHM_ω около 3° , что позволяет предположить, что выращенные пленки представляют собой осевую текстуру β -SiC(111) с углом рассеяния $\sim 3^\circ$. Большой угол рассеяния является следствием сильного рассогласования постоянных решеток кремния ($a_{\text{Si}} = 5.43 \text{ \AA}$) и β -SiC ($a_{\text{SiC}} = 4.36 \text{ \AA}$). Уменьшение либо значительное увеличение толщины эпитаксиальных пленок в принципе может позволить улучшить их кристаллическую структуру, однако выращивание пленок сверхмалой толщины не являлось целью настоящей работы.

Задача настоящего исследования — изучить морфологию поверхности пленки β -SiC в зависимости от ее толщины с целью лучшего понимания как структуры поверхности пленки, так и механизмов ее роста. Далее рассматриваются структуры, полученные при приблизительно одинаковых условиях роста, но имеющие разную толщину. Условия роста пленок приведены в таблице. Внешний вид образца № 5 с развитой структурой поверхности, снятой через объектив металлографического микроскопа, представлен на рис. 2.

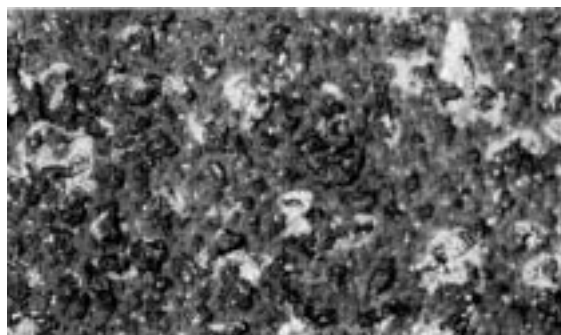


Рис. 2. Морфология поверхности (в поле оптического микроскопа) образца № 5 ($\times 50$).

