

13,03

## Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор)

© С.А. Кукушкин<sup>1,2</sup>, А.В. Осипов<sup>1</sup>, Н.А. Феоктистов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

(Поступил в Редакцию 18 февраля 2014 г.)

Приведен обзор последних достижений в области роста эпитаксиальных пленок SiC на Si новым методом эпитаксиального замещения атомов подложки на атомы пленки. Изложены основные положения теории нового метода синтеза SiC на Si и приведен обширный экспериментальный материал. Описан механизм релаксации упругой энергии, реализующийся в процессе роста эпитаксиальных пленок SiC на Si новым методом замещения атомов. Метод заключается в замене части атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием молекул карбида кремния. Экспериментально обнаружено, что процесс замещения матрицы протекает постепенно, не разрушая ее кристаллической структуры. Ориентацию пленки задает „старая“ кристаллическая структура исходной матрицы кремния, а не только поверхность подложки кремния, как это реализуется при использовании традиционных методик выращивания пленок. Приведено сравнение нового метода роста с классическими механизмами роста тонких пленок. Подробно описана структура и состав выращенных слоев SiC. Излагается новый механизм протекания фазовых превращений первого рода в твердых телах с химической реакцией через промежуточное состояние, облегчающее образование зародышей новой фазы. На примере химического взаимодействия газа CO с монокристаллической матрицей Si вскрыт механизм протекания широкого класса гетерогенных химических реакций между газовой фазой и твердым телом. Показано, что данный механизм роста позволяет выращивать новый вид темплейтов, т.е. подложек с буферными переходными слоями для выращивания широкозонных полупроводников на кремнии. На подложке SiC/Si, выращенной методом твердофазной эпитаксии, удалось вырастить целый ряд гетероэпитаксиальных пленок широкозонных полупроводников, таких как: SiC, AlN, GaN, AlGaIn на кремнии, обладающих качеством, достаточным для изготовления широкого класса приборов микро- и оптоэлектроники.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты: № 12-02-00935-а, № 13-02-12040-офи-м), программы президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, „Фонда поддержки науки и образования“.

### Содержание

1. Введение.
2. Поиск новых подходов для создания низкодефектных слоев SiC на Si.
3. Основные положения нового метода синтеза пленок SiC на Si.
4. Теория твердофазного синтеза эпитаксиальных гетероструктур. Рост низкодефектных пленок SiC на Si методом замещения атомов.
  - 4.1. Синтез дилатационных диполей — основа метода замещения.
  - 4.2. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние „упругие диполи-кремниевая матрица“ — необходимое условие для роста низкодефектного эпитаксиального слоя SiC на кремниевой подложке.
  - 4.3. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние.
5. Экспериментальные результаты и их обсуждение.
  - 5.1. Методика эксперимента.
  - 5.2. Экспериментальные результаты: структура, состав, электрофизические свойства пленок SiC на Si.
  - 5.3. Начальные стадии образования пленок SiC на Si. Синтез дилатационных диполей обработкой поверхности монокристалла Si газом CO.
    - 5.3.1. Рост пленок SiC в CO в отсутствие SiH<sub>4</sub>.
    - 5.3.2. Рост пленок SiC в смеси CO и SiH<sub>4</sub>.
6. Заключение.

### 1. Введение

Карбид кремния (SiC) — по образному выражению А.А. Лебедева [1] — „вечно зеленый полупроводник“ — один из важнейших полупроводниковых материалов, был открыт Г. Муассаном в 1886 г. в Аризонской

пустыне и был назван „муассонит“. Обнаруженный Г. Муассаном минерал имел взеземное происхождение. В конце 19 века [2] Э. Арченсон запатентовал промышленный метод получения монокристаллов SiC. Выращенные этим методом кристаллы содержали много примесей (до  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ) и имели небольшие размеры  $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}$  [2]. Первые выращенные кристаллы SiC часто представляли собой сростки кристаллов различных политипов. В середине 50-х годов XX века Дж. Лели предложил новый метод выращивания кристаллов SiC [3]. Росли монокристаллы за счет сублимации в результате перегонки SiC через паровую фазу из более горячих в более холодные области реактора. Этим методом удавалось получать политипно-однородные кристаллы хорошего структурного совершенства размером до нескольких сантиметров, имеющие неправильную шестиугольную форму [1,4–7]. Пар конденсируется на монокристаллической подложке при температурах около  $2000^\circ\text{C}$ . Диаметр выращиваемого слитка и его политипная структура определяется параметрами исходной затравки, а его длина — временем процесса. Болванки SiC помещаются между двух концентрических графитовых труб. Тигель закрывается крышкой из C или SiC. Тигель нагревается до  $2500^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона при атмосферном давлении. При этой температуре SiC испаряется, покидая графитовый слой на внешнем цилиндре, перемещаясь к внутреннему цилиндру. В этом месте начинают расти новые пластинчатые кристаллы. Каждый пластинчатый кристалл прикреплен одним концом к исходной болванке SiC. В верхней и нижней части цилиндра начинается рост плотных слоев SiC. Качество кристаллов может быть высоким, однако воспроизводимость результатов крайне низка, размер зерен непредсказуемы и трудно контролировать политип растущего SiC [1,3]. В 1978 г. Ю.М. Таиров и В.Ф. Цветков развили метод Лели, предложив для выращивания SiC так называемый модифицированный метод Лели [8]. В модифицированном методе Лели болванки или пудра SiC размещается внутри цилиндрического графитового тигля. Тигель закрывается графитовой крышкой, на которой крепится затравка кристалла SiC. Тигель нагревается до  $2200^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона при давлении ниже атмосферного. Вдоль тигля создается температурный градиент примерно  $20\text{--}40^\circ\text{C} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Затравка должна находиться при температуре несколько ниже, чем пудра SiC, тогда на затравке начнется рост SiC. На рост влияют четыре параметра: температура, давление, температурный градиент и расстояние от пудры до затравки. Рост SiC лимитируется давлением Si, тогда как углерод доставляется смесью газов  $\text{Si}_2\text{C}$  и  $\text{SiC}_2$ . В настоящее время эта технология значительно усовершенствована. С ее помощью получают кристаллы SiC хорошего качества [7], особенно это относится к основному поставщику монокристаллов SiC на мировой рынок компании Cree (<http://www.cree.com>).

Ю.А. Водаков и Е.И. Мохов для выращивания эпитаксиальных слоев SiC предложили в 1979 г. [9] использовать сублимационный сэндвич-метод; слои на подложке росли при ее сближении с источником паров. Этим методом удавалось управляемо получать эпитаксиальные слои SiC как *n*-, так и *p*-типа проводимости, то есть SiC *p-n*-структуры.

Описанные методы получения SiC относятся к росту объемных монокристаллов SiC. Потребности электроники требуют получения другого материала — тонких монокристаллических пленок SiC, и, что самое главное, пленки должны быть получены на основном материале электроники — кремнии. Технология выращивания монокристаллов кремния, резки пластин кремния и их травления хорошо освоены мировой электронной промышленностью. Именно поэтому проблема выращивания эпитаксиальных слоев различных политипов карбида кремния на кремнии является одной из важных проблем современной полупроводниковой технологии. Первые попытки получения пленок SiC на кремниевых подложках были выполнены С. Нишино [4]. С. Нишино предложил для выращивания пленок SiC использовать стандартную CVD (метод газотранспортной эпитаксии) методику выращивания тонких пленок, широко используемую при синтезе различных полупроводниковых структур. В качестве источника углерода и кремния им использовались метилтрихлорсилан  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  и смеси  $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ . Легирование акцепторными примесями производится с помощью  $\text{B}_2\text{H}_6$  и  $\text{AlCl}_3$  [4,5]. Сочетание стандартного технологического оборудования и стандартных кремниевых подложек большой площади, казалось бы, открывало большие возможности для коммерческого использования полученных результатов. На основе полученных данным методом пленок были созданы несколько типов полевых транзисторов. Однако параметры этих приборов, как и качество самих пленок, были низкими. Интерес к получению SiC на Si с годами не остыл, а, наоборот, в связи с возможностью использования SiC в качестве буферного слоя для роста пленок GaN значительно вырос [10–13]. В настоящее время различные методы роста пленок SiC на Si интенсивно развиваются, однако до сих пор никому не удалось получить на основе Si эпитаксиальные пленки SiC полупроводникового качества. Более того, поскольку подложка кремния обладает кубической симметрией, то она и определяет симметрию осаждаемой пленки SiC. Это приводит к тому, что данный метод позволяет получать пленки SiC только кубической симметрии, т.е. на кремниевых подложках при использовании стандартных методов роста растет только карбид кремния кубического политипа 3C–SiC. Политип 3C–SiC самый узкозонный из политипов карбида кремния и с точки зрения максимальных рабочих температур он незначительно превосходит GaP.

Разница в параметрах решеток подложки Si и SiC составляет примерно 19%. При такой разнице в па-

раметрах решеток получить пленки хорошего качества, диаметра и с хорошим интерфейсом невозможно. В любом случае пленки будут содержать трещины. Очень тонкие пленки могут и не содержать трещин, но в этом случае они будут сильно напряжены. Эти напряжения даже в тонких пленках могут стимулировать зарождение дислокаций или двойников. Для нивелирования столь большой разницы в параметрах решеток между пленкой и подложкой осаждают промежуточные, буферные слои из пленок других материалов. Параметры решетки буферных слоев или симметрия их решетки позволяет уменьшить упругую энергию между пленкой и подложкой. Однако и между буферным слоем и подложкой часто возникают достаточной величины напряжения, которые приводят либо к возникновению дислокаций несоответствия, либо, что еще хуже, к образованию трещин в пленках. Большие напряжения, образующиеся на границе между пленкой карбида кремния и кремниевой подложкой, не позволяют на сегодняшний день получать пленки карбида кремния различных политипов хорошего качества и большого диаметра. В частности, одной из нерешенных проблем, сдерживающих коммерческое использование пластин кремния со слоем карбида кремния, является проблема большого искривления пластин кремния. Искривление пластины кремния вызвано упругой деформацией, возникающей из-за разности между параметрами решеток SiC Si и коэффициентами их термического расширения [14]. Поэтому у исследователей, выращивающих пленки, возникает вопрос, как добиться того, чтобы упругая энергия на границе раздела фаз релаксировала и, тем самым, не образовывались бы такие дефекты роста как дислокации несоответствия и двойники.

Итак, можно ли найти общий подход, позволяющий выращивать низкодефектные пленочные слои при большой разнице между параметрами решетки пленки и подложки без создания промежуточного буферного слоя другого материала? Для ответа на этот вопрос рассмотрим существующие на сегодняшний день способы выращивания пленок. Таких способов существует достаточно много. Это методы выращивания пленок из растворов и расплавов, испарение и конденсация, методы твердофазного роста, методы химических транспортных реакций (CVD и MOCVD), методы молекулярной лучевой эпитаксии, катодного и ионного распыления, различные электрохимические методы осаждения и ряд других методов. Общей чертой всех перечисленных методов является то, что компоненты, образующие пленку, поступают на поверхность подложки из внешней среды. Исключением является, пожалуй, метод твердофазного диффузионного спекания. В процессе роста данным методом пленка растет посредством взаимной диффузии компонентов, движущихся навстречу друг другу. При взаимодействии компонентов образуются либо твердые растворы, либо химические соединения. Перечисленные методы хорошо известны специалистам и подробно

описаны не только в специальной научной литературе [15–24], но и в учебных пособиях [25]. В зависимости от соотношения между параметрами решетки пленки и подложки, пленки вырастают либо поликристаллическими, либо эпитаксиальными. Пленки называются эпитаксиальными, если они имеют упорядоченную структуру, близкую к монокристаллу. Эпитаксиальные пленки часто повторяют структуру подложки. Обычно считается, что если разница в параметрах решеток подложки и пленки не превышает 4%, то пленки растут эпитаксиальными. При разнице в параметрах решеток подложки и пленки, превышающей 4%, как правило, на начальной стадии образуются трехмерные островки. Эти островки могут иметь разнообразные формы от полусферы до плоского ограненного зародыша. На начальной стадии роста островки имеют маленькие размеры, но высокую плотность распределения по поверхности подложки. Затем они сливаются друг с другом, вырастают в размерах и, в конечном счете, образуют сплошную пленку. Если кристаллографическая симметрия материала подложки близка к симметрии материала пленки, то даже в том случае, если параметры решеток пленки и подложки превышают 4%, пленки все равно, могут вырасти эпитаксиальными, однако они будут содержать много различных дефектов роста, таких как дислокации, двойники и т.п. Таких дефектов часто бывает достаточно, чтобы электронные приборы, изготовленные на основе данных пленок, не обладали нужными техническими параметрами.

В последние годы резко вырос интерес к тугоплавким широкозонным полупроводникам, таким как SiC, GaN, AlN, BN, ZnO. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими характеристиками обуславливают огромные перспективы использования этих материалов для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения. Реализация высоких потенциальных возможностей этих материалов, однако, тормозится в связи с отсутствием качественных эпитаксиальных слоев этих материалов. Для выращивания этих материалов необходимо иметь подложки, у которых бы параметры решеток не только отличались бы менее чем на 4%, но и сам процесс производства таких подложек был бы рентабельным. Это означает, что подложки должны быть дешевыми, а их изготовление должно быть технологичным. Самой пригодной с точки зрения производства подложкой является кремниевая подложка. Однако параметры решетки кремниевой подложки и параметры решеток данных материалов отличаются более чем на 19%. Более того, кремний — кубический кристалл, а большинство материалов, например GaN, AlN, ZnO, имеют, как правило, гексагональную решетку. Естественно возникает вопрос: как вырастить низкодефектную монокристаллическую пленку широкозонного полупроводника на кремниевой подложке? Одним из возможных путей решения данной проблемы является создание промежуточного буферного слоя

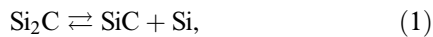
SiC между кремнием и пленками широкозонных полупроводников. Кристаллы карбида кремния обладают параметрами решетки, близкими к параметрам решеток таких материалов, как GaN, AlN, ZnO, но между карбидом кремния и кремнием разница в параметрах решеток достигает 19%. Коэффициенты термического расширения этих материалов различаются, поэтому при охлаждении подложки в пленке возникают трещины. Более того, на кремниевых подложках можно вырастить пленки карбида кремния только кубической модификации. Это очевидно. Действительно, кремниевая подложка, сама обладающая кубической симметрией, „навязывает“ пленке карбида кремния, при стандартном способе роста, подобную ей самой кубическую симметрию. Но для роста пленок GaN, AlN, ZnO нужна решетка гексагональной симметрии! В последнее время стали изобретать разнообразные способы, позволяющие нивелировать разницу в параметрах решеток пленки и подложки [26–28]. Основная идея этих методов — внедрение пор в приповерхностный слой подложки. Действительно, с одной стороны, поры могут играть роль „демпфера“ напряжений, возникающих из-за разницы в коэффициентах термических расширений пленки и подложки, поскольку уменьшается площадь контакта пленки с кристаллической поверхностью подложки. С другой стороны, поры являются интенсивным стоком материала пленки, поскольку, согласно термодинамике, энергетически выгодно зарождение новой фазы во всякого рода впадинах. Делая ставку на подобные методы роста, исследователи, однако, попадают в своеобразную „западню“. Она заключается в следующем. Для получения совершенных по структуре слоев необходимо, с одной стороны, чтобы пленки были ориентированными, а с другой — стороны не напряженными. При обычном способе роста очень сложно удовлетворить этим двум условиям. Ориентацию пленки задает кристаллическая структура подложки. Чем больше отличается кристаллическая структура и симметрия пленки от структуры и симметрии подложки, тем более напряженной и более дефектной вырастает пленка. Даже в том случае, если структуры пленки и подложки близки, но поверхность подложки неоднородна и содержит различного рода дефекты, царапины, ямки травления и т.п., качество растущего слоя пленки резко ухудшается. Поэтому внедрение пор в поверхностный слой подложки, несмотря на возможность релаксации механических напряжений, резко снижает ориентационные свойства поверхности подложки. Сложность получения упорядоченного слоя пленки заложена в самой природе фазового превращения первого рода, в результате которого и растут пленки. Процесс фазового превращения — случайный процесс. При гомогенном превращении одной фазы в другую по всему объему старой фазы возникают маленькие зародыши новой фазы. Каждый из них имеет свои размеры. Сливаясь друг с другом, они образуют поликристаллический материал. Именно для уменьшения случайности процесса зарождения при выращивании

монокристаллов используют так называемые затравки — маленькие, специальным образом приготовленные кристаллы, на которые и осаждается материал материнской фазы. При росте гомогенных кристаллов условия осаждения подбирают таким образом, чтобы материнская фаза осаждалась только на затравке, а в окружающем пространстве новая фаза не зарождалась бы. При гетероэпитаксиальном росте пленок на кристаллических подложках роль затравки играет подложка. Кристаллическая структура подложки отличается от структуры пленки. Площадь поверхности подложки, как правило, большая. При гомогенном выращивании кристаллов на затравках стараются на начальном этапе роста уменьшить площадь касания затравки с расплавом. Для этого затравку слегка растворяют. Поскольку подложки обладают большой площадью поверхности, то процесс зарождения новой фазы протекает также случайным образом. Роль подложки в данном случае заключается в уменьшении размерности пространства зарождения. При наличии подложки зарождение происходит не во всем объеме старой фазы, а на поверхности подложки. Таким образом, поры, находящиеся на поверхности подложки, только увеличивают случайность зарождения и часто ухудшают ориентацию слоев. Таким образом, создание пор в приповерхностных слоях подложки кардинально не решает проблемы получения совершенных по структуре слоев широкозонных полупроводников.

Для преодоления изложенных проблем было предложено использовать ряд новых способов получения ненапряженных слоев. Это так называемый метод сверхроста и метод Пендео [26–28]. Суть этих методов заключается в следующем. Вначале на поверхность подложки, на которой предполагается растить пленку, наносят специальную маску. Затем в тех местах подложки, которые открыты, выращивается островковая структура. В некоторых случаях на поверхность подложки осаждают островки иного материала. При этом сам островок является маской. Например, при росте SiC на Si вначале осаждают SiO<sub>2</sub>. В результате на поверхности подложки образуются „столбы“ и „впадины“. Потом эту поверхность вновь покрывают маской, так, чтобы открытыми остались только „столбы“. Далее на эти столбы наносят пленку. При этом на начальной стадии рост пленки происходит на поверхности столбчатых структур, а затем пленка растет латерально, закрывая пустое пространство, как „мостом“. Этот рост по этой причине называют еще „воздушно–мостовым“. При этом упругие напряжения, по утверждению авторов этих работ, концентрируются в области „столбов“, остальная же часть пленки не содержит напряжений. Такой способ роста очень дорог, не технологичен, а сам процесс выращивания занимает длительное время. Более того, на сегодняшний день этим способом невозможно получать пленки карбида кремния большой площади.