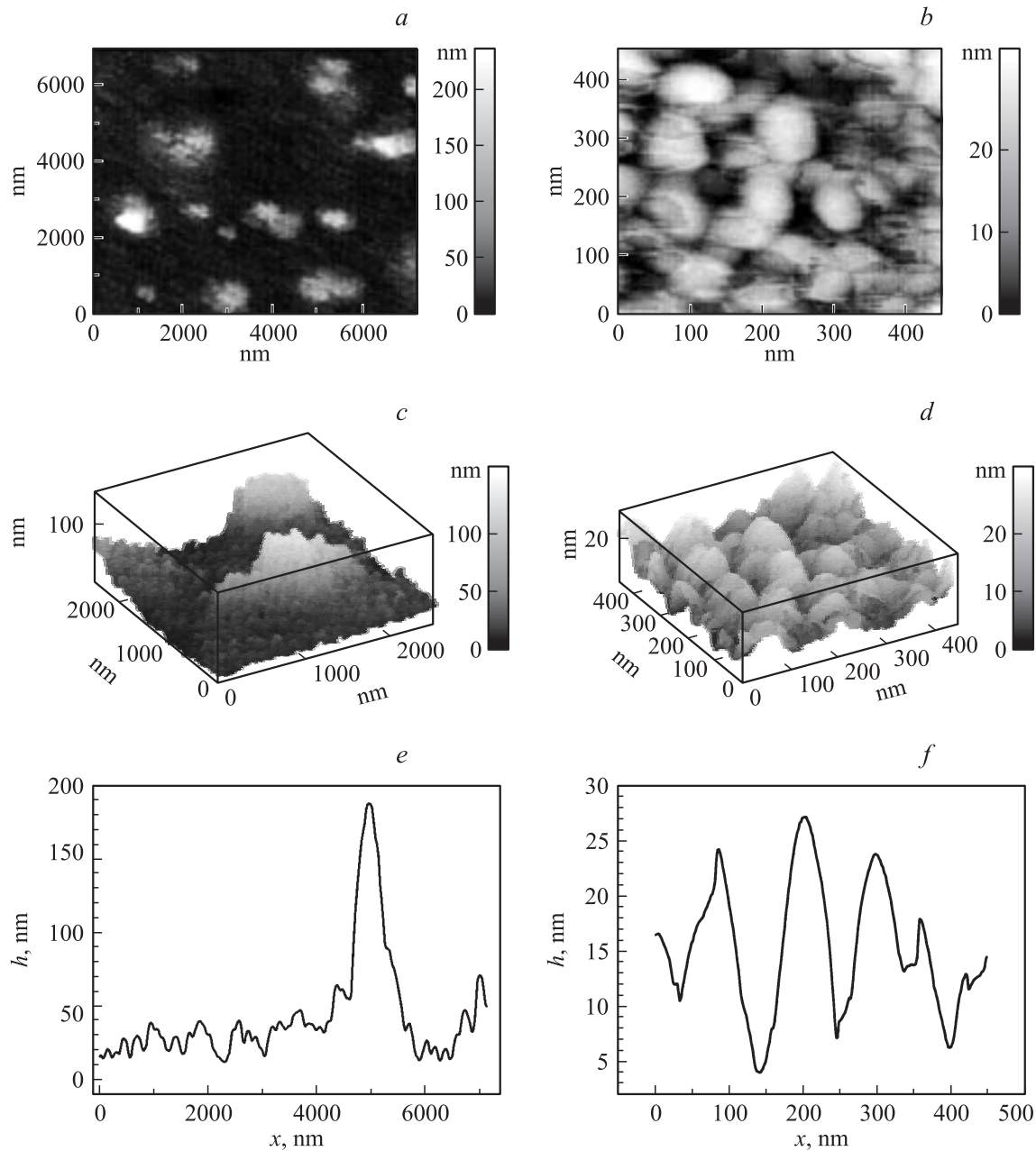


Рис. 3. Данные сканирующей зондовой микроскопии поверхности пленки β -SiC/Si(111) (образец № 3).

Более детальные сведения о морфологии поверхности образца можно получить, анализируя информацию, найденную с использованием метода сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ). Повышенный интерес к изучению характеристик поверхности пленки, морфология которой связана в значительной степени с островковым механизмом роста, вызван следующими факторами. Прежде всего отметим, что структура упругих поверхностных деформаций в рассматриваемой гетеросистеме иная, чем в слоях германия на кремнии, активно обсуждаемых в литературе. В нашем случае мы имеем дело не со сжимающимися, а с растягивающимися в плоскости слоя деформациями. Ситуация аналогична росту слоев кремния на подложках германия [14,15] и

предоставляет возможность реализации гетероэпитаксии слоистых псевдоморфных структур со слоями Si нанометровой толщины без срыва планарного механизма роста. Обратная ситуация — рост слоев германия на Si-подложках — приводит к росту исключительно по механизму Странского–Крастанова [16–19] и обуславливает уже при толщинах слоя более 2 nm формирование островков на эпитаксиальной поверхности.

Вторая особенность связана с методом выращивания слоя SiC из одного источника углеводорода, что близко по сути к методу формирования термической окисной пленки на поверхности кремния из паров воды. Если при росте пленки SiC основную роль играют процессы диффузии углерода через наращиваемый слой SiC, подобные

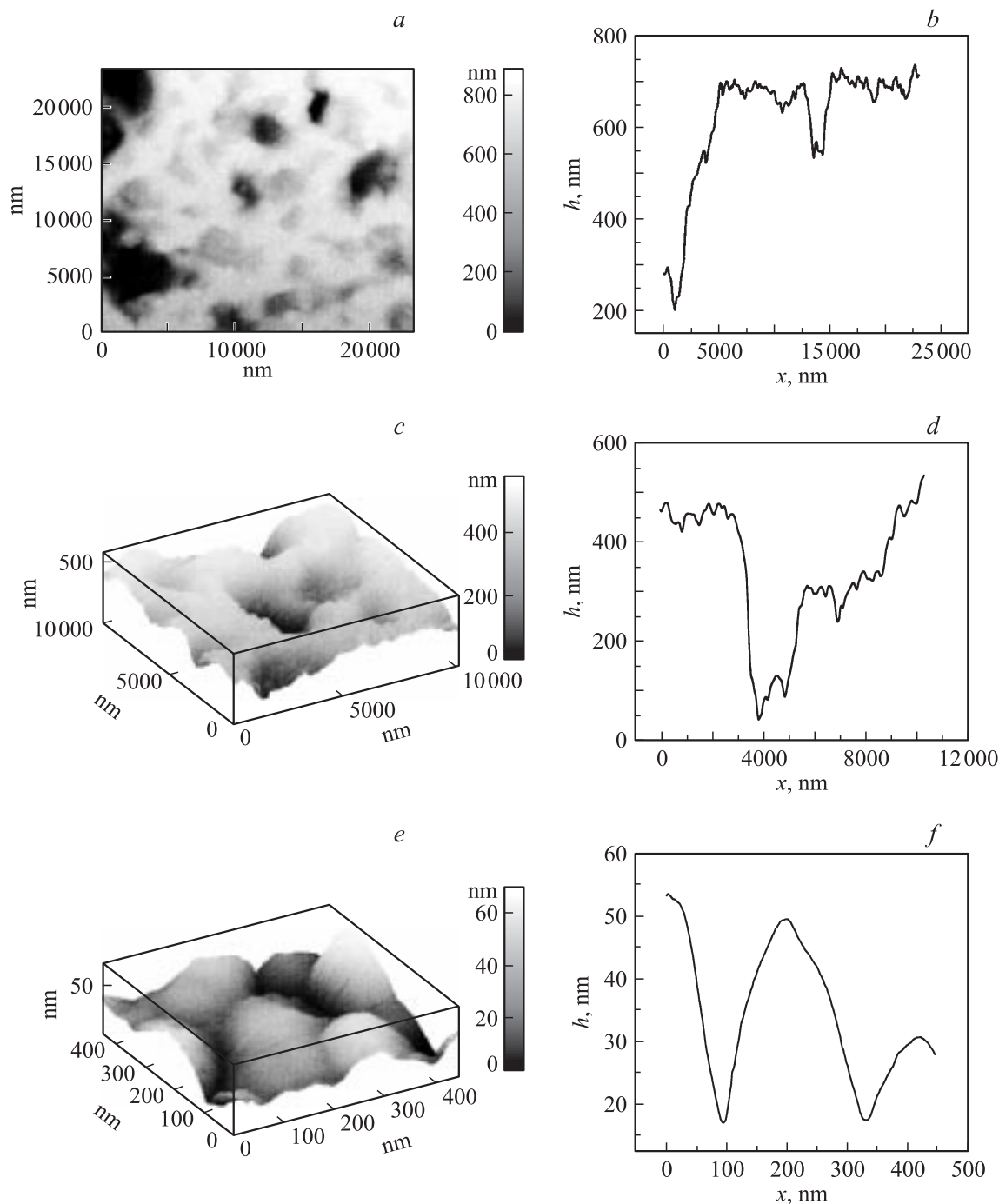


Рис. 4. Данные сканирующей зондовой микроскопии поверхности пленки β -SiC/Si(111) (образец № 5).

процессам влажного окисления кремния [20], то можно ожидать, хотя бы на начальной стадии роста, относительно слабое увеличение шероховатости поверхности пленки по сравнению с исходным состоянием подложки. Шероховатость исходных Si- подложек в нашем случае не превышала 1.5–2 nm. Далее, однако, будем обсуждать, только достаточно толстые слои, представляющие интерес в качестве инжекционного слоя к кремнию либо в качестве возможного буфера для наращивания на кремниевую пластину других материалов. В таких слоях

развитие шероховатости связано исключительно с формированием и разрастанием островков на поверхности.

Данные сканирующей зондовой микроскопии поверхности пленки β -SiC (образец № 3) представлены на рис. 3. Простой анализ внешнего вида поверхности (рис. 3, *a, c*) показывает наличие достаточно крупных островков, лежащих на тонком подстилающем слое, структура поверхности которого приведена на рис. 3, *b, d*. Согласно рис. 3, *b, d*, подстилающий слой имеет мелкозернистую структуру, что приближает его к

мозаичному монокристаллу. Анализ максимальной степени шероховатости h поверхности позволяет оценить толщину этого слоя, которая ориентировочно составляет 30 nm (рис. 3, *e, f*). Рост пленки идет за счет диффузии атомов кремния с поверхности кремния по границам блоков со средней скоростью 0.3 nm/min. Нельзя, конечно, исключить и диффузию углерода в кремний.