## 2. Поиск новых подходов для создания низкодефектных слоев SiC на Si

В 2005 г. в работах [29–31] был предложен и запатентован следующий метод синтеза эпитаксиальных слоев SiC на Si. К плоскости отполированной подложки Si (111), (100) или любой другой ориентации на расстоянии  $\sim 1\text{--}10\ \mu\text{m}$  прикладывался шлифованный образец пористого углерода толщиной  $\sim 3\ \text{mm}$ . Диаметр образца пористого углерода должен быть либо сопоставим с диаметром пластины Si, либо незначительно ее превышать. Подложка кремния и углеродная пластина помещается в вакуумную печь и выдерживается при температуре  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$  от 5 min до 60 min и давлении остаточного воздуха  $\sim 10^3\ \text{Pa}$ . При этом синтезировались эпитаксиальные пленки SiC. Рентгеноструктурные и электронографические исследования показывают, что слои SiC, получаемые на поверхности Si (111) таким методом, являются эпитаксиальными и однородными по всей поверхности подложки [31]. Толщины выращенных пленок лежали, в зависимости от условий синтеза (температуры и остаточного давления воздуха), в диапазоне между 50 и 100 nm. Существенным недостатком полученных данным способом пленок карбида кремния являлось присутствие значительного количества углерода, кремниевых вакансий и ямок травления, выходящих на поверхность слоя SiC. В работе [31] предполагалось, что слой SiC на Si образуется в результате разложения газа  $\text{Si}_2\text{C}$  на кремний и карбид кремния по реакции (1)



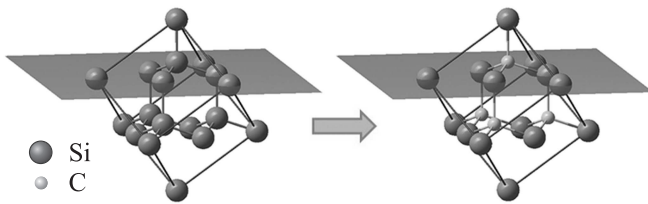
а газ  $\text{Si}_2\text{C}$  образуется в результате взаимодействия испаряющихся с кремниевой подложки атомов Si с пористым углеродом. В дальнейшем [32–38], о чем речь пойдет ниже, было выяснено, что механизм роста SiC через образование газа  $\text{Si}_2\text{C}$  и реакцию (1) может быть существенно улучшен. В результате этих исследований родился новый метод синтеза слоев SiC на Si [32–37].

## 3. Основные положения нового метода синтеза пленок SiC на Si

Новый метод синтеза монокристаллических слоев кубического (3C–SiC) и гексагонального политипов (4H–SiC) SiC на подложках Si большого диаметра был запатентован в 2008 г. [32]. В этом же году теоретически была обоснована новая концепция получения эпитаксиальных пленок SiC на Si [33].

Основная идея данного метода заключается в следующем. Для решения двух основных проблем получения монокристаллических слоев на подложках при большой разнице между параметрами решетки пленки и подложки необходимо создать условия, при которых одновременно с упорядочением зародышей новой фазы

на подложке происходила бы и релаксация упругой энергии. Очень сложно, можно сказать, практически невозможно сделать так, чтобы зарождающиеся случайным образом зародыши новой фазы одновременно и одинаково ориентировались поверхностью подложки и чтобы упругая энергия границы раздела фаз хотя бы частично релаксировала, не ухудшая при этом структурное совершенство осаждающего слоя. А ведь именно так, т. е. случайным образом, и происходит любой фазовый переход первого рода, даже если пленка растет послойно. Несмотря на различные сложные ухищрения, невозможно с ювелирной точностью подобрать параметры роста таким образом, чтобы случайность, заложенная в самой природе фазового превращения, исчезла. Вичинальные ступени лишь частично решают эту проблему и только в том случае, когда параметры решеток пленки и подложки различаются незначительно. При большой разнице в параметрах решеток возникают большие механические напряжения. Имеется, однако, одна возможность решения данной проблемы. Например, можно создать множество „затравок“ для роста пленки карбида кремния, но не макрозатравок, к которым относятся такие линейные дефекты, как ступени роста, а молекулярных затравок, состоящих из нескольких атомов. При диффузии вдоль ступеней адатом случайным образом движется вдоль ступени до тех пор, пока не присоединится в изломе. Если же создать молекулярные затравки, жестко закрепленные в решетке исходной кремниевой решетки таким образом, чтобы каждый поступающий атом строго присоединялся бы только к затравке, которая бы служила центром формирования кристаллической структуры пленки, то процесс роста пленки будет напоминать „молекулярный конструктор“. Каждая затравка такого „конструктора“ играет роль функционального элемента, „отвечающего“ за формирование своего участка пленки, а все вместе затравки формируют ее целостную кристаллическую структуру. Такой процесс есть своего рода „неорганическая наследственность“. Затравки формируются на основе материнской кристаллической среды, но несут новую информацию о структуре пленки. Затравки должны быть закреплены в исходной матрице. Они не должны подобно адсорбированным атомам свободно мигрировать ни по поверхности подложки, ни вдоль ее ступеней. В противном случае зарождение будет случайным. Самым лучшим способом формирования таких затравок является их создание с использованием атомов подложки. В данном случае основой их формирования могут быть сами атомы кремниевой матрицы. Очевидно, что затравками для пленки SiC должны были бы быть сами молекулы SiC. Таким образом, возникла идея замены части атомов Si в кристаллической матрице кремния на атомы C, так как это изображено на рис. 1. Однако, если к атомам кремния присоединить равное число атомов углерода C, то возникнут большие механические напряжения. Действительно, „вынем“ из матрицы некоторую ее часть объемом  $V_R^{\text{Si}}$  и „превратим“ ее в карбид кремния, добавив к каждому „вынутому“



**Рис. 1.** Схема замены атомов Si на C внутри кристаллической ячейки Si.

атому по атому углерода. Объем на атом в кристалле кремния  $V^{\text{Si}} \approx 2.0 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ , а объем на молекулу SiC в кристалле карбида кремния —  $V^{\text{SiC}} \approx 2.07 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ . Таким образом, „вынутая“ часть кремния  $V_R^{\text{Si}}$  превратилась в карбид кремния объемом  $V_R^{\text{SiC}}$ . Атомная плотность кремния  $N^{\text{Si}} \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ атом} \cdot \text{м}^{-3}$ , а атомная плотность кремния и углерода в SiC  $N^{\text{Si}} = N^{\text{C}} \approx 4.83 \cdot 10^{29} \text{ атом} \cdot \text{м}^{-3}$ . Соответственно плотность молекул SiC в SiC  $N^{\text{SiC}} \approx 4.83 \cdot 10^{29} \text{ атом} \cdot \text{м}^{-3}$ . Таким образом, объем, приходящийся на молекулу SiC (или атом Si), в кристалле карбида кремния возрастает примерно на  $\approx 3.4\%$ . Итак, если между карбидом кремния и кремнием нет когерентности, то деформация матрицы Si и зародыша SiC будет обусловлена только дилатацией. Модуль сдвига Si  $\mu^{\text{Si}} = 0.52 \cdot 10^{11} \text{ М} \cdot \text{м}^{-3}$ , а модуль сжатия SiC  $K^{\text{SiC}} = 2.5 \cdot 10^{11} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$ . Отсюда по стандартной методике можно оценить величину возникающих упругих напряжений. Например, радиальная компонента сдвиговых напряжений приблизительно равна  $\sigma_{rr} \approx 1.7 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-3}$  или  $0.22 \text{ эВ} \cdot \text{атом}^{-1}$ . При когерентном сопряжении кристаллов друг с другом эти напряжения будут еще выше. В результате в пленке карбида кремния будут зарождаться трещины. Если заменить часть атомов кремния в элементарной ячейке Si, а именно четыре атома на четыре атома C, то объем элементарной ячейки уменьшится примерно в два раза. Это приведет к возникновению механических напряжений, которые не позволят формироваться эпитаксиальной структуре. Таким образом, путь присоединения атома C к кремнию или замещения углеродом кремния не подходит для создания молекулярных затравок. Казалось бы, с точки зрения „здоровой“ логики можно поступить следующим образом. Присоединить к атому Si атом C, а соседний с ним атом Si удалить. В результате такой операции образуется два центра дилатации. Этими центрами будут молекула SiC и кремниевая вакансия. Молекула SiC, занимающая больший объем в решетке кремния, будет ее расширять, а вакансия сжимать. Однако законы теории упругости [34–36] не подтверждают напрямую данного вывода. Этот факт является следствием тензорного характера взаимодействия точечных дефектов в кристаллах. В работах [34,35] была выведена формула, описывающая энергию взаимодействия центров дилатации в кубических монокристаллах посредством упругих механических полей. В зависимости от

своего кристаллографического расположения они могут как притягиваться, так и отталкиваться. Если центры дилатации притягиваются, то образуется единый объект, во многом напоминающий электрический диполь, но отличающийся от последнего тензорным характером упругих деформационных полей [34–37]. Роль электрических зарядов играют дилатации. Объекты, в которых дилатации притягиваются друг к другу, назовем дилатационными диполями. При этом, притягиваться могут и дилатации одного знака мощности, что существенно отличает упругие диполи от электрических, что будет показано далее. В зависимости от расположения в кристаллической матрице дилатационные центры одного знака, например вакансии и маленький атом углерода, находящийся в межузельной позиции, могут притягиваться друг к другу. Это и приводит к образованию диполей, играющих ключевую роль в упорядочении растущих некогерентных пленок при огромной разнице в параметрах решеток. Упругие взаимодействия, приводящие к образованию дилатационных диполей в кристалле, могут существенно снизить упругую энергию, созданную одиночными дилатациями.

Рассмотрим теперь, какие возможные комбинации точечных дефектов в кристалле кремния могут выполнять роль дилатационных диполей и тем самым играть роль молекулярных затравок.

#### 4. Теория твердофазного синтеза эпитаксиальных гетероструктур. Рост низкодефектных пленок SiC на Si методом замещения атомов

4.1. Синтез дилатационных диполей — основа метода замещения. В работах [34,35] было доказано, что полная упругая энергия кристалла при образовании в его объеме взаимодействующих дефектов имеет вид

$$W(\cos \varphi_{x,y,z}) = E_C + E_V + E_{\text{int}}(\cos \varphi_{x,y,z}), \quad (2)$$

где  $E_C$  и  $E_V$  — энергии упругого искажения решетки, вызванные вакансией и атомом углерода, соответственно

$$E_{C,V} = \frac{2\mu^{\text{Si}} K^d}{3K^d + 4\mu^{\text{Si}}} \frac{(V^d - V^{\text{Si},m})^2}{3V},$$

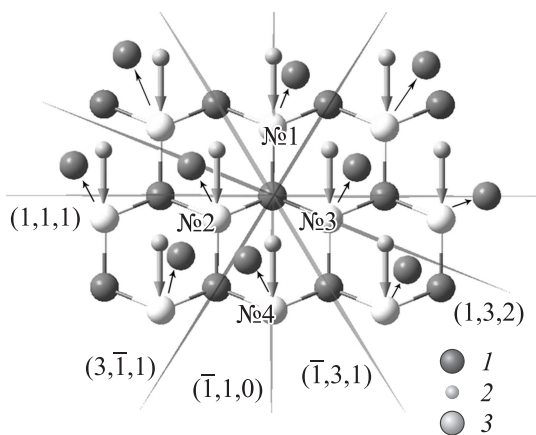
а  $E_{\text{int}}$  — энергия взаимодействия дефектов, определяемая выражением (3)

$$E_{\text{int}}(\cos \varphi_{x,y,z}) = -E_0 \left( \cos^4 \varphi_x + \cos^4 \varphi_y + \cos^4 \varphi_z - \frac{3}{5} \right). \quad (3)$$

Здесь

$$E_0 = \frac{15K(3c_{11} - 4c_{44})\Omega^1 \Omega^{\text{II}} \eta}{8\pi(c_{12} + 2c_{44})r^3}, \quad (4)$$

$\cos \varphi_i = x_i/r$  — направляющие косинусы между осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и направлением прямой, соединяющей



**Рис. 2.** Разрез решетки кремния в проекции на плоскость (112). 1 — атомы кремния; 2 — атомы углерода в межузельных позициях; 3 — вакансии кремния; большие светлые стрелки указывают взаимодействие между дефектами с образованием дилатационного диполя; 1–4 — номера атомов, которые необходимо удалить для образования упругих диполей.

центры взаимодействующих дефектов. Величина  $\cos^4 \phi_x + \cos^4 \phi_y + \cos^4 \phi_z - 3/5$  имеет максимум в направлении (100), равный 0.4, минимум в направлении (111), равный  $-0.27$ , и седловую точку  $-0.1$  в направлении (110), поэтому наибольшее притяжение между точечными дефектами происходит в случае, если эти дефекты лежат в междоузлиях, расположенных вдоль направлений (110) кремния, т.е. если маленький атом углерода располагается в межузельной позиции под плоскостями (111) вдоль плоскости (110), а вакансия по отношению к этому атому должна быть расположена вдоль направления (111) так, как это изображено на рис. 2. В этом случае притяжение между кремниевой вакансией и атомом углерода, который также как и вакансия является сжимающим центром дилатации, будет максимальным. Такая устойчивая система представляет собой упругий дилатационный диполь [34–36] и обеспечивает наибольшую релаксацию упругой энергии.

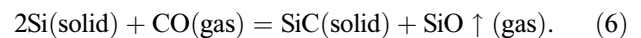
Если учесть, что сумма квадратов направляющих косинусов кристаллографической системы координат равна единице:  $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$  ( $n_1 = \cos \phi_x$ ,  $n_2 = \cos \phi_y$ ,  $n_3 = \cos \phi_z$ ), то формулу (3) можно переписать в виде

$$E_{\text{int}} = -E_0 \left[ \frac{2}{5} - 2(n_1^2 n_2^2 + n_2^2 n_3^2 + n_1^2 n_3^2) \right]. \quad (5)$$

Оценки величины  $E_0$  дают следующее значение для  $E_0 = 6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{atom}^{-1}$ . Отметим крайнюю эффективность данного механизма релаксации упругой энергии. Действительно, если бы дилатационные центры не притягивались друг к другу, то общая упругая энергия, приходящаяся на одну молекулу SiC, была бы равна  $W_{\text{dil}} = 0.22 \text{ eV}$ . При этом если атом С является составной

частью дилатационного диполя, то упругая энергия, приходящаяся на одну молекулу SiC, равна  $W_{\text{dip}} = -0.13 \text{ eV}$ . На 8 атомов Si в первоначальной матрице может приходиться не больше 4 дилатационных диполей, поэтому максимальное значение релаксации упругой энергии за счет образования дилатационных диполей составляет  $\Delta W = (1/2)(W_{\text{dil}} - W_{\text{dip}}) = 0.2 \text{ eV}$  на одну молекулу SiC. Иными словами, как показано в [34–37], дилатационная упругая энергия может релаксировать полностью за счет одних только диполей, т.к.  $W_{\text{dil}} - \Delta W \approx 0$ . Время жизни дилатационных диполей при температурах  $1100\text{--}1250^\circ\text{C}$  составляет примерно  $\sim 10^{-1}\text{--}1 \text{ s}$ , что на три порядка больше, чем время образования первого монослоя SiC [35–37], поэтому упругие диполи играют еще и роль упорядочивающих центров эпитаксии. Если точечные дефекты будут расположены вдоль направления (100), то, напротив, они будут отталкиваться, диполи не будут образовываться а возникшая при этом и большая упругая энергия, делает невыгодным расположение дефектов вдоль направления (100), что ведет к разориентации слоев.

В [33–37] было доказано, что синтез дилатационных диполей „углерод–вакансия Si“ можно осуществить при помощи химической реакции взаимодействия монооксида углерода с кремнием, протекающей при температуре выше  $900^\circ\text{C}$



В результате этой реакции один из атомов кремния удаляется, улетучиваясь с молекулой SiO. При этом в кремниевой ячейке образуется вакансия. Атом углерода встраивается в матрицу кремния, соединяясь с другим атомом кремния (см. [33–37]). В [36–38] было показано, что константа скорости химической реакции (6) имеет вид

$$k_{\text{SiC}} = \text{const} \cdot \exp \left\{ - \left[ \varepsilon_{\text{SiC}} + W(\cos \varphi_{x,y,z}) \right] / k_{\text{B}} T \right\},$$

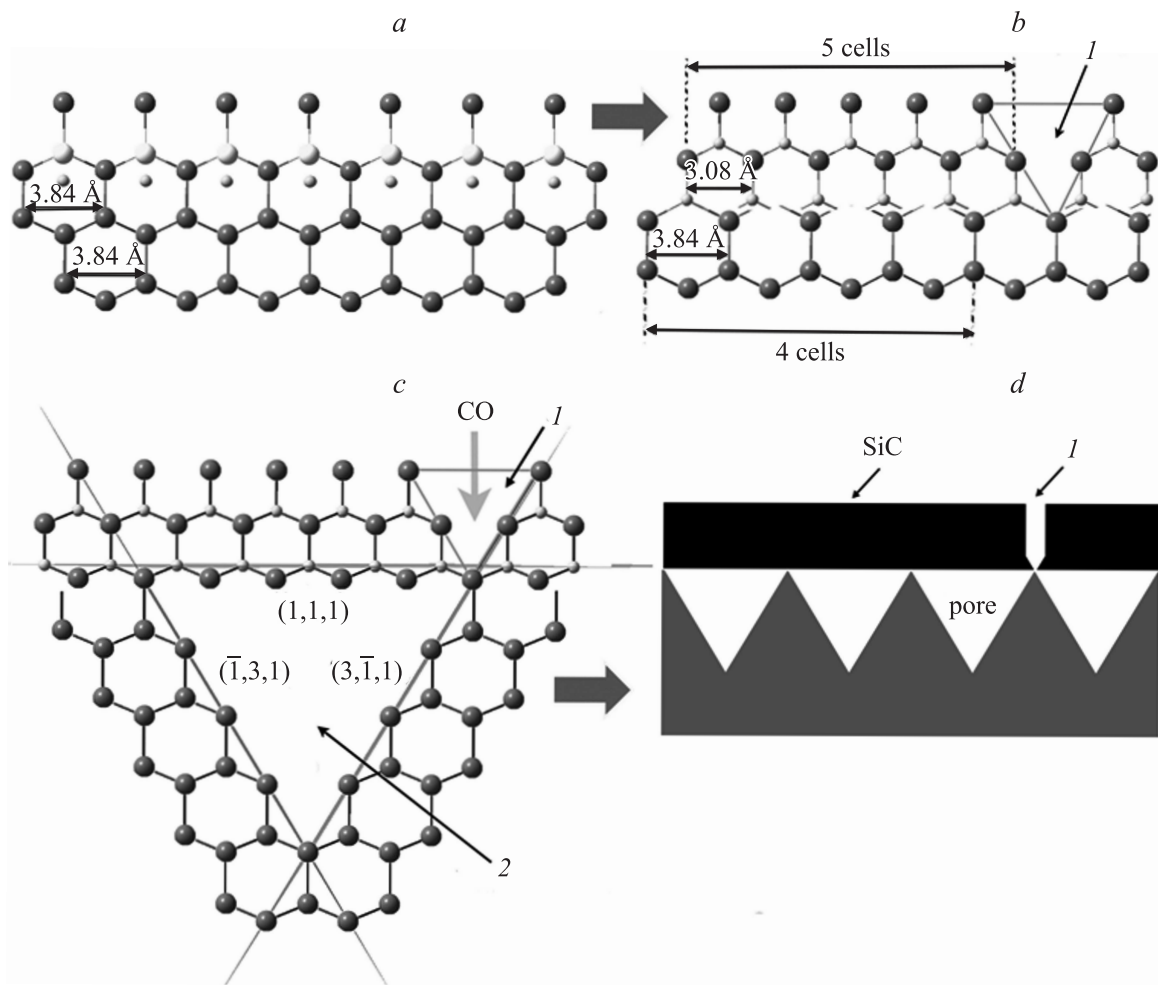
где  $\varepsilon_{\text{SiC}}$  — энергия активации образования SiC без образования диполей в кремнии,  $k_{\text{B}}$  — константа Больцмана. В случае образования дилатационных диполей константа реакции является функцией энергии  $W(\cos \varphi_{x,y,z})$ , т.е. она становится зависимой от кристаллографического направления грани кремния. Образование дилатационных диполей приводит к тому, что химическая реакция превращения кремния в карбид кремния будет протекать в две стадии. На первой стадии образуется промежуточное вещество, состоящее из атома углерода, находящегося в межузельном пространстве, и кремниевой вакансии, расположенной вдоль направления (111) [35–38]. В этом состоянии атом углерода двухвалентен, поскольку он был двухвалентен и в молекуле CO, и в продукте реакции молекуле SiO. В кристалле же кремния атомы Si четырехвалентны. Это означает, что после удаления атома Si и превращения его в газ SiO на месте вакансии образуются две пары электронов. Одна из их соединяется с двухвалентным атомом углерода, а

другая остается не поделенной и „связывается“ вакансией, но химической связи не осуществляет. Между атомом углерода и вакансией возникает кроме химической связи и механическое взаимодействие. В результате образуется дилатационный диполь. Таким образом, на первой стадии химической реакции образуется метастабильное соединение, отличающееся и по структуре, и по составу, как от кристаллического кремния, так и от карбида кремния. Ее основу составляют дилатационные диполи, содержащие углерод, который в данном соединении двухвалентен, и стехиометрические вакансии. На одну ячейку кремния приходится два с половиной дилатационных диполя. Их суммарная энергия приблизительно равна 0.33 eV [35,36]. Плотность дилатационных диполей равна  $N_d \approx 1.6 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ . Таким образом, упругие диполи стабилизируют кремниевую ячейку. При образовании вакансии, в результате химической реакции, часть атомов кремния удаляется, а часть химических связей обрывается. В результате кремний становится менее устойчивым, а энергия его решетки уменьшается. Диполи стабилизируют данную систему, заменяя оборванные химические связи механическим взаимодействием. Если бы не было взаимодействия между вакансией и атомом углерода, то упругая энергия была бы положительной. При этом энергия решетки кремния повысилась бы на величину, равную сумме воздействия упругих энергий дефектов, т.е. на величину, равную сумме двух вакансий кремния и двух атомов углерода на ячейку кремния, т.е.  $\approx 1.74 \text{ eV}$ . Как хорошо известно, химические связи между молекулами и атомами в активированных комплексах ослаблены и имеют большую длину, чем в химическом соединении. Обычно при химических реакциях, протекающих в газовой среде, образование активационных комплексов связано с необходимостью атомам, вступающим в реакцию, разорвать химические связи исходных реагентов. Оказывается, однако, что достаточно вначале не разорвать связи, а только их удлинить. Такое удлинение переводит кинетическую энергию молекул реагентов в потенциальную энергию растяжения исходных связей. В дальнейшем такое растяжение позволяет с меньшими затратами энергии перейти реагентам в конечное состояние продуктов реакции. В нашем случае кремний, содержащий дилатационные диполи, напоминает активированный комплекс, но таковым не является. Активированный комплекс по определению [39] — состояние, находящееся в неустойчивом равновесии с исходными химическими реагентами и конечными продуктами химической реакции. В рассматриваемом случае дилатационные диполи и кремниевая матрица на первом этапе реакции (6) образуют метастабильное промежуточное вещество, которое на второй стадии химической реакции переходит в устойчивое состояние, а именно карбид кремния (ниже мы подробно обсудим отличие активированного комплекса и промежуточного вещества). В промежуточном веществе химическая связь между углеродом и кремнием ослаблена, и дилатационный ди-

поль частично „заменяет“ химическое взаимодействие. Образование упругих диполей вдоль определенных кристаллографических направлений, в нашем случае вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , приводит к анизотропии скорости химической реакции. Это связано с тем, что энергия активации реакции (6)  $E_a = [\epsilon_{\text{SiC}} + W(\cos \varphi_{x,y,z})]/k_B T$  при взаимодействии точечных дефектов становится зависимой от кристаллографических направлений кристалла кремния.

4.2. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние „упругие диполи–кремниевая матрица“ — необходимое условие для роста низкодефектного эпитаксиального слоя SiC на кремниевой подложке. Разрушение диполя ведет к росту упругой энергии кристалла кремния и, соответственно, к росту его общей свободной энергии. При разрушении диполя атом углерода должен встать на место вакансии. Это ведет, с одной стороны, к росту упругой энергии, а с другой стороны, к снижению общей внутренней энергии системы, поскольку при этом химические связи становятся насыщенными. Если происходит только разрыв механического притяжения между дефектами, то оценка времени существования активационного комплекса при температуре 1250°С дает примерно следующее значение  $\tau_{\text{if}} \sim 1 \text{ s}$ . Однако переход промежуточного вещества в карбид кремния через разрыв связи в диполе и рост упругой энергии системы не приемлем для выращивания монокристаллического слоя карбида кремния. При таком переходе будет возможен рост только неупорядоченного дефектного слоя карбида, содержащего дислокации, трещины и т.п., поскольку упругая энергия в начале такого перехода будет высокой. Возможен иной и единственно возможный путь перехода промежуточного вещества в карбид кремния без увеличения упругой энергии в системе [38]. Обратимся к рис. 2. Если атомы углерода из межузельных позиций сместятся в положения, занимаемые вакансиями (№ 1–4), то в верхней части кремния образуется слой карбида кремния. В карбиде кремния параметры решетки значительно меньше, чем в кремнии. Это означает, что часть первоначального объема, занятого решеткой кремния, должна освободиться. При этом и произойдет релаксация упругой энергии. На рис. 3, как и на рис. 2, изображена последовательность укладки плоскостей (111) решетки кремния в проекции на плоскость 112. Пусть верхний слой кремния, который уже перешел в промежуточное состояние (рис. 3, а), превращается в слой карбида кремния, рис. 3, б. Межатомное расстояние между атомами Si вдоль плоскости (111) в проекции на плоскость (112) равно 3.84 Å. Будем считать, что в промежуточном веществе межатомное расстояние не изменилось и соответствует расстоянию между атомами кремния. Расстояние между атомами С, лежащими вдоль плоскости (111), в проекции на плоскость (112), в SiC равно 3.08 Å. Расстояние между плоскостями пяти ячеек в SiC  $\approx 15.4 \text{ Å}$ , что, с точностью до первого знака после





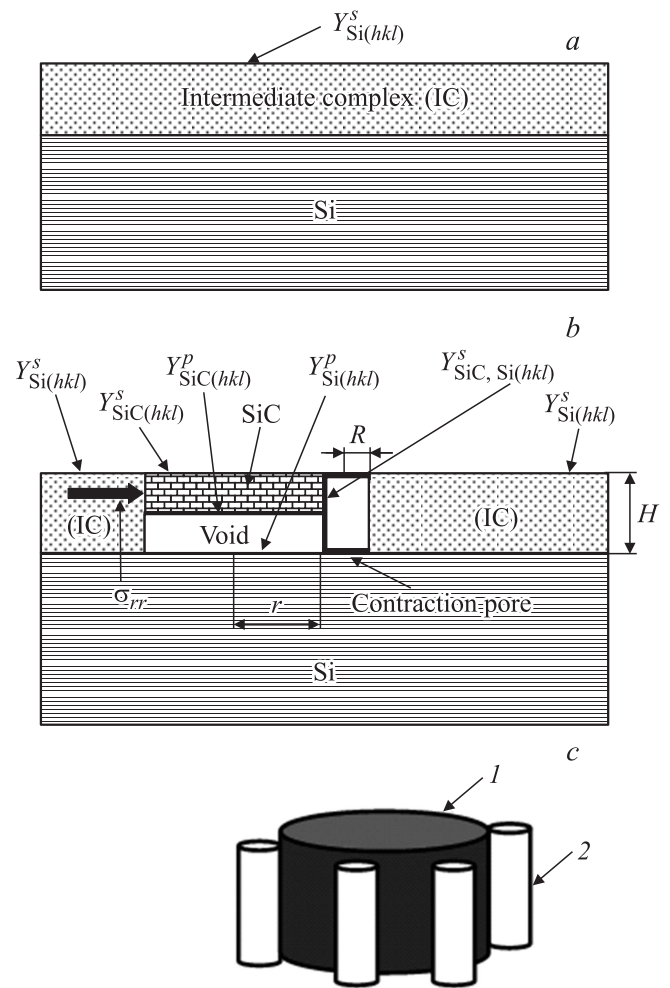
**Рис. 3.** Последовательные стадии превращения промежуточного комплекса (вещества) „углеродный атом–кремниевая вакансия“ в карбид кремния. (a) — стадия промежуточного комплекса; (b) — стадия фазового перехода типа „смещение“ с образованием карбида кремния и усадочной поры; (c) — карбид кремния, ямка травления и усадочная, пора сквозь которую проникает газ CO в глубь кремния; (d) — слой SiC на Si. 1 — усадочная пора; 2 — ямка травления. В проекции на плоскость  $(11\bar{2})$ .

запятой, совпадает с расстоянием между плоскостями четырех ячеек Si  $\approx 15.4 \text{ \AA}$ . Это означает, что при превращении промежуточного вещества в карбид кремния разрываются не все связи, а только связи, несовпадающие со связями в Si (рис. 3, b). При этом, под тем местом, где произошел разрыв связей, а именно под слоем Si, образуется пустое пространство. Если мы рассмотрим не два слоя ячеек, как на рис. 3, a, а большее их число, то из чисто геометрических соображений следует, что ямки травления будут иметь пирамидальную форму. В разрезе на плоскость  $(11\bar{2})$  они будут выглядеть как треугольник, ограниченный плоскостями  $(111)$ ,  $(\bar{1}31)$  и  $(3\bar{1}1)$  (рис. 3, c). Форма этой фигуры будет подобна форме ямки травления, образующейся при травлении кремния [40]. Поэтому пустоты под слоем карбида кремния мы будем называть ямками травления. Одновременно с ямками травления, как видно из рис. 3, b, из-за уменьшения объема материала образуются напряжения, приводящие к зарождению усадочных пор, располо-

женных вдоль поверхности подложки. Усадочные поры образуются в местах, кратных пяти размерам ячеек карбида кремния. Минимальная усадочная пора имеет размер, сопоставимый с размером кремниевой ячейки (рис. 3, b). Механизм зарождения усадочных пор, как показано в [38], отличен от механизма зарождения ямок травления.

Итак, слой SiC, образующийся по данному механизму, состоит из слоя пленки SiC, покрывающей треугольные поры, находящиеся под ее поверхностью, и усадочных пор, расположенных вдоль поверхности подложки (рис. 3, d). Для того чтобы вырос эпитаксиальный слой карбида кремния, необходимо, чтобы часть объема, занимаемого промежуточным веществом, которая высвобождается при превращении промежуточного вещества в пленку SiC, перераспределилась бы только между пленкой и ямками травления. Образование усадочных пор является нежелательным процессом, поскольку при этом часть пленки разрывается. Переход промежуточ-

ного комплекса в карбид кремния происходит при смещении атомов углерода из межузельных позиций в кремнии в положения, занимаемые вакансиями (№ 1–4 (рис. 2)). При таком переходе атом С соединяется с атомом Si, и поскольку атом С меньше, чем вакансия Si, то одновременно с этим образуется и вакансия в Si. Из формулы (3) следует, что при этом притяжение дефектов сменится на отталкивание, так при этом меняется знак дефектов. В результате данного процесса общая упругая энергия системы возрастает. Чтобы этого не произошло, в системе должен произойти фазовый переход с образованием зародыша SiC и поры [38]. Этот процесс минимизирует общую свободную энергию данной системы. При фазовом превращении первоначальный объем промежуточного комплекса резко изменяется. Из первоначально занимаемого им объема образуется слой карбида кремния и поры. Объем образовавшегося карбида кремния значительно меньше объема, занимаемого кремнием. Это означает, что переход промежуточного вещества в карбид кремния с образованием ямок травления является типичным фазовым переходом первого рода. В работе [38] была вычислена минимальная работа образования (свободная энергия) зародыша SiC и ямки травления. Переход промежуточного вещества в карбид кремния является структурным фазовым переходом первого рода типа смещения (атомы углерода смещаются из первоначальных позиций в область кремниевых вакансий). Поскольку атом углерода смещается в положение № 1 и если верхний атом кремния не испарился, зародыш карбида кремния будет иметь форму пирамиды, а ямки травления принимают форму треугольного углубления. Для упрощения расчетов в [38] мы считали, что зародыши карбида кремния и ямки травления имеют форму плоского диска, а их радиусы и высоты одинаковы и равны соответственно  $r$  и  $H/2$ , что в общем случае несправедливо. На рис. 4 изображена схема превращения промежуточного комплекса в зародыш SiC и ямку травления. Как можно видеть, слой карбида кремния образуется вблизи поверхности кремниевой подложки, выходя на ее поверхность. Этот слой лишь частично когерентно, без механических деформаций, связан с нижележащими атомами кремния. Под остальной поверхностью зародыша находится пора. Если бы зародыш SiC полностью, по всему периметру контакта, был бы когерентно связан с подложкой, то выражение для минимальной работы его образования должно было бы содержать член, описывающий упругую энергию взаимодействия зародыша с подложкой. В данном случае, однако, это не так, поскольку одновременно с зародышем под его поверхностью зарождается и ямка травления. Это означает, что часть материала подложки „превращается в пустоту“, обращая в ноль и энергию упругого взаимодействия пленки с подложкой. И при этом, в отличие от обычного роста пленок, зародыш SiC, родившийся подобным образом, уже эпитаксиально ориентирован. Его ориентация определяется не поверхностью подложки, а внутренней ее структурой,



**Рис. 4.** Схематическое изображение образования единого зародыша: SiC–ямка травления. (a) — промежуточный комплекс (вещество) в кремниевой подложке до превращения;  $\gamma_{Si(hkl)}^s$  — поверхностная энергия грани Si с индексами  $(hkl)$ –газовая среда, со стороны подложки; мы считаем, для простоты, что поверхностная энергия Si и промежуточного комплекса совпадают; (b) — промежуточный комплекс в кремниевой подложке после превращения;  $\gamma_{SiC(hkl)}^s$  — поверхностная энергия грани с индексами  $(hkl)$  SiC–газовая среда, со стороны подложки;  $\gamma_{SiC(hkl)}^p$  — поверхностная энергия грани с индексами  $(hkl)$  Si–газовая среда (вакуум), со стороны SiC–Si;  $\sigma_{rr}$  — растягивающие напряжения, образующиеся при изменении плотности промежуточного комплекса в процессе превращения его в SiC;  $H$  — толщина слоя промежуточного комплекса;  $r$  — радиус зародыша SiC и ямки травления;  $R$  — радиус усадочной поры; (c) — зародыш SiC с усадочными порами, окружающими его; 1 — зародыш SiC; 2 — усадочная пора.

в которой существовало промежуточное вещество — кремний с упругими диполями. Такой процесс может иметь место только при одновременном зарождении зародыша и ямки травления, что обеспечивается сдвигом атомов углерода, приводящим к одновременному рождению вакансий и молекул SiC. Если бы зародыш родился

раньше ямки травления, то свободная энергия системы увеличилась бы на величину, равную упругой энергии когерентного взаимодействия зародыша и подложки. Таким образом, образуется единый зародыш — ямка травления — зародыш карбида кремния.

Работа образования подобного зародыша SiC имеет вид [38]

$$R_{\min}^{\text{cr}}(\cos \varphi_{x,y,z}) = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2 (4\pi \Gamma_2 - \Gamma_3 \varepsilon)}{[\xi - \Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})]^2} + \frac{\pi \Gamma_2 \Gamma_3^2}{\mu^{\text{Si}} \varepsilon [\xi - \Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})]}. \quad (7)$$

В этой формуле:  $\Gamma_1 = (\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^s + \gamma_{\text{SiC}(khl)}^p - \gamma_{\text{Si}(hkl)}^s + \gamma_{\text{Si}(hkl)}^p)$  — суммарная поверхностная энергия образования зародыша SiC и ямки травления;  $\Gamma_2 \cong (\gamma_{\text{SiC,Si}} + \gamma_{\text{Si}(hkl)}^p)$  — суммарная поверхностная энергия зародыша и ямки травления, граничащих с усадочной порой;  $\Gamma_3 = (1/2)(\gamma_{\text{SiC}} + \gamma_{\text{Si}(hkl)}^p - 2\gamma_{\text{SiC,Si}}/\pi)$  — величина, описывающая прирост поверхностной энергии в системе при образовании усадочной поры;  $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^s$  — поверхностная энергия зародыша SiC, с гранью зародыша с индексами  $(hkl)$ , выходящей на поверхность;  $\gamma_{\text{Si}(hkl)}^s$  — поверхностная энергия подложки кремния до ее замещения слоем карбида кремния с ориентацией грани  $(hkl)$ ;  $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^p$  — поверхностная энергия зародыша карбида кремния грани, обращенной к ямке травления;  $\gamma_{\text{Si}(hkl)}^p$  — поверхностная энергия грани с индексами  $(hkl)$  кремния — газовая среда (вакуум), со стороны поры; в общем случае  $\gamma_{\text{Si}(hkl)}^p$  может быть заменена на  $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^p$ , если внутренняя поверхность поры покрыта слоем карбида кремния;  $\gamma_{\text{SiC,Si}}$  — поверхностная энергия межфазной границы SiC — Si;  $\cos \varphi_{x,y,z}$  — направляющие косинусы между осями  $x, y, z$  и направлением прямой, соединяющим центры взаимодействующих дефектов;  $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z}) = W(\cos \varphi) N_d + Y_{\text{SiC}}$ ;  $Y_{\text{SiC}} \approx \mu^{\text{Si}} \varepsilon^2 / 2$ ;  $N_d$  — плотность дилатационных диполей в поверхностном слое подложки;  $\mu^{\text{Si}}$  — модуль сдвига Si;  $\varepsilon$  — деформация в слое поверхности подложки, возникающая из-за различия в расстоянии между атомами в Si и в SiC вдоль плоскостей  $(111)$ , равна  $\varepsilon \approx 0, 2$ ;  $\xi = \chi(1/V^{\text{Si}} + 1/V^{\text{SiC}})$ ;  $\chi = k_B T \ln(P_{\text{CO}} K^{\text{eq}} / P_{\text{SiO}})$  — химическое средство;  $P_{\text{CO}}$  — давление паров газа CO;  $P_{\text{SiO}}$  — давление паров газа SiO;  $K^{\text{eq}}$  — равновесная константа реакции (6). Отличительной особенностью формулы (7) является следующее. В отличие от стандартных выражений для работы образования новой фазы, она состоит из двух членов. Первый из которых при  $\varepsilon = 0$  полностью совпадает со стандартным выражением образования цилиндрического зародыша новой фазы [23,41], а второй — описывает воздействие усадочной поры на образование зародыша при  $\varepsilon \neq 0$ . Таким образом, зарождение карбида кремния стимулирует рождение усадочной поры, которое в свою очередь стимулирует рождение зародыша SiC. Первый или основной фазовый переход мы назвали в [38] веду-

щим, а переход, при котором зарождаются усадочные поры, вызванные образованием первой фазы, — ведомым, поскольку он стимулируется только образованием новой фазы. В процессе зарождения новой фазы, несмотря на имеющуюся связь, каждый из ее компонентов „флуктуирует“ независимо. Хорошо известно, что при повышенной концентрации одного из компонентов химической реакции возможно выпадение чистой фазы данного компонента [41]. В нашем случае ситуация принципиально иная. Зарождаться может лишь одна фаза SiC, поры усадки зарождаются только как следствие зарождения зародышей SiC. Фаза SiC является „ведущей“ фазой, а фаза усадочных пор — „ведомой“. Образование фазы SiC напоминает локомотив, который тянет в гору состав. Сам состав может только уменьшить скорость перехода возвышенности, но ускорить этот процесс он не может. Ускорить процесс зарождения фазы может только химическое средство, которое и определяет скорость зарождения SiC, тянущего за собой зарождение пор усадки. В данном случае упругое поле, создаваемое зародышами SiC в кремниевой подложке, приводит к новому фазовому переходу — зарождению пор усадки. Этот процесс напоминает процесс сокристаллизации, имеющий место в некоторых растворах и расплавах. Таким образом, в некоторых системах одно фазовое превращение может вызвать другое превращение, стимулированное посредством возбуждения некоторого поля. В нашем случае этим полем является упругое поле.