Толщину d_{CX} карбидизированного (за счет диффузии атомов углерода с поверхности) слоя, если бы таковая имела место, нетрудно оценить, используя формулы параболического закона окисления $d_{CX}^2 = Dt$ [20], где D [cm²/s] — коэффициент диффузии углерода в карбидизированный слой кремния, t — время роста слоя. Если принять, согласно [19], $D = 1.9 \exp\{-(3.1 \pm 0.2)/kT_{gr}\}$, то, проводя вычисления при значениях параметров $t = 2$ h, $T_{gr} = 1300$ K, для максимальной толщины карбидизированного слоя получим $d_{CX} \sim 0.2 \mu\text{m}$. Найденное значение существенно превышает амплитуду шероховатости подстилающего слоя SiC. Основываясь на том, что растворимость углерода в кремнии чрезвычайно низка, а рентгенодифракционные исследования указывают на отсутствие углеродной фазы на границах зерен, можно предположить, что встречные диффузионные потоки кремния от подложки доминируют (это обуславливает перенасыщенность поверхностных состояний атомами кремния), что соответствует общепринятым в настоящее время представлениям. Значительные неоднородные упругие напряжения в слое SiC, частично прорелаксировавшие за счет дислокаций, прорастающих по границам зерен, являются причиной интенсивных диффузионных потоков обоих сортов атомов по поверхности. Именно последние обуславливают появление более крупных (диаметр сечения на полувысоте порядка 1 μm) островков на поверхности (рис. 3, *a, c*), формирующих осевую текстуру слоя SiC. Максимальная высота островков не превышает 0.15–0.2 μm (рис. 3, *e*), что соответствует проведенной выше оценке толщины карбидизированного слоя SiC на основе модели, предполагающей диффузию углерода к подложке.

Увеличение времени роста слоя до 5 h вследствие его рекристаллизации приводит к сильному разрастанию островков и последующему их слиянию с образованием хорошо выраженной текстуры слоя (рис. 1, *b*). СРМ-снимки поверхности образца № 5, оптическое изображение которого показано также на рис. 2, представлены на рис. 4, *a, c, e*. На рис. 4, *b, d, f* приведены сечения структуры поверхности в разных частях пленки, позволяющие сделать вывод как о степени шероховатости слоя, так и о его толщине. Пленка толщиной около микрометра имеет пористый вид с крупными (порядка 1–3 μm) макропорами. Границы макропор и трещин на поверхности являются стоками диффузионных потоков атомов кремния от подложки к поверхности слоя. Проведенные оценки толщины слоя позволили оценить скорость роста, которая в данном опыте составляла величину около 2.5 nm/min. Вершины сросшихся островков, согласно рис. 4, *e, f*, формируют шероховатость поверхности пленки, достигающую по высоте 50 nm.