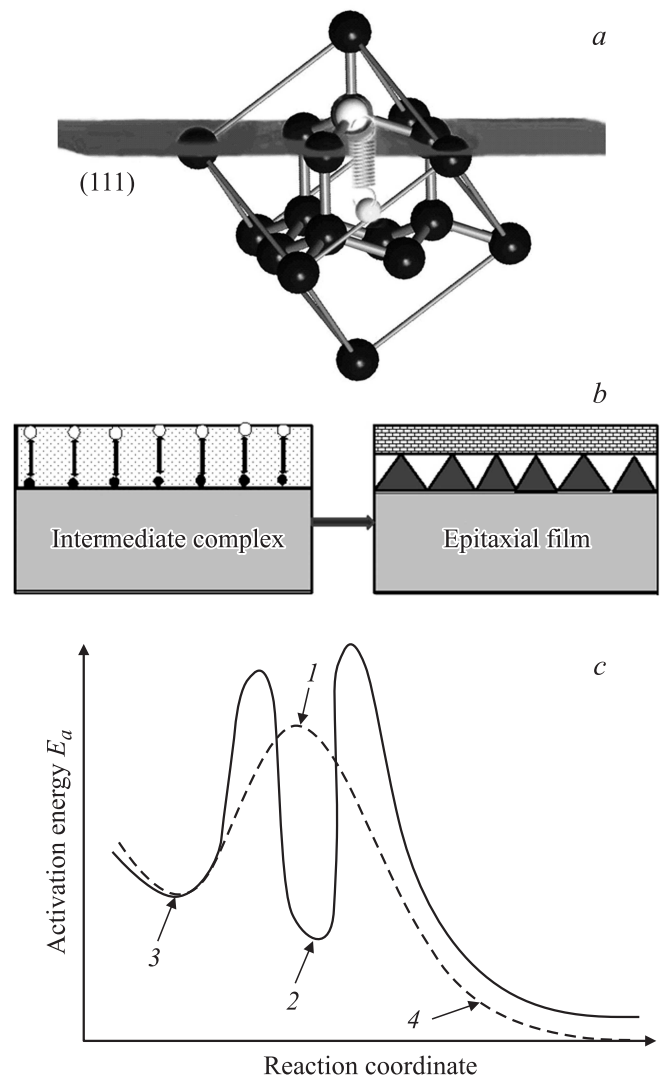
Скорость зарождения SiC с ямками травления и усадочными порами  $I(n_{\text{cr}}, \beta_{\text{cr}})$ , согласно [38], имеет вид

$$I(n_{\text{cr}}, \beta_{\text{cr}}) = \frac{2D_{\text{cr}}}{\sqrt{\pi}} (N_d + N^{\text{Si}}) \exp\left(-\frac{R_{\min}^{\text{cr}}}{k_B T}\right), \quad (8)$$

где плотность диполей  $N_d \approx 1.2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ , а  $N^{\text{Si}}$  — плотность атомов кремния  $N^{\text{Si}} \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$ ,  $D_{\text{cr}}$  — коэффициент диффузии в „пространстве размеров“ — кинетический коэффициент, определяющий скорость присоединения атомов и вакансий к зародышу SiC и порам. При температуре  $1250^\circ\text{C}$ ,  $\Gamma_{(111)} = 0.86 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  и  $\ln K/K^{\text{eq}} \approx 0.2$  коэффициент диффузии в пространстве размеров приблизительно равен  $D_{\text{cr}} \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$  [38]. Плотность диполей и плотность атомов в кремнии приблизительно равны следующим значениям:  $N_d \approx 1.2 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$  и  $N^{\text{Si}} \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$ . Отсюда следует, что их отношение принимает следующее значение  $N^{\text{Si}}/N_d \approx 40$ . В этом случае из формулы (8) следует, что их скорости зарождения будут отличаться друг от друга примерно в это же число раз, т.е.  $I(\beta_{\text{cr}})/I(n_{\text{cr}}) \sim 40$ . При большем значении пересыщения, при котором критический радиус зародыша SiC имеет размер порядка нескольких нанометров, критический радиус поры усадки будет порядка атомных размеров. Это означает, что зародыш SiC будет окружен вакансионными кластерами, которые могут сливаться в тонкие трещинки, окружающие зерно зародыша (рис. 4, c). Они будут расположены вдоль кристаллографических направлений.

Для „залечивания“ пор усадки и трещин мы предложили добавлять силан ( $\text{SiH}_4$ ) в зону реакции [42]. Поступая на поверхность подложки,  $\text{SiH}_4$  увеличивает общий объем кремния и тем самым уменьшает в ней механические напряжения. Это ведет к снижению скорости нуклеации усадочных пор. Дополнительное введение  $\text{SiH}_4$  в систему уменьшает вероятность образования кремниевых вакансий в приповерхностных слоях кремния, тем самым уменьшает движущую силу образования усадочных пор. Силан выполняет еще одну важную роль, а именно, он понижает поверхностное натяжение образующегося карбида кремния и позволяет получать не только поверхности с выходом углеродных атомов, но и поверхности карбида кремния, снаружи которых лежат атомы кремния. Связано это с тем, что поверхность карбида кремния в данном случае будет находиться во взаимодействии не с вакуумом (или газом  $\text{CO}$ ), а с карбидом кремния и адсорбированными атомами кремния и водорода. Характерное время инкубации совместного образования  $\text{SiC}$  и усадочных пор порядка  $\tau_{\text{inc}} \sim 10^{-4}$  s [38]. Критическая толщина промежуточного вещества и соответственно толщина слоя пленки  $H_{\text{film}} = H_{\text{cr}}/2$  зависит от величины  $\Gamma_1$ . Меняя  $\Gamma_1$ , можно изменить толщину слоя пленки  $\text{SiC}$ . Величина  $\Gamma_1$  зависит от значений поверхностных энергий карбида кремния и кремния. Поверхностная энергия кубического политаипа  $3\text{C-SiC}$  грани (111), на поверхность которой выходят кремниевые атомы Si, равна  $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^s \approx 2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , а поверхностная энергия грани  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , на поверхность которой выходят атомы углерода C, —  $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^s \approx 0.3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Поверхностная энергия существенно зависит и от условий контакта поверхности кристалла с различными газами, в частности от контакта с водородом. Анализ [40] показал, что для политаипа  $3\text{C-SiC}$  и поверхности (111) Si у которой со стороны поры выходят атомы углерода,  $\gamma_{\text{SiC}(hkl)}^s \approx 0.3 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  и в этом случае  $\Gamma_{(111)}^s = 1.8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Если со стороны поры выходят на поверхность атомы кремния, то  $\Gamma_{(111)}^s = 3.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Если на внутреннюю сторону поры выходят углеродные атомы политаипа  $3\text{C-SiC}$ , то  $\Gamma_{(111)}^s = 0.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Время образования монокристаллического слоя  $\text{SiC}$  согласно [40]  $t_{\text{cr}} \approx \alpha_2 \Gamma_1 N_0 (k_B T)^2 / P_{\text{CO}} \chi \xi$ , где  $\alpha_2$  — коэффициент, связанный с диффузией молекул  $\text{CO}$  в Si и временем десорбции продукта реакции (6)  $\text{SiO}$ , приблизительно равен  $\alpha_2 \approx 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  [33],  $N_0$  — плотность молекул  $\text{SiC}$ . Таким образом, при температуре  $T = 1250^\circ\text{C}$ , если  $\Gamma_{(111)}^s = 3.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  и если  $\chi / (k_B T) \sim 0.2$ , а давление  $\text{CO}$   $p_{\text{CO}} = 0.24 \text{ Torr}$ , что соответствует 32 Pa, то  $t_{\text{cr}} \approx 500$  s. Если с внутренней стороны поры будет лежать углеродная поверхность, то  $t_{\text{cr}} \approx 320$  s. Для углеродной поверхности, выходящей на поверхность пленки и на внутреннюю сторону поры,  $t_{\text{cr}} \approx 14$  s. Критическая толщина пленки при  $\Gamma_{(111)}^s = 3.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  равна  $H_{\text{cr}}/2 \approx 17$  nm.

Таким образом, на первом этапе протекания химической реакции образуется метастабильное соединение, отличающееся по составу и структуре и от Si, и от SiC



**Рис. 5.** Схематическое изображение последовательных стадий образования  $\text{SiC}$  на Si по реакции (6); (a) — схематическое изображение упругого диполя в решетке кремния. Плоскость (111) перпендикулярна направлению диполей. Пружина указывает на упругое взаимодействие между одноименными дилатационными центрами; (b) — схематическое изображение нового метода роста эпитаксиальных пленок за счет создания ансамбля дилатационных диполей; (c) — путь химического превращения Si при обработке  $\text{CO}$  в SiC; 1 — обычный путь реакции без образования дилатационных диполей; 2 — путь химической реакции при образовании упругих диполей с метастабильным состоянием (2); 3 — исходные реагенты ( $2\text{Si}(\text{solid}) + \text{CO}(\text{gas})$ ); 4 — продукты реакции ( $\text{SiC}(\text{solid}) + \text{SiO}(\text{gas})$ ).

(рис. 5, a). Оно состоит из слоев кремния и углерода, который в данном соединении двухвалентен, разделенных слоем вакансий. Диполи стабилизируют данную структуру, заменяя оборванные химические связи упругим взаимодействием (рис. 5, a). Происходит частичная подмена химической связи механическим взаимодействием. Это позволяет с наименьшими затратами энергии перейти

реагентам в конечное состояние продуктов реакции. Такой переход часто является фазовым переходом первого рода, высота барьера которого близка к  $k_B T$ . В данном случае упругие диполи, располагающиеся вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , приводят к анизотропии химической реакции, удлиняют химические связи в кремнии и способствуют образованию карбида кремния с наименьшими затратами энергии (рис. 5, *b*). Разрушение диполей за счет тепловых флуктуаций приводит к образованию бездислокационного SiC, а подвижные кремниевые вакансии, высвобождающиеся при этом, либо уходят на поверхность, либо собираются вместе под пленкой SiC, образуя поры в Si [33]. Неподвижные атомы углерода, возникающие при разрушении диполей, в подавляющем большинстве превращаются в SiC, но те из них, что не превратились в SiC, остаются в SiC как примесь. Фазовый переход из промежуточного комплекса в конечное состояние часто сопровождается другим фазовым переходом первого рода в исходной матрице. Этот второй переход невозможен без образования конечной фазы, т.е. без первого перехода, поэтому можно говорить о ведущем и ведомом фазовых переходах. В результате координата химической реакции (6) в кристаллическом кремнии вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  выглядит так, как это изображено на рис. 5, *c*. Если бы упругие диполи не образовывались бы, то реакция происходила вдоль кривой, изображенной шриховой линией. Поскольку диполи образуются, то реакция происходит вдоль кривой, которая изображена сплошной линией. На этой линии есть минимум, связанный с образованием диполей. Именно этот минимум и отличает образующееся в данном случае промежуточное вещество от широко используемого в химии понятия, называемого активированным переходным комплексом [43]. Активированный комплекс образуется в точке 1 рис. 5, *c* в максимуме шриховой линии, а промежуточное вещество находится в точке 2 рис. 5, *c* в минимуме сплошной линии.

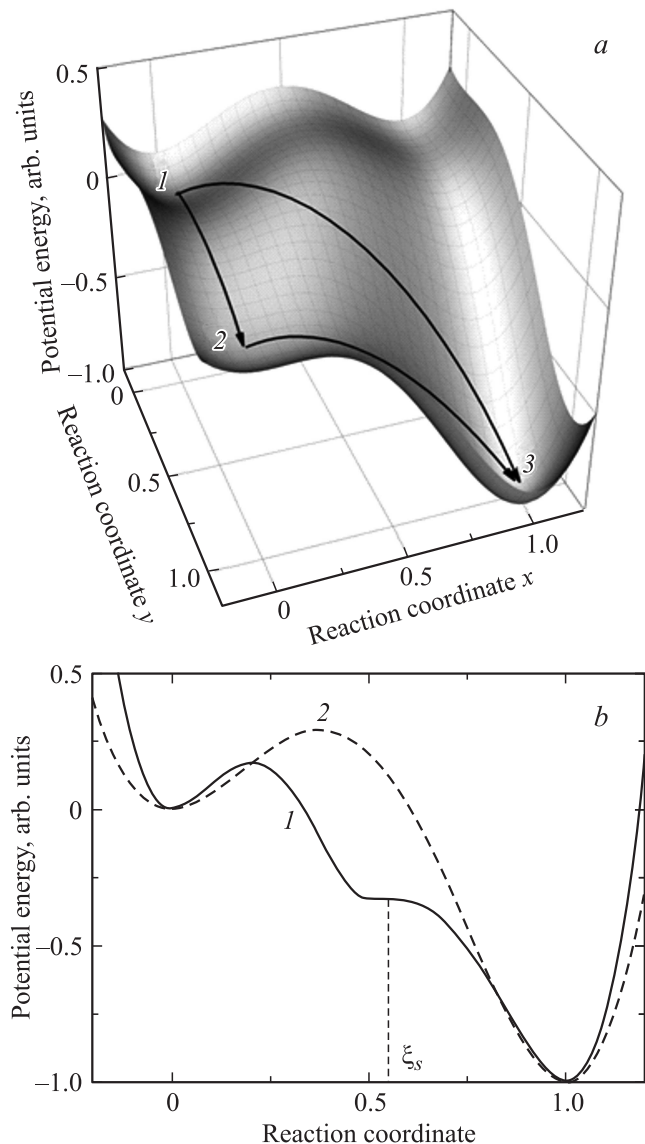
Для перехода в равновесное состояние система преодолевает еще один максимум. Природа этого максимума связана необходимостью системе преодолеть энергию образования новых поверхностей (карбида кремния и пор) и упругую энергию в момент соединения атома углерода с кремниевой вакансией. Например, при фазовых превращениях в твердых телах ведущий переход может привести к возникновению упругих напряжений между исходной и новой фазами. Возникающие при этом упругие напряжения приведут, в свою очередь, к другому ведомому фазовому переходу в исходной фазе. В данном случае ведущий фазовый переход из Si в SiC приводит к образованию усадочных пор в Si на границе раздела между SiC и Si. Зарождение усадочных пор и есть ведомый фазовый переход.

Из формулы (7) следует, что можно „задержать“ фазовое превращение переходного вещества в SiC. Это возможно реализовать следующими двумя способами. Один из них — уменьшение величины химического сродства  $k_B T \ln(P_{CO} K^{eq}/P_{SiO})$ . Второй — увеличение

величины  $\Gamma_1$ . Химическое сродство можно уменьшить, понизив температуру или уменьшив давление CO. Например, если вести синтез при температуре  $1150^\circ\text{C}$  и давлении  $P_{CO} = 32 \text{ Pa}$ , а не при  $1250^\circ\text{C}$  и давлении  $P_{CO} = 32 \text{ Pa}$ , то толщина слоя, при которой возможен фазовый переход, будет меньше, чем толщина слоя при температуре  $1250^\circ\text{C}$ . Для сохранения условий роста и толщины слоя при понижении температуры величина  $P_{CO} K^{eq}/P_{SiO} \approx 1.2$  должна оставаться неизменной. Для этого нужно понизить давление CO до значения  $P_{CO} \sim 12 \text{ Pa} \sim 0.1 \text{ Torr}$  с одновременным уменьшением давления стабилизирующего газа  $\text{SiH}_4$ . При повышении температуры, наоборот, для сохранения неизменной величины  $P_{CO} K^{eq}/P_{SiO} \approx 1.2$  необходимо увеличить давление газов. Можно „задержать“ фазовое превращение, изменив величину  $\Gamma_1$ . Для этого необходимо изменить величину поверхностной энергии грани  $(111)$ . Например, ее можно покрыть гидридными группами Si:H, используя метод [44]. Подобная модификация поверхности позволяет уменьшить поверхностную энергию поверхности Si примерно в 39 раз. Поверхностная энергия изменится от значения, равного  $\gamma_{\text{Si}(111)}^s \approx 1.55 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  до значения  $\gamma_{\text{Si}(111)}^s \approx 0.04 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , после покрытия гидридными группами. При такой модификации поверхности величина  $\Gamma_1$  увеличится с  $\Gamma_{(111)}^s = 1.8 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  до  $\Gamma_{(111)}^s = 2.56 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  для SiC, на поверхность которого выходит грань Si. Для углеродной SiC поверхности, т.е. такой поверхности, наружу которой выходят атомы углерода, величина  $\Gamma_{(111)}^s = 0.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  возрастет до значения  $\Gamma_{(111)}^s = 0.86 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Это приведет к тому, что критическое время  $t_{cr}$  возрастает с  $t_{cr} \approx 14 \text{ s}$  при  $\Gamma_{(111)}^s = 0.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  до  $t_{cr} \approx 120 \text{ s}$  при  $\Gamma_{(111)}^s = 0.86 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , а толщина с  $H_{\text{film}} = 1 \text{ nm}$  при  $\Gamma_{(111)}^s = 0.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  до  $H_{\text{film}} = 9 \text{ nm}$  при  $\Gamma_{(111)}^s = 0.86 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ . Если предварительно прогреть подложку Si:H в вакууме и удалить гидридные группы, а затем привести ее в контакт с CO, то величина  $\Gamma_1$  изменится. При этом вместо первоначального значения  $\Gamma_{(111)}^s \approx 2.56 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  она станет равной  $\Gamma_{(111)}^s \approx 1.1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ , для поверхности SiC, наружу которой выходят атомы Si. При подобном отжиге  $\Gamma_{(111)}^s$  может принять значение, близкое к нулю, т.е.  $\Gamma_{(111)}^s \sim 0$ . Подложка, с поверхности которой предварительно были удалены гидридные группы, будет быстро зарастать пленкой карбида кремния. Пленка при этом будет тонкой, а ее кристаллическая структура будет близка к структуре поликристалла. Для улучшения качества слоя время синтеза пленки необходимо сократить, для этого необходимо быстро удалять гидридные группы. Таким образом, создание защитного слоя Si:H на поверхности подложки и время напуска реагентов в камеру приводит к кардинальным изменениям механизма роста пленки, ее структуры и толщины. Отметим, что обязательным условием синтеза пленок SiC высокого совершенства

является предварительное удаление оксидного слоя  $\text{SiO}_2$  и специальная подготовка поверхности Si к процессу роста [44]. В противном случае слой SiC будет дефектным или поликристаллическим. Возможно получение SiC не по реакции с CO (6), а при взаимодействии Si с  $\text{CO}_2$ , при этом также будет образовываться SiC. Однако в результате этой реакции будет синтезироваться не газ SiO, а твердый аморфный  $\text{SiO}_2$ . При этом вырастает пленка SiC, содержащая большое количество двойников SiC и других дефектов роста.

4.3. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние. Выше мы показали, что, прежде чем превратиться в SiC, взаимодействующий с CO кремний вначале переходит в промежуточное состояние. Это промежуточное состояние учитывается в формуле (7) входящей в ее знаменатель величиной  $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z}) = W(\cos \varphi_{x,y,z})N_d + Y_{\text{SiC}}$ . Если бы не образовывались диполи в кремнии, т.е. не образовалось бы собственно промежуточное вещество, то величина  $W(\cos \varphi_{x,y,z})N_d$  была бы равна нулю. В этом случае в  $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})$  содержался бы только член  $Y_{\text{SiC}} = \mu^{\text{Si}} \varepsilon^2 / 2$ . Этот член учитывает возникновение упругой энергии в подложке при появлении зародыша SiC. Член  $Y_{\text{SiC}}$ , входящий со знаком минус в знаменатель работы образования новой фазы (7), мог бы настолько уменьшить движущую силу фазового превращения, что новая фаза не смогла бы не образоваться. Это связано с тем, что он вычитается из величины  $\xi$ , пропорциональной химическому средству  $\chi$ . Однако природа ведет себя иначе. Система минимизирует свободную энергию перехода от твердого Si и газообразного CO к твердому SiC и газообразному SiO, образуя промежуточное, метастабильное состояние „упругие диполи–кремний“. Именно образование данного переходного комплекса позволяет системе обойти по „перевалу“ высокий барьер зарождения новой фазы. Следует отметить, что работа образования критических зародышей конечной фазы из переходного состояния гораздо меньше, чем из исходной фазы. В работе [45] данный подход получил существенное развитие. В ней было показано, что работа образования новой фазы при наличии переходного состояния может даже стремиться к нулю, обеспечивая безбарьерный переход через один единственный зародыш. В частности, при мартенситных превращениях переход идет через предмартенситное промежуточное состояние, плавление кристаллов — через состояние предплавления. В исследуемом нами случае переход из Si в SiC осуществляется через промежуточное „предкарбидное“ состояние, включающее в себя Si, насыщенный дилатационными диполями, ориентированными вдоль направления [111] кремния [37]. В работе [45] было доказано, что из промежуточного состояния система попадает в конечное через наивысшую точку наименьшего энергетического барьера в пространстве координат реакции или фазового перехода [45], т.е. седловую точку. Седловые точки могут существовать лишь в системах с несколькими независимыми координатами реакции. В работе [45] было установлено,



**Рис. 6.** *a* — поверхность потенциальной энергии в пространстве координат реакции. 1 — исходное состояние, 2 — промежуточное состояние, 3 — конечное состояние. Стрелками показаны прямой фазовый переход  $x = y$  и переход через промежуточное состояние. *b* — зависимость потенциальной энергии системы от степени протекания реакции: 1 — через промежуточное состояние ( $\xi_s$  — точка спинодали, где вторая производная энергии обращается в 0), 2 — прямой переход без промежуточного состояния [45].

что роль параметров порядка в таких системах играют координаты химических реакций. В случае роста SiC из Si координатами реакции являются две координаты реакции, одна из них отвечает за образование SiC, а другая — SiO. Реакция с образованием газа является более быстрой и заканчивается раньше, так как реакция с образованием кристалла SiC требует перестройки всей кристаллической структуры и образования усадочных пор из-за того, что объем одной ячейки уменьшается в два раза. Аналитическое описание перехода через

промежуточное состояние в [45] было проведено с использованием координаты реакции, которая соответствует „выпрямленному“ пути (рис. 6, *a*). Для реакции (6) эта координата будет соответствовать безразмерной плотности Si в системе, т.е.  $\xi = 1 - \rho_{\text{Si}}/\rho_3$ , где  $\rho_{\text{Si}}$  — плотность Si в системе,  $\rho_3$  — плотность кристалла Si при данной температуре. Именно эта координата реакции и является величиной, термодинамически сопряженной со скалярным сродством химической реакции  $\chi = k_B T \ln(P_{\text{CO}} K^{\text{eq}}/P_{\text{SiO}})$ . На рис. 6, *b* изображена зависимость потенциальной энергии реакции, взятой из рис. 6, *a*, от  $\xi$ . Иными словами, это сечение потенциальной энергии вдоль пути реакции. Для сравнения приведена аналогичная зависимость без промежуточного состояния, т.е. по пути 1 → 3 (рис. 6, *b*). В работе [45] получено кинетическое уравнение, описывающее фазовое превращение одной системы в другую через промежуточное состояние перехода, и найдено его решение. В результате было получено выражение для скорости нуклеации, описывающее переход из промежуточной фазы в конечное состояние, и было показано, что новая фаза при переходе из промежуточного состояния образуется, вообще говоря, мгновенно из одного островка, т.е. промежуточное состояние превращается в новую фазу одновременно по всему объему. При этом вся матрица исходной фазы задает кристаллическую ориентацию новой фазы, что является большим преимуществом данного механизма роста тонких пленок. Этот подход открывает абсолютно новые перспективы для синтеза эпитаксиальных пленок высокого совершенства и других материалов. Появляется возможность выращивать пленочные структуры сразу целиком из одного зародыша. Исчезает необходимость бороться с дефектами границ зерен, возникающих при слиянии зародышей друг с другом.

## 5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основными физическими процессами, которые должны наблюдаться в процессе роста пленки карбида кремния на кремниевой подложке, являются следующие.

1. Зарождение твердой фазы постоянного состава, в данном случае SiC из газообразных продуктов иного химического состава, а не из собственного пара, должно происходить через образование промежуточного продукта кремний–углеродные диполи. Промежуточный комплекс претерпевает фазовый переход первого рода и разлагается. При этом происходит изменение его плотности. В данной системе из промежуточного вещества образуется SiC и вакансии (в результате удаления газообразного SiO). Промежуточный комплекс, образующийся в результате реакции (6), состоит из упорядоченного ансамбля, связанных между собой атомов углерода и кремниевой вакансии. Эта связь осуществляется за счет упругого взаимодействия (2), зависящего от их взаимной ориентации относительно кристаллографических осей

кремния. Наиболее сильное взаимодействие, при котором суммарная упругая энергия, вызванная внедрением посторонних дефектов в кристалл, равна нулю, возникает, если ось, соединяющая дефекты, расположена вдоль направления  $\langle 111 \rangle$ , перпендикулярно грани (111). При таком расположении дефектов образуется единый объект, названный нами дилатационным диполем.

2. Ансамбль дилатационных диполей в кубической решетке кремния образует дополнительную подрешетку. Поскольку атом углерода в диполе не является 4-валентным, то диполи снимают в области, где находится активированный комплекс, кубическое вырождение решетки Si. Это означает, что вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  появляется выделенная ось шестого порядка — ось *c*, а соотношение *c/a*, где *a* — параметр решетки, должно отличаться от аналогичного соотношения для кубического кристалла. Это должно приводить к появлению целого ряда новых физических, в частности электрофизических, оптических и других свойств для данного материала.

3. Образование диполей приводит к совершенно новым эффектам роста пленок. Так, качество и структура пленок становятся зависимыми от кристаллографического расположения исходной поверхности кремния. Так, если вместо поверхности (111) внешней поверхностью подложки будет поверхность (100) кремния, то диполи не будут образовываться и пленка будет либо поликристаллической, либо тестурированной, в отличие от монокристаллической пленки, растущей на поверхности (111). Рост на других ориентациях кремния также возможен, но для получения высокого качества слоев необходимо подбирать соответствующие давления CO и SiH<sub>4</sub> и температурные режимы, которые вычисляются в рамках теории, развитой в [35–38,40]. Возможен рост монокристаллической пленки и на поверхности (100) кремния, но в том случае, если она будет отклонена от базовой поверхности на  $4^0 - 10^0$ .

4. Чем выше поверхностная энергия внешней исходной поверхности кремниевой подложки, которая в результате твердофазной реакции замещается на поверхность пленки, тем быстрее происходит фазовое превращение. Однако при этом пленка будет тонкой и образовываться будут только пленки SiC с гранями С-типа.

5. Чем меньше поверхностная энергия внутренности пор, тем легче будет происходить зарождение слоя карбида кремния.

6. Повышение химического сродства (давления CO, изменение температуры) ведет к росту вероятности образования политипов с разной ориентацией граней относительно атомов Si и C. Качество слоя при этом ухудшается. Необходимо, чтобы изменение температуры сопровождалось постоянством химического сродства. Это означает, что при повышении температуры необходимо увеличивать давление монооксида углерода, а при понижении температуры, наоборот, давление CO необходимо уменьшать.

7. Повышение давления СО при постоянной температуре ведет к ускорению фазового перехода и, соответственно, к утонению слоя карбида кремния, поскольку фазовый переход происходит при меньшей толщине слоя промежуточного вещества. Вакансии при этом будут быстро коагулировать, образуя поры. Поверхность подложки при таком режиме роста быстро будет покрываться слоем карбида кремния высокого качества и однородности. Диффузия СО замедляется, и процесс роста пленки практически останавливается. Пленки будут однородными и гладкими. Время покрытия подложки слоем SiC может меняться. Это зависит как от предварительной обработки поверхности подложки, так и от выхода той или иной грани С или Si на поверхность пленки SiC. Время покрытия Si слоем SiC может принимать значения от  $10^{-4}$  s до нескольких секунд и даже минут, что зависит от качества кремния и уровня его легирования. После образования пленки дальнейший ее рост либо прекращается, либо замедляется. При этом поры, родившиеся в процессе синтеза, могут „жить самостоятельно“ под слоем пленки. Они будут укрупняться, сливаться друг с другом и т.п. Укрупнение пор может привести к нарушению сплошности пленки и ее разрыву в местах, где основанные поры близко с ней соприкасаются.

8. Для получения политипа 3C-SiC, поверхность которого ограничена гранью (111), выходящими атомами Si, необходимо добавлять в основной газ СО газы, ведущие к понижению поверхностной энергии данной грани. Такими газами могут быть собственно пар кремния Si, силан SiH<sub>4</sub> [42], водород H<sub>2</sub> и другие вещества, снижающие поверхностную энергию. Давление этих газов подбирается таким образом, чтобы в системе не образовывалось зеркальных двойников, состоящих из граней (111) и ( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ) (см. патент [42]).

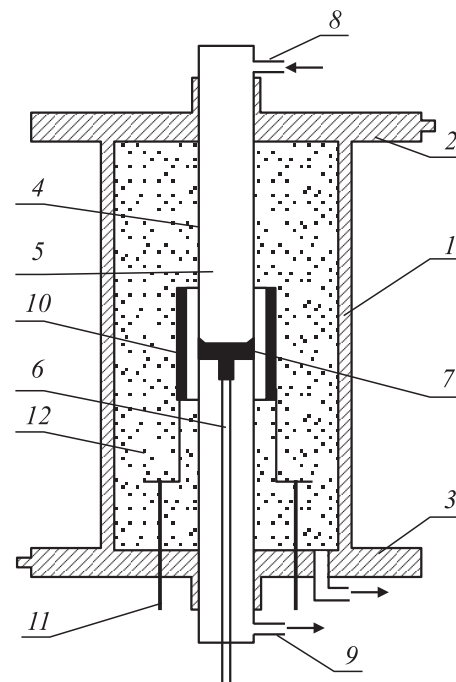
9. Для получения высококачественных монокристаллических слоев карбида кремния необходимо понижать поверхностную энергию исходной внешней поверхности подложки. Чем ниже поверхностная энергия внешней поверхности подложки, тем более качественный слой карбида кремния можно вырастить. Создание гидридных групп Si:H на поверхности кремниевой подложки будет значительно улучшать качество слоя. Предварительный, до напуска реагентов, отжиг поверхности в вакууме, с целью удаления гидридных групп, будет приводить к образованию тонких поликристаллических слоев SiC. Это связано с тем, что поверхностная энергия грани при этом будет повышаться из-за реконструкции и подравливания.

10. После образования вакансий в составе диполей, молекулы СО хорошо диффундируют вглубь монокристаллического кремния, проникая по вакансиям, как „трубам“, внутрь тела кремния. Образующиеся в процессе реакции (6) молекулы SiO могут либо двигаться к поверхности подложки, либо частично захватываться порами. В последнем случае это приводит к стабилизации пор. В результате этих процессов толщина

пленки растет. Поскольку процесс роста пленки по данному механизму — диффузионный процесс, то с увеличением толщины слоя карбида кремния скорость роста постепенно затухает. Более того, с образованием пор, т.е. пустот, иссякает и кремний. Это приводит к прекращению роста слоя. На толщине (это зависит от условий проведения эксперимента) 60–150 nm реакция замедляется, и рост пленки останавливается.

5.1. Методика эксперимента. Для выращивания эпитаксиальных слоев нанокарбида кремния на кремниевых подложках нами была разработана специальная печь [46]. Принципиальная схема этой печи изображена на рис. 7. Печь представляет собой реакционную камеру со стенками, имеющими форму цилиндрической трубы, которая выполнена из сапфира.

Синтез слоя SiC на Si осуществляется следующим способом. Кремниевую подложку, представляющую собой пластину монокристаллического кремния, вырезанную с учетом кристаллографической ориентации, помещают на держатель образца. Затем откачивают воздух до давления  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  Pa, после чего нагревают графитовый нагреватель 10 и соответственно держатель

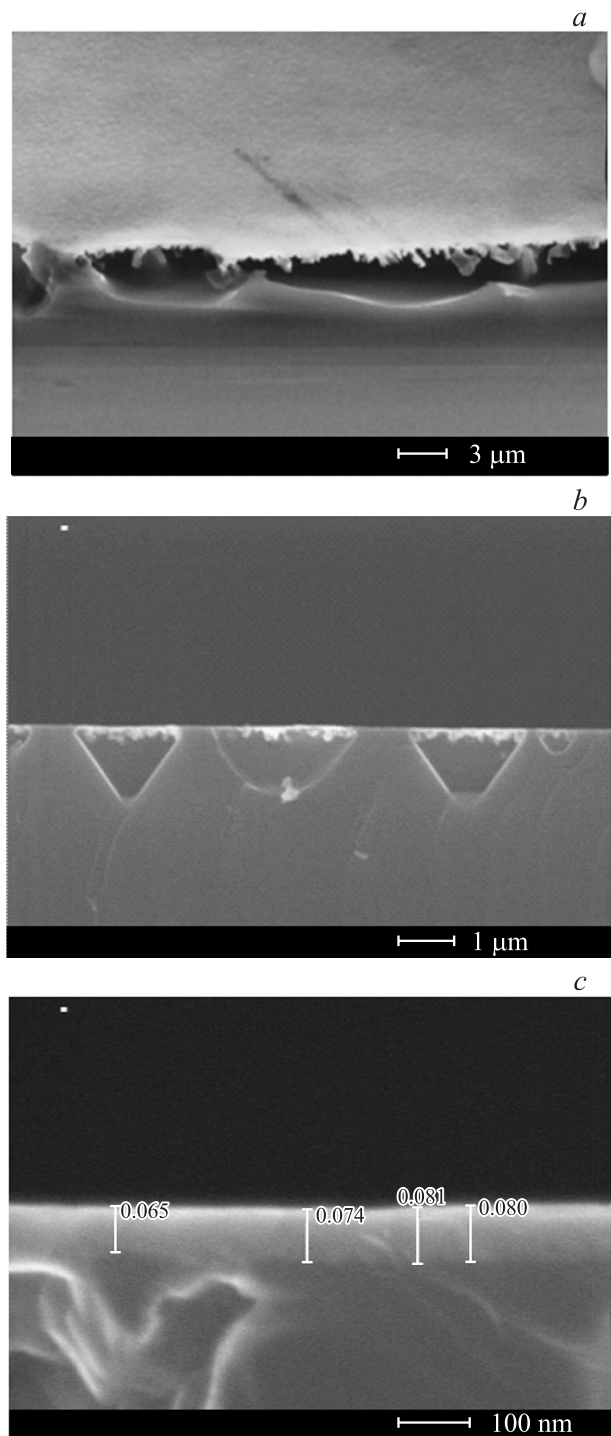


**Рис. 7.** Камера синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремниевой подложке. 1 — вертикально ориентированный водоохлаждаемый цилиндрический корпус с верхней и нижней крышками — 2 и 3 соответственно. 4, 5 — сапфировая труба. 6 — термопара, 7 — графитовый держатель образца, выполненный в виде диска. 8 — патрубок подвода. 9 — патрубок отвода газов. 10 — графитовый нагреватель, охватывающий стенки сапфировой трубы в зоне расположения держателя образца. 11 — токоподводы нагревателя, выведенные через нижнюю крышку и подключенные к источнику постоянного тока. 12 — полость между стенками водоохлаждаемого корпуса и сапфировой трубой, заполненная пористым графитом.



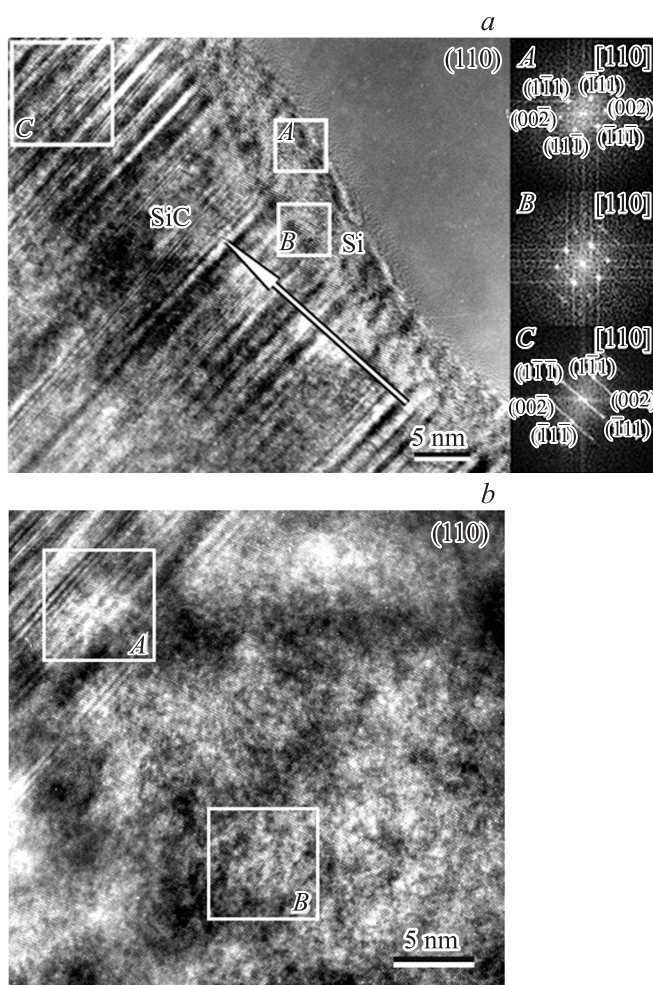
образца с помещенной на него кремниевой пластиной до температуры 950–1400°C. Затем выполняют прокачку через сапфировую трубу газов CO и SiH<sub>4</sub>. При этом давление в реакционной зоне поддерживают в пределах 20–600 Па. Время процесса синтеза составляет от 5 до 60 min, в зависимости от необходимости получения той или иной структуры слоя SiC.