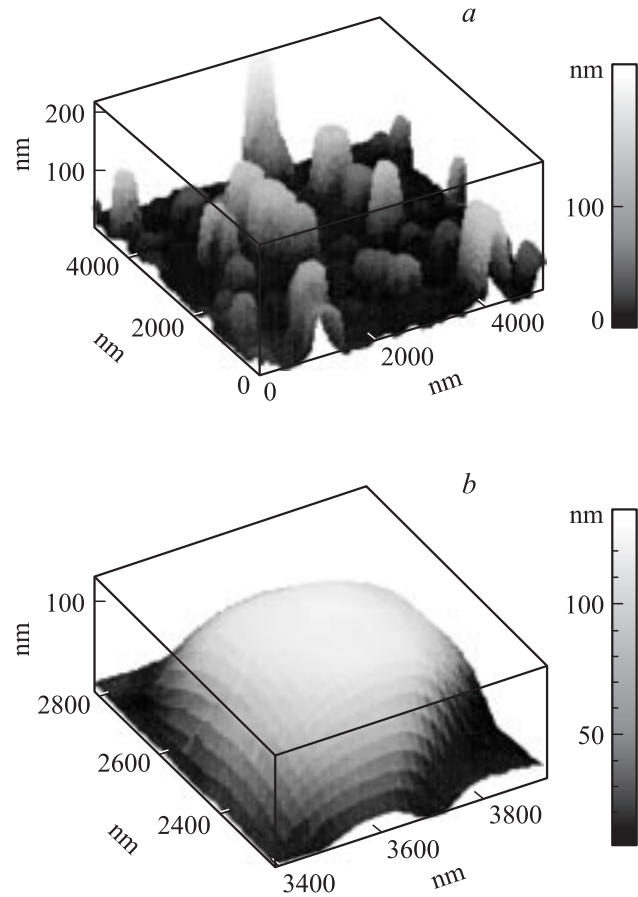


Рис. 5. Данные сканирующей зондовой микроскопии поверхности пленки C/Al₂O₃ (образец № 4).

Нужно отметить, что сильно шероховатые макропористые слои кубического карбида кремния могут оказаться (подобно широко используемым в последнее время пористым слоям [21,22]) эффективными буферами при гетероэпитаксии различных материалов на кремниевые подложки.

Наличие углеродных потоков в глубь пленки могло бы обеспечить формирование чисто углеродной фазы на поверхности макропор и подстилающего слоя карбида кремния. Скопления углерода на поверхности в свою очередь могли бы послужить источником соответствующего диффузионного потока атомов углерода к Si-подложке, обуславливая прорастание слоя SiC в направлении подложки кремния. Близкая ситуация, в частности, реализована в работе [23], где микрокристаллические включения карбидной фазы обнаружены вблизи границы SiO₂/Si(111). Гетерокомпозиции выращивались при $T_{gr} = 920^\circ\text{C}$ путем осаждения методом газофазной эпитаксии при атмосферном давлении (APCVD) углерода из потока двуокиси углерода на поверхность пленки диоксида кремния, препятствующей образованию встречных диффузионных потоков Si со стороны подложки. Поэтому при построении модели роста рассматриваемую возможность диффузии углерода в глубь структуры в общем случае игнорировать нельзя.

Возможность формирования углеродной фазы на поверхности при заданных выше условиях роста была проверена нами путем гетероэпитаксии углерода из потока молекул гексана на подложку Al_2O_3 (лейкосапфир), исключающую появление атомов кремния на поверхности роста. Внешний вид островков углеродной фазы, осаждаемой на поверхность сапфировой подложки при температуре $T_{\text{гр}} = 920^\circ\text{C}$, давлении паров гексана $P(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 0.03 \text{ mTorr}$ и времени роста 260 min приведен на рис. 5. Рост углеродной фазы проводился на сапфировой подложке, вырезанной по плоскости $[10\bar{1}2]$ с прямоугольной решеткой $a_1 = 4.76 \text{ \AA}$, $a_2 = 5.13 \text{ \AA}$. Рис. 5 демонстрирует островковый механизм роста со средней скоростью роста островка 0.5 nm/min . В спектре рентгеновской дифракции кроме линии сапфира при $2\theta = 25.6^\circ$ присутствует дополнительная линия при $2\theta = 37 \pm 0.15^\circ$, соответствующая, вероятнее всего, одной из графитоподобных фаз. Графитоподобные фазы наряду с карбидными можно легко наблюдать и на кремниевых подложках при использовании для пиролиза углеводородов метода „горячей проволоки“. В этом случае атомарные потоки углерода с дополнительного горячего источника (танталовая нить) существенно превосходят по интенсивности диффузионные потоки кремния. Рентгенодифракционный спектр пленок, выращенных на кремнии из атомарного потока углерода при использовании метода „горячей проволоки“, содержит большое число линий, отвечающих различным углеродным фазам. В то же время рентгенодифракционный анализ пленок, выращенных на кремнии из молекулярного потока углеводорода, показывает полное отсутствие каких-либо других дополнительных углеродных фаз на поверхности роста, кроме β -SiC. Данный факт, с одной стороны, свидетельствует об относительно низкой скорости пиролиза молекул гексана на ростовой поверхности, а с другой — полностью отвергает возможность формирования слоя β -SiC на поверхности по механизму, подобному механизму влажного окисления кремния.