5.2. Экспериментальные результаты: структура, состав, электрофизические свойства пленок SiC на Si. В работах [47–57] был проведен комплексный анализ кристаллографических, физико-химических, электрофизических, оптических и спектроскопических исследований как самих пленок SiC на Si, так и пленок AlN, GaN, ZnO, выращенных на поверхности пленок SiC. Пленки карбида кремния были исследованы при помощи следующих методик: растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, оптическими методами, такими как оптический микроскоп, эллипсометр, оптический интерференционный профилометр, а также методом электронографии на просвет и на отражение, методом рентгеновского анализа, методом Рамановской спектроскопии, методом обратного Резерфордского рассеяния, методом ТЕМ (туннельная микроскопия высокого разрешения на просвет), методами фото- и катодолюминесценции. Проводились и некоторые электрофизические исследования [58]. В целом было исследовано более 10 000 образцов пленок, в результате чего была получена достоверная информация о структуре и свойствах пленок SiC на Si. В результате проведенных экспериментальных исследований была доказана основная теоретическая идея о реализации эпитаксиального роста пленок посредством формирования ансамбля дилатационных диполей. Было показано, что в результате превращения промежуточного вещества в карбид кремния формируется пленка SiC, которая оказывается „висящей“ над полостями подобно мосту над рекой или дому, построенному на сваях (см. рис. 5, *b*). Внутри полостей будет происходить дальнейшее образование кристалликов SiC, которые осаждаются с обратной, внутренней стороны пленки, т.е. со стороны полостей. Подобные осадки напоминают „сталактиты“ и „сталагмиты“, растущие в пещере. Качество верхнего слоя пленки при этом высокое, поскольку упругие напряжения и дефекты роста на поверхности пленки практически отсутствуют. Обратная же сторона пленки содержит многочисленные неупорядоченные „сталактитоподобные“ структуры. Структура верхнего слоя SiC, полученного подобным методом, по качеству приближается к монокристаллу. С течением времени зародыши SiC сливаются в сплошной слой, а нанопоры, коагулируя друг с другом, вырастают до микронных размеров. При этом образуется монокристаллическая нанопленка карбида кремния на кремнии. На рис. 8 приведены SEM-микрофотографии слоя SiC, выращенного при различных условиях. Электронно-микроскопические и рентгенографические исследования пленок SiC на Si доказали их высокую степень совершенства [47]. Пленки SiC на Si име-

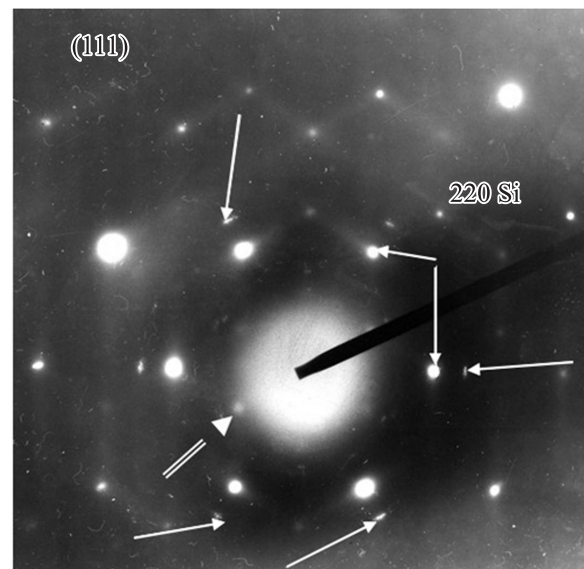


**Рис. 8.** Типичные SEM — микрофотографии пленок SiC, выращенных на поверхности монокристаллов Si: (а) — пленка SiC (3C-SiC), полученная на поверхности (111), отклоненной на 4° от базовой плоскости при температуре роста  $T = 1300^\circ\text{C}$  (пленка, „висящая“ над полостями подобно мосту); (б) — пленка SiC (4H-SiC), полученная на поверхности (100), температура роста  $T = 1250^\circ\text{C}$ , хорошо видна огранка пор; (с) — пленка SiC (3C-SiC), полученная на поверхности (111) Si, не отклоненной от базовой плоскости ((111)–0°), при температуре роста  $T = 1270^\circ\text{C}$ .

ют полуширину рентгеновской кривой качания (FWHM  $\omega-\theta$ ), лежащую в диапазоне FWHM  $\omega\theta = 0.32^\circ-0.4^\circ$  при толщине слоя  $\sim 100$  nm, а (FWHM  $\omega-2\theta$ ) лежит в диапазоне FWHM  $\omega_{2\theta} = 0.1^\circ-0.145^\circ$ , что не только не уступает лучшим слоям, выращенным методом CVD, но и в ряде случаев значительно их превосходит [47]. Методом люминесцентного анализа было показано, что в процессе роста, в зависимости от условий выращивания, на поверхности Si могут образовываться как кубические, так и гексагональные политипы карбида кремния [48]. В работах [49–51] методом Рамановской спектроскопии удалось доказать не только высокое совершенство обра-



**Рис. 9.** Поперечное электронно-микроскопическое изображение удаленного от подложки участка образца SiC на Si [46]. (a) — электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения поперечного среза структуры SiC на Si (111), снятого вдоль направления [110]; горизонтальная линия — масштаб: 5 nm; стрелкой указано направление роста (111); вставки A, B, C — FFT (Fast Fourier Transformation) — преобразования соответствующих областей изображения. (b) — электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения (ХНРЕМ) дефектной (A) и бездефектной областей гетеросистемы SiC/Si (B); в области (B) дефекты упаковки и дислокации не были обнаружены.



**Рис. 10.** Микродифракционная картина с одного из образцов 4H-SiC.

зующихся слов SiC, но и показать, что, управляя процессом роста слоев SiC на Si, возможно выращивать совершенные слои следующих политипов SiC: 3C-SiC, 4H-SiC, 6H-SiC [49–51]. В качестве примера приведем несколько электронно-микроскопических и микродифракционных изображений пленок карбида кремния на кремнии, полученных новым методом эпитаксии. Эти изображения приведены на рис. 9. Данные микрофотографии показывают, как изменяется качество слоя SiC по мере приближения к поверхности. На них четко видно, что, чем ближе к поверхности, тем выше качество слоя. На рис. 10 приведено микродифракционное изображение одного из образцов карбида кремния, которое доказывает, что слой карбида кремния принадлежит политипу 4H-SiC. Действительно, сильные рефлексы относятся к кремнию. Ближайшие к первичному пучку сильные рефлексы образуют правильный гексагон. Это рефлексы типа 220 от SiC и обозначены длинными стрелками. За этими сильными рефлексами на линии, проходящей через кремниевый рефлекс 220 SiC и центр электронограммы (след первичного пучка), имеются рефлексы меньшей интенсивности. Если быть корректным, то эти рефлексы можно интерпретировать как рефлексы 220 от 3C-SiC и как рефлексы от 4H-SiC, поскольку межплоскостные расстояния отличаются только во втором знаке после запятой. Из-за малого угла дифракции ( $\sim 1^\circ$ ) электронная точность определения межплоскостного расстояния недостаточна, чтобы различить эти фазы. Однако на микрофотографии данной микродифракционной картины имеются еще два типа рефлексов, обозначенные двойной стрелкой. Рефлексы, обозначенные двойной стрелкой, образуют внутренний малый гексагон и интерпретируются как рефлексы, принадлежащие политипу 4H-SiC,

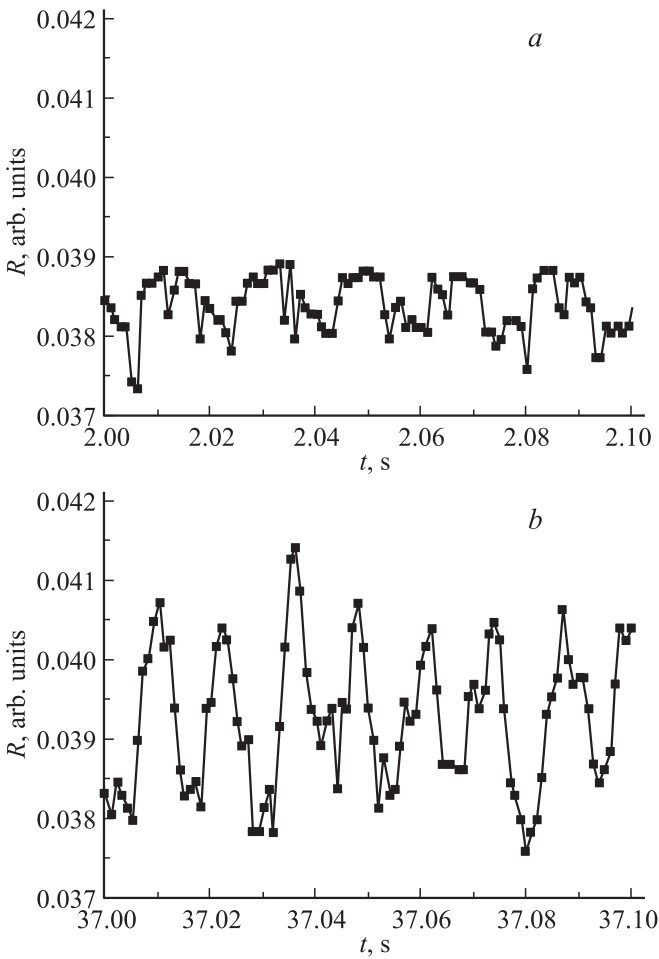
поскольку у карбида кремния политипа 3C-SiC данные межплоскостные расстояния отсутствуют (данное исследование проведено Л.М. Сорокиным). На сегодняшний день подложка Si с буферным слоем SiC, выращенным методом [32–38], является приемлемой как по качеству, так и по ценовым характеристикам для изготовления полупроводниковых приборов различного применения [58] и, в частности, светодиодов [59]. Измерения эффекта Холла [58] показали следующее: нелегированные пленки SiC на Si обладают *n*-типом проводимости; концентрация основных носителей заряда (электронов) в нелегированных слоях пленок SiC на Si составляет в среднем  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , а подвижность в этих слоях составляет  $\mu \sim 80 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Отметим, что толщина изученных нами пленок SiC не превышала 160 nm. В этом и есть существенное отличие выращенных нами пленок от толстых пленок (толщиной более 6  $\mu\text{m}$ ), исследованных в работах [60–63]. В работе А.А. Лебедева с соавторами [60] было показано, что подвижность электронов в монокристаллических слоях 3C-SiC, выращенных методом сублимации на поверхности (0001) монокристалла 6H-SiC при концентрации электронов в пленке, равной  $n = 2.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , была равна  $\mu = 60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . В этой работе авторы, ссылаясь на работу [61], отмечают, что данное значение подвижности близко к стандартному значению подвижности электронов  $\mu = 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  в пленках 3C-SiC, выращенных на поверхностях монокристаллов SiC. К. Sasaki с соавторами [62] утверждает, что выращенные им и соавторами [62] методом CVD на Si слои SiC толщиной от 6  $\mu\text{m}$  до 20  $\mu\text{m}$  обладали холловской подвижностью электронов, лежащей в диапазоне от  $\mu = 120 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  до  $\mu = 200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Концентрация носителей заряда в этих пленках, согласно [63], находилась в диапазоне значений, от  $n = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  до  $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Авторы работы [64] экспериментально обнаружили, что в хороших слоях SiC на Si толщиной более 10  $\mu\text{m}$  подвижность электронов лежит в области  $\mu = 100\text{--}150 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  и с понижением концентрации носителей заряда она резко растет. Экспериментально обнаруженные значения подвижности носителей заряда в пленках SiC на Si, выращенных новым методом эпитаксии, свидетельствуют о высокой степени совершенства слоев SiC и возможности их использования в микроэлектронике.

5.3. Начальные стадии образования пленок SiC на Si. Синтез дилатационных диполей обработкой поверхности монокристалла Si газом CO. Выше было показано, что структура выращиваемых пленок существенно зависит от кристаллографической ориентации исходной поверхности кремния, на которой происходит рост пленки SiC. При выращивании пленок SiC стандартными методами их механизмы роста также зависят от ориентации грани подложки. Однако в отличие от роста пленок по методике [32–48] эта зависимость имеет совершенно иную физическую природу. Пленки 3C-SiC, которые

синтезируют стандартными методами [64–74], растут на поверхности (100) Si достаточно хорошего качества. Если вместо поверхности (111) внешней поверхностью подложки будет поверхность (100) кремния при выращивании SiC с использованием метода [32–38], то диполи не будут образовываться и пленка будет либо поликристаллической, либо текстурированной, в отличие от монокристаллической пленки, растущей на поверхности (111). Рост на других ориентациях кремния, с использованием метода [32–38], также возможен. Однако для получения высокого качества слоев необходимо предварительно вычислить давления газов CO и SiH<sub>4</sub> и определить температурные режимы роста [33–38]. Таким образом, при росте пленок по данной методике проявляется явная анизотропия ростовых свойств пленки SiC. Анизотропия роста пленки является следствием образования дилатационных диполей внутри кремниевой подложки.

Одним из основных выводов теории является предположение об образовании промежуточного вещества, состоящего из дилатационных диполей, который трансформируется в пленку карбида кремния и усадочные поры. Для изучения данного процесса нами были поставлены следующие эксперименты. Процесс роста пленки и пор контролировался нами *in situ*. Для этого через прозрачное сапфировое окно, находящееся в верхней части печи (рис. 7), заводился луч от полупроводникового лазера с длиной волны 650 nm. По отражению этого луча от кремниевой подложки исследовались процессы превращения, протекающие при синтезе SiC. Исследования проводились при разном давлении CO без подачи SiH<sub>4</sub> и с подачей SiH<sub>4</sub>. Измерения проводились при нагреве подложки от 600°C до температуры синтеза 1150–1200°C.

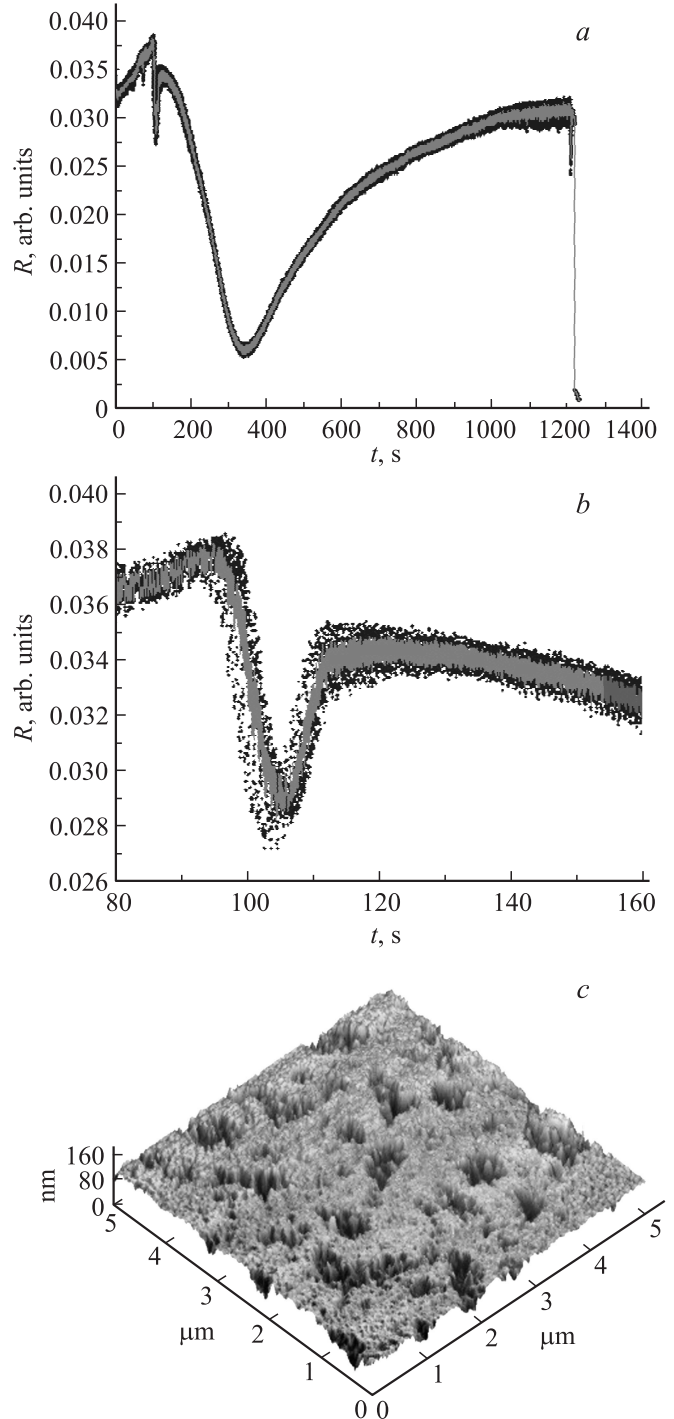
5.3.1. Рост пленок SiC в CO в отсутствие SiH<sub>4</sub>. На рис. 11 представлены характерные зависимости изменения отражения света при давлении CO  $P_{\text{CO}} = 0.2 \text{ Torr}$ , записанные с разрешением по времени 0.001 s. На рис. 11, *a* хорошо видны осцилляции случайного белого шума, возникающего при нагреве образца до температуры синтеза. При приближении к температуре порядка 1150–1200°C осцилляции резко изменяются, амплитуда их возрастает, и они становятся квазипериодическими с характерным временем изменения отражения 0.01 s. На рис. 12 изображена зависимость отражения света от времени для одного из образцов Si:H (поверхность покрыта гидридными группами по методу [44]), полученная на 105 s его роста от начала нагрева (от 600°C) в потоке CO при давлении 0.2 Torr. Температура, соответствующая минимуму отражения, равна 1200°C. На рис. 12, *c* приведено АФМ-изображение поверхности пластины Si, ориентации (111), вынутой из реактора на 160 s от начала роста. Полученные данные свидетельствуют о следующем. По достижению температуры в реакторе порядка 1200°C на поверхности пластины Si происходит образование слоя карбида кремния и усадочных пор, которые видны на рис. 12, *c*.



**Рис. 11.** Характерные временные зависимости изменения отражения света от подложки при давлении  $P_{CO} = 0.2 \text{ Torr}$ , записанные с разрешением  $0.001 \text{ s}$ . (a) — шум до наступления периода сильных осцилляций отражения; (b) — область осцилляций отражения, возникающая при нагреве образца до температуры  $1150\text{--}1200^\circ\text{C}$ .

Слой карбида кремния при этом представляет собой „изъеденную“, в полном соответствии с теоретическими результатами, предсказанными в работах [34,37,38,40], поверхность. При этом усадочные поры окружают зародыши карбида (см. рис. 4, c). Зародыши SiC представляют вытянутые вверх, напоминающие стержни кристаллиты, окруженные порами, слившимися в сплошные трещины. Исходя из формул (7) и (8) [38], можно показать, что в случае если суммарная величина поверхностных энергий  $\Gamma_{111}^s = 3.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  и кремниевая поверхность SiC выходит наружу пленки, а давление CO  $P_{CO} \sim 0.2 \text{ Torr}$ , то время образования пленки SiC с усадочными порами будет равно  $t_{cr} \approx 320 \text{ s}$ . Если же углеродная поверхность SiC образуется на верхней части пленки, то время образования слоя будет составлять  $t_{cr} \approx 14 \text{ s}$ . Невозможно контролировать выход тех или иных граней SiC при синтезе в CO. Для контроля выхода граней необходимо вводить специальные добавки

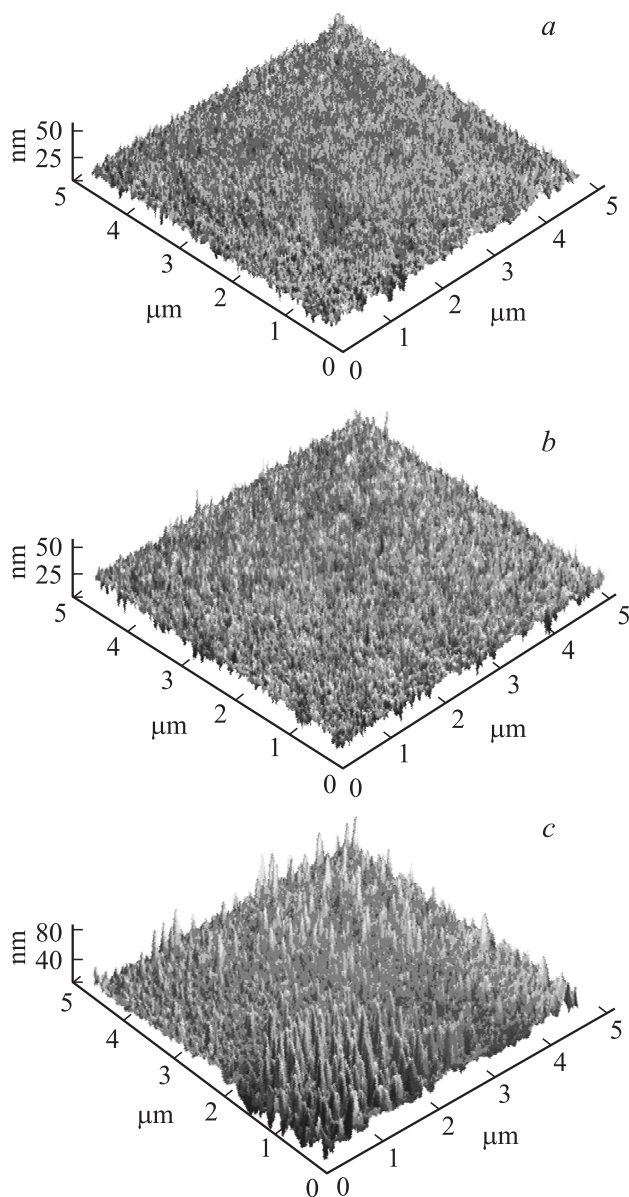
в CO. Будем считать, что вероятность образования граней как Si, так и C, одинаковая. В этом случае среднее время образования будет примерно равно  $t_{cr} \approx 160 \text{ s}$ .



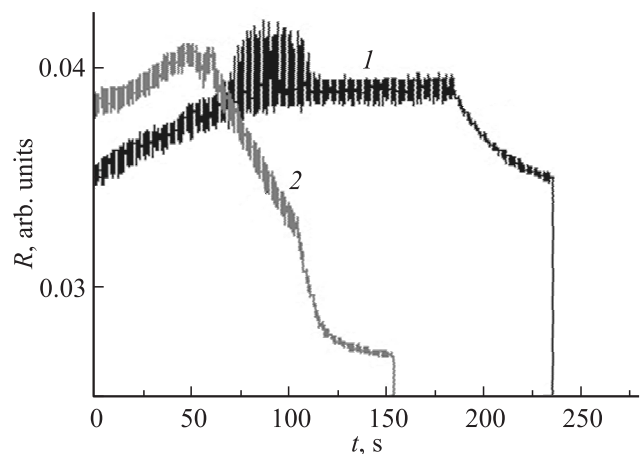
**Рис. 12.** Изменение отражения света от подложки при давлении  $P_{CO} = 0.2 \text{ Torr}$ , в зависимости от времени нагрева. Температура, соответствующая минимуму отражения,  $1200^\circ\text{C}$ . (a) — изменение отражения света во временном интервале  $0\text{--}1200 \text{ s}$  (b) изменение отражения света во временном интервале  $60\text{--}160 \text{ s}$ . По оси ординат отложена интенсивность отражения света в относительных единицах. (c) — 3D AFM-изображение поверхности (111) пластины Si после  $160 \text{ s}$  роста.

Это время практически совпадает с экспериментально найденным временем образования SiC по отражению света (рис. 12).

При увеличении длительности синтеза поры частично зарастают. Поскольку CO диффундирует внутрь сквозь поры усадки [36] и вакансии, то и внутри подложки под слоем пленки происходят аналогичные процессы. Кремний, испаряясь изнутри подложки и реагируя с CO, заполняет поры усадки. Поэтому последующие слои пленки SiC с увеличением времени синтеза становятся более гладкими (рис. 13, *a–c*). При больших временах, из-за эффекта внутреннего выдавливания нижними слоями верхних, верхние слои начинают, „выпирать“ наружу



**Рис. 13.** 3D AFM-изображение поверхности (111) пластины Si, соответствующей спектру, приведенному на рис. 11 при различных временах от начала синтеза. (*a*) — 450 s, (*b*) — 650 s, (*c*) — 1200 s.



**Рис. 14.** Изменение отражения света от подложки при различном давлении CO, в зависимости от времени нагрева. Температура, соответствующая минимуму отражения, 1200°C. 1 — при давлении CO  $P_{CO} = 0.2$  Torr; 2 — при давлении CO  $P_{CO} = 0.6$  Torr.

пленки (рис. 13, *c*). Из данных по исследованию поверхности с использованием AFM (рис. 13, *a–c*) следует, что на 450 s роста пленки ямки еще заметны, а на 650 s они практически исчезают. Шероховатость после зарастания ямок равна примерно 3–4 nm. Затем шероховатость вновь вырастает к 1200 s и принимает значение  $\sim 7$  nm. Далее шероховатость остается неизменной.

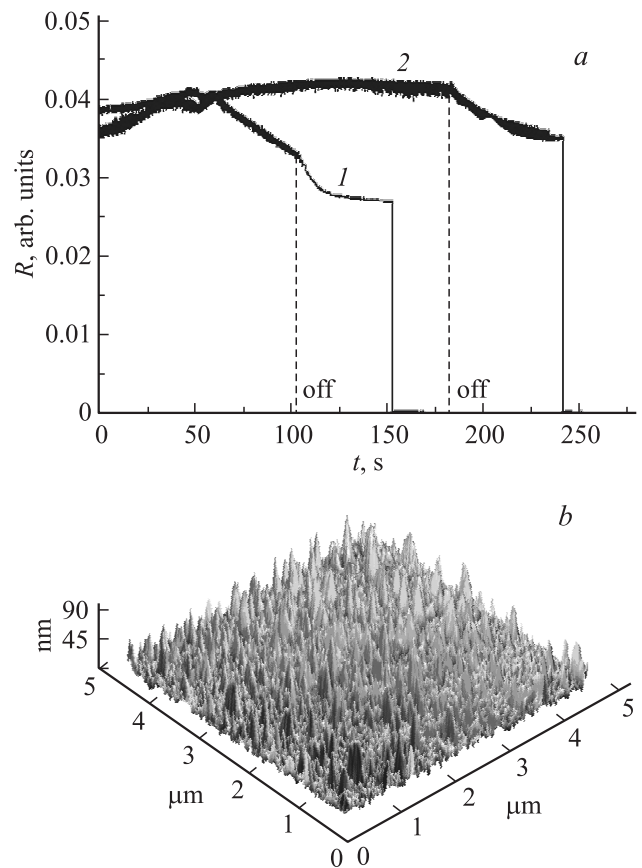
Согласно формуле (8), чем выше давление газа CO, тем меньше время совместного образования монокристаллического слоя SiC и усадочных пор. Если, например, давление CO повысить с  $P_{CO} \sim 0.2$  Torr до  $P_{CO} \sim 0.6$  Torr, то при условии неизменности остальных параметров системы среднее время образования будет составлять не  $t_{cr} \approx 160$  s, а  $t_{cr} \approx 55$  s. Этот вывод подтверждается экспериментом (см. рис. 13). На этом рисунке приведены зависимости отражения света при двух значениях давлений CO  $P_{CO} = 0.2$  Torr и  $P_{CO} = 0.6$  Torr соответственно. Из кривых, представленных на рис. 14, следует, что время, при котором происходит скачек отражения, примерно лежит в области  $t_{cr} \approx 55$  s, что практически полностью совпадает с расчетным значением времени.

Отметим, что данные, приведенные на рис. 12 и 14, свидетельствуют о снижении коэффициента отражения на 1–3 абсолютных % при формировании пор на кремниевой подложке. Рассеяние на порах приводит к появлению достаточно узких пиков в спектре отражения и соответственно на кривой отражение — время роста. Чем больше пор имеет один и тот же размер, тем глубже будут пики на кривых отражения света. И наоборот, разброс в размерах пор приводит к смазыванию пиков и к общему снижению коэффициента отражения.

5.3.2. Рост пленок SiC в смеси CO и SiH<sub>4</sub>. Согласно [35–38], промежуточное вещество может перейти в карбид кремния тремя различными способа-

ми. Один из них — испарение части поверхностных атомов кремния с образованием поверхностных вакансий и последующим переходом углеродных атомов в эти вакансии. Испарение поверхностных атомов кремния — нежелательный процесс. Он ведет к разрушению промежуточного комплекса и к обуглероживанию поверхности кремния. При испарении верхнего слоя кремниевых атомов на поверхности подложки может образоваться упорядоченный слой углеродных атомов. В промежуточном веществе атомы углерода находятся не в четырехвалентном состоянии, а в двухвалентном [35]. Его связи с соседними атомами кремния в связи с этим ослаблены. Энергия испарения атомов кремния с поверхности промежуточного комплекса меньше энергии испарения атомов кремния с поверхности монокристаллического кремния. Равновесное давление паров кремния над поверхностью промежуточного вещества приблизительно равно  $P_0 = 15 \text{ Pa}$  [42]. Отсюда следует, что для „удержания“ атомов кремния на поверхности промежуточного вещества на его поверхность должны поступать из внешней среды атомы кремния. Парциальное давление пара атомов Si должно составлять  $P_0 \sim 15 \text{ Pa} = 1.1 \cdot 10^{-1} \text{ Torr}$ , что соответствует плотности потока  $J \sim 10^{23} \text{ at} \cdot \text{m}^{-2}$ . Атомы кремния можно доставлять на поверхность, используя силан  $\text{SiH}_4$  в качестве источника кремния. При температуре выше  $T = 1000^\circ\text{C}$  силан, как известно, разлагается на кремний и водород. В качестве источника атомов Si можно использовать кремниевый порошок, распыляя его в реакторе [42]. Общее давление силана и монооксида углерода, например, при суммарном потоке, равном  $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , должно быть не менее  $P = 0.46 \text{ Torr}$ . Давление силана должно составлять долю примерно 24% в общем давлении газа. Это позволяет стабилизировать поверхность активационного комплекса и предотвращает не только ее обуглероживание, но ведет к синтезу высококачественного слоя карбида кремния. Добавление  $\text{SiH}_4$  к основному реагенту, газу CO приводит к следующим процессам. Происходит одновременный процесс образования SiC и залечивания „усадочных пор“. На кривой отражения света при этом не должно наблюдаться резких „скачков“ и изломов, наблюдавшихся на рис. 12 и 14. Поверхность SiC становится более гладкой. При добавлении к газу CO газообразного  $\text{SiH}_4$  на поверхности пленки, в основном, образуются выступы, а не микротрещины. Отметим, что последнее утверждение справедливо только для кремния, свободного от дислокаций. При наличии дислокаций могут образовываться ямки травления (см. [38]).

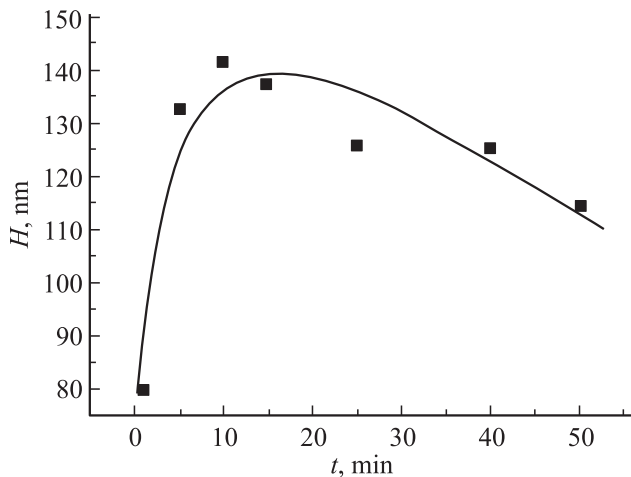
На рис. 15, *a* изображена зависимость интенсивности отражения света от образца Si:H (поверхность покрыта гидридными группами по методу [44]) на 105 s от начала нагрева (от  $600^\circ\text{C}$ ) в потоке CO и  $\text{SiH}_4$ . Общее давление равнялось  $P = 0.6 \text{ Torr}$ ; потоки компонент составляли  $Q_{\text{CO}} = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  и  $Q_{\text{SiH}_4} = 0.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  соответственно. Температура синтеза равнялась  $1200^\circ\text{C}$ . Эксперимент показал следующее. Никаких особенностей



**Рис. 15.** Временная зависимость спектра отражения света от поверхности пластины Si в процессе синтеза SiC в присутствии CO и  $\text{SiH}_4$ . Температура, соответствующая минимуму отражения,  $1200^\circ\text{C}$ . (*a*) — 1 — рост в чистом CO при давлении  $P_{\text{CO}} = 0.6 \text{ Torr}$ ; 2 — рост в смеси CO и  $\text{SiH}_4$  при общем давлении  $P = 0.6 \text{ Torr}$  и потоке  $Q_{\text{CO}} = 20 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  и  $Q_{\text{SiH}_4} = 0.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  соответственно. (*b*) — 3D AFM-изображение поверхности (111) пластины Si на 180 s от начала синтеза.

в спектре отражения в течение всего процесса нагрева образца, в отличие от нагрева в атмосфере CO (рис. 12), не наблюдалось. На поверхности наблюдалось большое число „холмов“ латерального размера  $50\text{--}200 \text{ nm}$  и высотой  $20\text{--}50 \text{ nm}$ , но микротрещины отсутствовали. Среднеквадратичная шероховатость находилась в районе  $9 \text{ nm}$  (см. рис. 15, *b*).

Итак, экспериментальные данные однозначно подтвердили вывод [40,42] о положительном влиянии  $\text{SiH}_4$  на процесс фазового превращения монокристаллического кремния в монокристаллический карбид кремния. Таким образом, теоретически и экспериментально показано, что для получения эпитаксиальных слоев путем химического замещения части атомов одного рода атомов другим необходимо вводить в реакционную смесь дополнительный химический реагент, который содержит общие с подложкой атомы. Вводимый реагент должен диссоциировать при температуре синтеза пленки так, чтобы в результате диссоциации образовались бы ато-



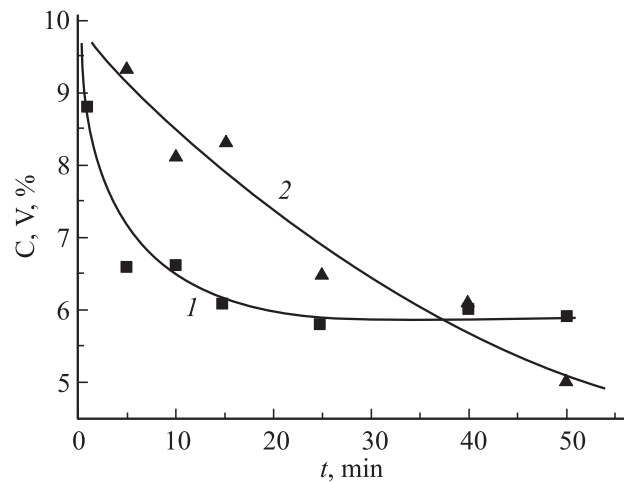
**Рис. 16.** Зависимость суммарной толщины всех слоев, составляющих SiC с учетом шероховатости верхнего слоя, вычисленной по данным эллипсометрии, от времени синтеза. Температура подложки  $T_{st} = 1250^\circ\text{C}$ , подложка Si марки КЭС-001, ориентации  $\langle 111 \rangle$  с отклонением от базовой плоскости в сторону (100) на  $4^\circ$ . Общее давление CO и SiH<sub>4</sub> соответствовало  $P = 0.6$  Torr. Общий поток газа  $12\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Поток SiH<sub>4</sub> —  $0.45\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ .  $P = 0.6$  Torr.

мы, общие с атомами подложки. Давление вводимого компонента должно быть таким, чтобы давление атомов, содержащихся в нем и общих с атомами подложки, совпадало бы с равновесным давлением испаряющих из подложки атомов.