Авторы благодарят В.В. Мельникова, Г.Б. Казаринова, В.А. Камина, А.В. Потапова, С.В. Ивина, Л.М. Волгоградского (ВНИИЭФ, Саров) и студентов физико-химического факультета Нижегородского технического университета, принимающих активное участие в изготовлении и монтаже различных узлов технологической установки.

Список литературы

- [1] А.А. Лебедев, В.Е. Челноков. ФТП **33**, 1096 (1999).
- [2] A. Yamamoto, T. Kobayashi, T. Yamauchi, M. Sasase, A. Yamamoto, Y. Ito. Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 2281 (2005).
- [3] K.M. Jagadesh, C.L. Reddy. IEE Proc. Circuits, Devices and Syst. **151** 399 (2004).
- [4] Т.М. Бурбаев, В.А. Курбатов, Н.Е. Курочкин, В.А. Холоднов. ФТП **34**, 1010 (2000).
- [5] Jin Ruiying, Chen Zhiming, Pu Hongbin, Sui Xiaohong. Acta Photon. Sin. **34**, 205 (2005).

- [6] W.T. Hsieh, Y.K. Fand, W.J. Lee, C.W. Ho, K.H. Wu, J.J. Ho, J.D. Hwang. Electron. Lett. **36**, 86 (2000).
- [7] I.H. Khan. Proc. Int. Conf. Silicon Carbide. Pennsylvania (1968). P. 285. [Карбид кремния / Под ред. Г. Хениша, Р. Роя. Мир, М. (1972). С. 106].
- [8] R.W. Bartlett, R.A. Mueller. Ibid. P. 341. [Там же С. 80].
- [9] I.H. Khan, R.N. Summergrad. Appl. Phys. Lett. **11**, 12 (1967).
- [10] W. Von Munch, U. Ruhnau. J. Cryst. Growth **158**, 491 (1996).
- [11] R. Rupp, P. Lanig, D. Stephani, J. Volkl. J. Cryst. Growth **146**, 37 (1995).
- [12] В.В. Зеленин, М.Л. Корогодский, А.А. Лебедев. ФТП **35**, 1169 (2001).
- [13] N. Herbots, P. Ye, H. Jacobsson, J. Xiang, S. Hearne. N. Cave. Appl. Phys. Lett. **68**, 782 (1996).
- [14] D.D. Koleske, S.M. Gates. J. Appl. Phys. **76**, 1615 (1994).
- [15] Л.К. Орлов, О.А. Кузнецов, Н.Г. Калугин, Ю.Н. Дроздов, М.Н. Дроздов, В.И. Вдовин, М.Г. Мильвидский. ФТТ **36**, 726 (1994).
- [16] B. Cunningham, J.O. Chu, S. Akbar. Appl. Phys. Lett. **59**, 3574 (1991).
- [17] M.I. Larsson, Wei-Xin Ni, K. Joelsson, G.V. Hansson. Appl. Phys. Lett. **65**, 1409 (1994).
- [18] D.J. Smith, D. Chandrasekhar, S.A. Chaparro, P.A. Crozier, J. Drucker, M. Floyd, M.R. McCartney, Y. Zhang. J. Cryst. Growth **259**, 232 (2003).
- [19] L.K. Orlov, V.A. Tolomasov, A.V. Potapov, V.I. Vdovin, M.G. Mil'vidskii. Proc. 23rd Int. Symp. on Compound Semicond (ISCS-23). St. Petersburg, Russia (1996). Inst. of Phys. Publishing, Bristol and Philadelphia (1997). Vol. 155. P. 205.
- [20] Т. Сугано, Т. Икома, Е. Такэиси. Введение в микроэлектронику. Мир, М. (1988).
- [21] W.T. Hsein, Y.K. Fang, W.J. Lee, C.W. Ho, K.H. Wu, J.J. Ho. Electron. Lett. **36**, 1869 (2000).
- [22] V. Yakovtzeva, N. Vorozov, L. Dolgyi, V. Levchenko, L. Postnova, M. Balukani, V. Bondarenko, G. Lamedica, V. Ferrara, A. Ferrari. Phys. Stat. Sol. (a) **182**, 195 (2000).
- [23] B. Pecz. Proc. 1th Int. Workshop on Semiconductor Crystals (SEMINAN-2005). Budapest, Hungary (2005). Vol. 1. P. 95.