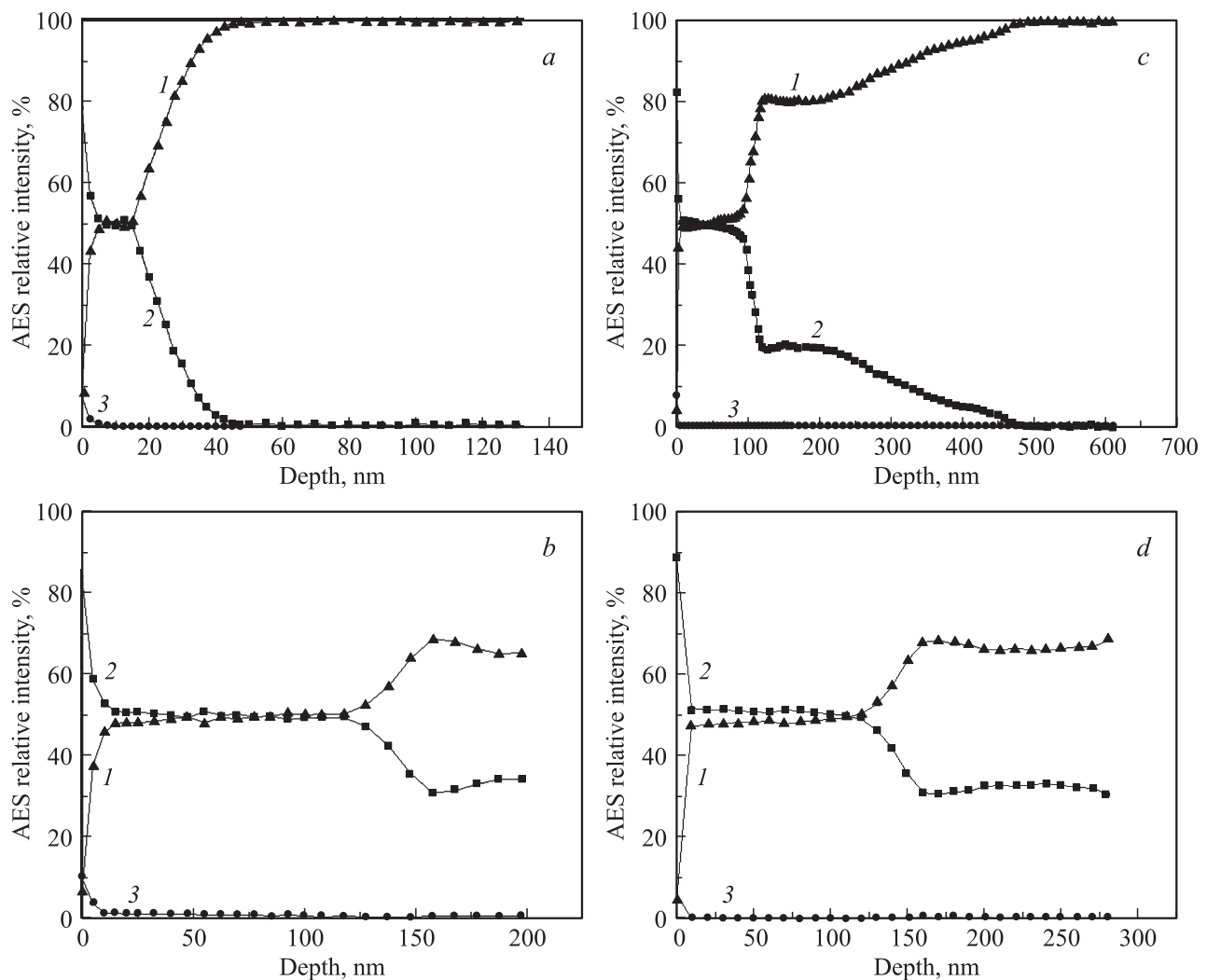
На рис. 16 приведен график зависимости толщины слоя SiC, определенной по данным эллипсометрических измерений, снятых на эллипсометре фирмы VASET<sup>TM</sup> Woollam Inc. USA. Спектры были сняты при различных временах синтеза. Температура подложки равнялась  $T_{st} = 1250^\circ\text{C}$ . Использовалась подложка Si марки КЭС-001 ориентации  $\langle 111 \rangle$  с отклонением от базовой плоскости в сторону плоскости (100) на  $4^\circ$ . Общее давление CO и SiH<sub>4</sub> соответствовало 0.6 Torr. Поток газа CO был равен  $12\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , а поток SiH<sub>4</sub> —  $0.45\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Из графика хорошо видно, что вначале, примерно до 10 min, толщина пленки SiC растет. Затем толщина слоя уменьшается, постепенно приближаясь к постоянной величине. Подобная зависимость толщины слоя от времени синтеза является следствием формирования промежуточного комплекса, состоящего из дилатационных диполей. Этот факт подтверждает, что открытый нами механизм роста принципиально отличается от всех существующих классических методов выращивания пленок [62–74]. В работах [35,36] было показано, что в начальный момент времени, примерно до 10–15 min роста при температуре подложки  $T_{st} = 1250^\circ\text{C}$ , общем давлении CO и SiH<sub>4</sub>  $P = 0.6$  Torr, потоке CO, равном  $12\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , и потоке SiH<sub>4</sub>  $0.45\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  происходит образование промежуточного вещества. Затем происходит структурный фазовый

переход, в процессе которого промежуточное вещество превращается в карбид кремния и поры. При этом происходит уплотнение материала, что и приводит к уменьшению толщины слоя при формировании пленки карбида кремния. В дальнейшем из-за резкого снижения скорости диффузии CO через сплошной слой (вакансии исчезают при образовании SiC) монокристаллического SiC реакция замещения практически полностью прекращается.

На рис. 17 приведены зависимости концентрации углерода и вакансий от времени роста SiC, определенные из эллипсометрических данных, для тех же самых образцов, график толщины которых приведен на рис. 16. Из рис. 17 следует, что концентрация углерода очень резко уменьшается в самый первый момент синтеза, поскольку время жизни диполей составляет величину порядка 1 s. В дальнейшем их концентрация практически остается неизменной. Этот результат хорошо подтверждает теоретический вывод об образовании промежуточного вещества и его переходе в SiC. Концентрация вакансий в начальный момент времени также быстро уменьшается. Характер изменения концентрации вакансий подобен изменению концентрации углерода. Это связано с тем, что именно из диполей образуется фаза SiC. С увеличением времени синтеза скорость уменьшения концентрации вакансий начинает отставать от скорости уменьшения концентрации углерода. Это связано с тем, что испаряется как сам образующийся SiC (в меньшей степени, чем Si), так и кремний, еще не



**Рис. 17.** Зависимости содержания углерода (кривая 1) и вакансий (кривая 2) в процентном отношении к общему объему карбида кремния от времени синтеза пленки SiC. Температура подложки  $T_{st} = 1250^\circ\text{C}$ , подложка Si марки КЭС-001, ориентации  $\langle 111 \rangle$  с отклонением от базовой плоскости в сторону направления  $\langle 100 \rangle$  на  $4^\circ$ . Общее давление CO и SiH<sub>4</sub> соответствовало  $P = 0.6$  Torr. Общий поток газа  $12\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Поток SiH<sub>4</sub> —  $0.45\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Содержание C и вакансий определялось из эллипсометрических спектров, снятых с использованием эллипсометра фирмы VASET<sup>TM</sup> Woollam Inc. USA 2008 года выпуска.



**Рис. 18.** ОЖЕ-спектры слоя SiC при различных временах синтеза. Температура подложки  $T_{st} = 1250^\circ\text{C}$ , подложка Si марки КЭС-0.01, ориентации  $\langle 111 \rangle$  с отклонением от базовой плоскости в сторону плоскости (100) на  $4^\circ$ . Общее давление CO и SiH<sub>4</sub> соответствовало  $P = 0.6$  Torr. Общий поток газа  $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Поток SiH<sub>4</sub> —  $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $P = 0.6$  Torr. Время синтеза пленки, min: (a) — 1, (b) — 5, (c) — 10, (d) — 15, (e) — 25, (f) — 40, (g) — 50.

превратившийся в SiC. В данном случае для уменьшения образования вакансии необходимо подавать в систему силан SiH<sub>4</sub> в большей концентрации или увеличивать скорость потока CO, что увеличит скорость образования SiC, т.е. „закроет“ поры и другие источники для испарения Si.

Для прямого доказательства изменения состава пленок в процессе их роста были сняты ОЖЕ-спектры с тех же самых образцов SiC на Si. Эти спектры приведены на рис. 18. Из этих данных можно сделать следующие выводы. Основное изменение состава пленки происходит между 1 и 5 min роста SiC. На первой min пленка, имеющая состав SiC, находится на поверхности подложки и имеет толщину порядка 20 nm. „Пористый“ SiC отсутствует. Слой толщиной от 20 до 60 nm представляет собой насыщенный углеродом кремний. Именно на этом этапе эволюции и происходит

превращение промежуточного комплекса в пленку SiC. Этот процесс и подтверждается данными по отражению света (см. рис. 12). Затем, между 1 и 5 min роста, резко, скачком по всему периметру подложки образуется пленка SiC стехиометрического состава, полностью соответствующему составу классического SiC. Этот состав имеет толщину, примерно равную 100–120 nm. В дальнейшем толщина слоя стехиометрического SiC практически не меняется (исключение составляет образец, выращенный за 40 min, он толще). За слоем SiC стехиометрического состава на расстоянии более 120 nm находится слой пористого SiC, что прямо следует из изменения соотношения сигналов Si и C. Самые близкие к стехиометрическому составу слои образуются между 5 и 25 min роста. Затем резко начинает расти пористость слоя под пленкой и это приводит к частичному разрушению ее сплошности и в некоторых случаях может



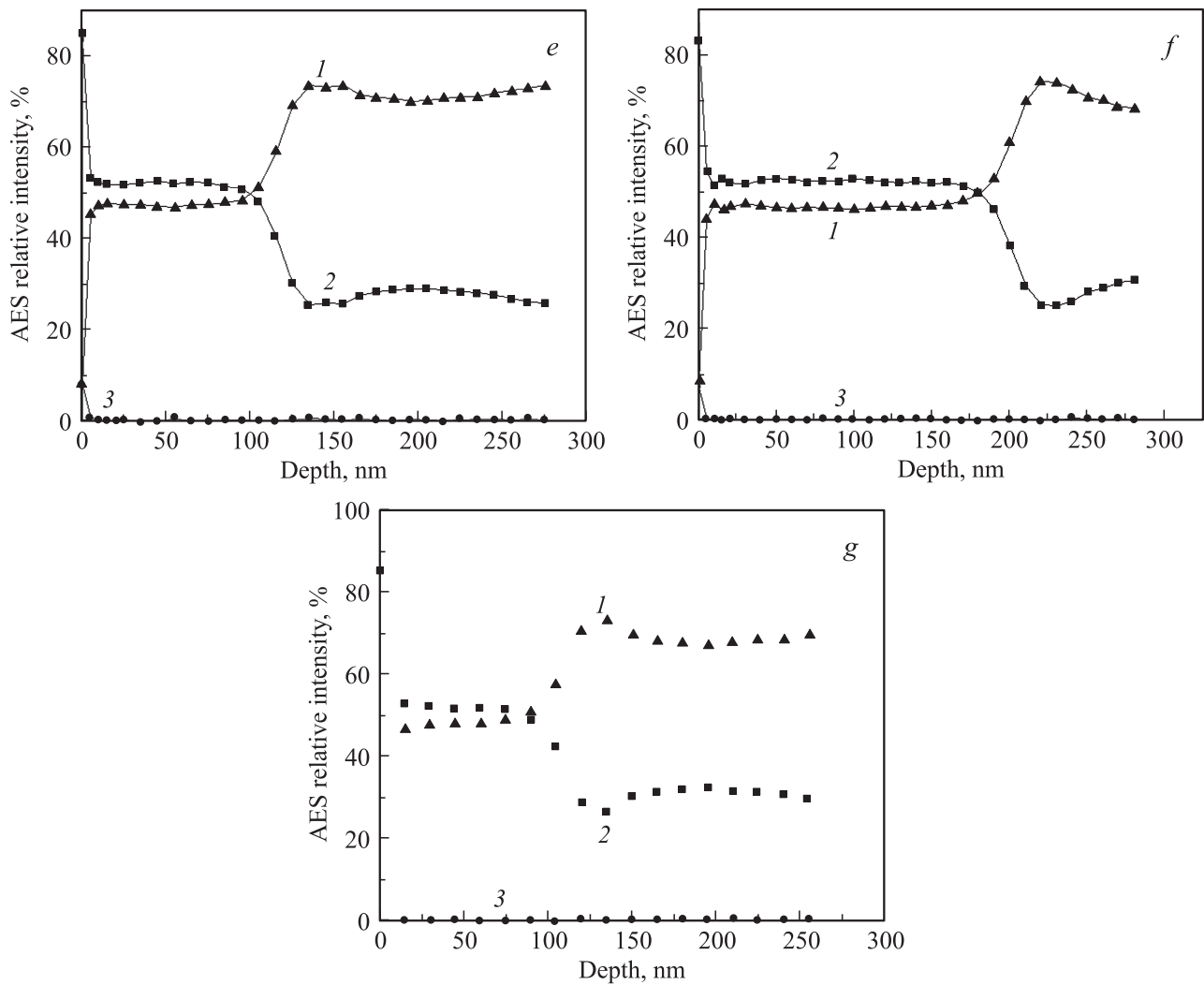
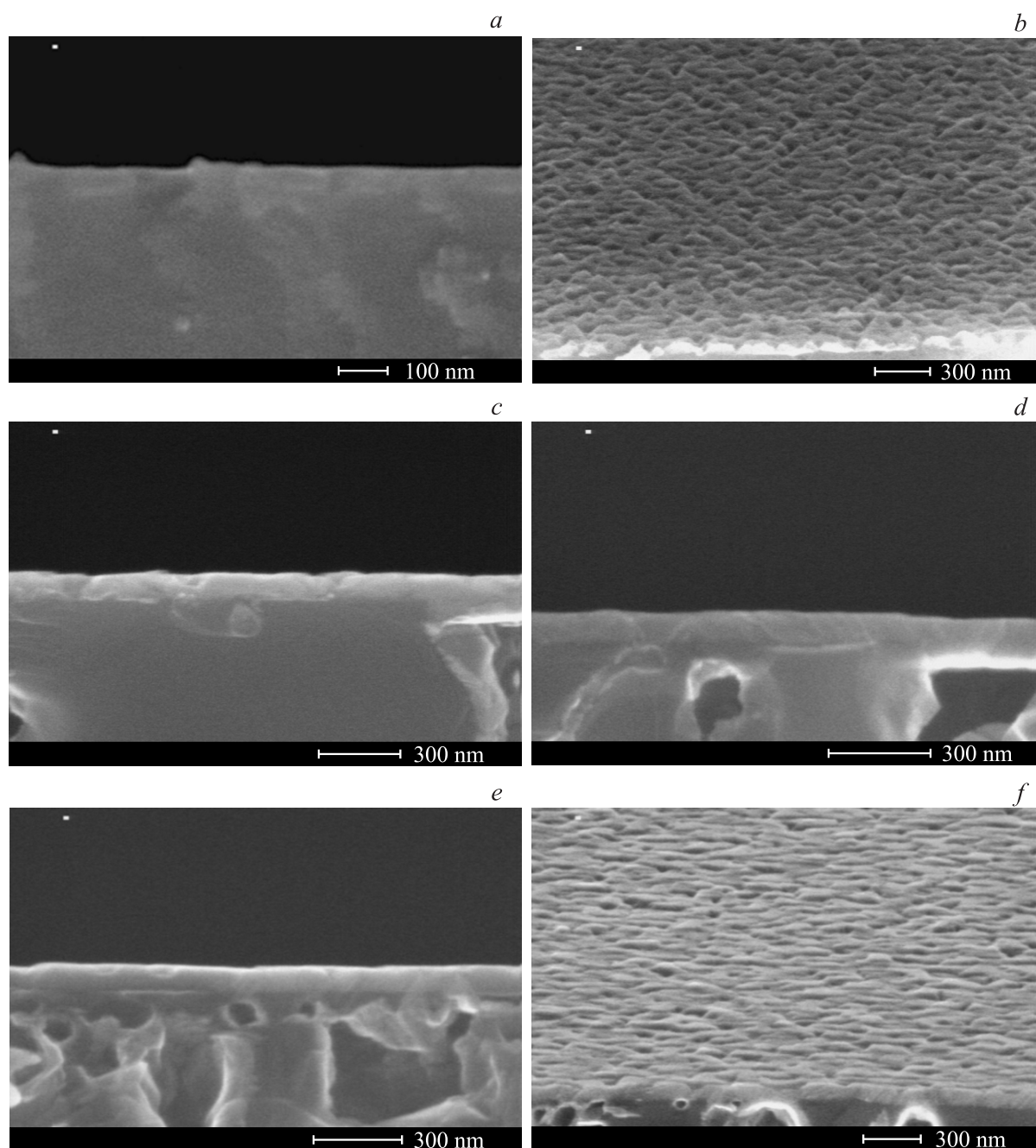


Рис. 18 (продолжение).

привести к дальнейшему проникновению СО в глубь подложки. Именно это и произошло с пленкой, время синтеза которой составляло 40 min. Экспериментальные результаты напрямую подтверждают теоретические выводы работ [34–38,40] и данные эллипсометрического анализа. Остальные элементы в пределах чувствительности прибора не были обнаружены. Из рис. 18 следует, что какие-либо примеси в составе пленки SiC с атомной концентрацией, превышающей 1%, что соответствует порогу обнаружения с помощью Оже-спектроскопии, отсутствуют. Присутствует лишь кислород вблизи поверхности, процентное содержание которого определяется линией 3. Из сравнения рис. 15 и рис. 18 хорошо видно, что эллипсометрическая модель дает прекрасное совпадение с данными, полученными из оже-спектроскопии.

На рис. 19 приведены SEM-микрофотографии тех же самых образцов, для которых была построена зависимость на рис. 18. На рис. 19 видно, что толщины полно-

стью соответствуют определенным при помощи методов эллипсометрии и ОЖЕ-спектроскопии толщинам слоев SiC. На срезе подложки хорошо видно (рис. 19, a), что в начальный момент времени роста практически отсутствуют поры. Контраст пленка–подложка практически неразличимы друг от друга. Затем (рис. 19, b), примерно на второй минуте от начала процесса синтеза, образуется шероховатая, подобная изображенной на рис. 12, c, структура. Далее, примерно на 10–15 min синтеза, пленка формируется окончательно. Ее толщина достигает максимального значения, поскольку все промежуточное вещество превратилось в SiC. На этом этапе возникают большие поры. Они хорошо видны на срезе микрофотографий рис. 19, c и d. После формирования слоя SiC и ансамбля пор происходит процесс дальнейшей усадки пленки и процесс укрупнения пор (рис. 19, e). При этом возможна коалесценция пор и их Оствальдовское созревание [34–38,40]. Это может приводить к разрыву пленки и росту шероховатости ее внешней поверхности



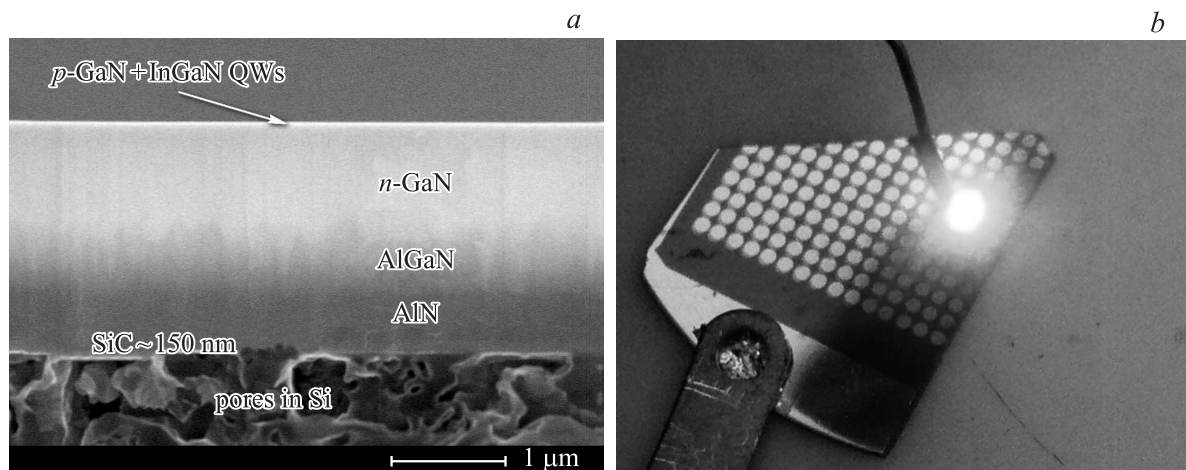
**Рис. 19.** SEM-микрофотографии слоев SiC в зависимости от времени синтеза. Температура подложки  $T_{st} = 1250^\circ\text{C}$ , подложка Si марки КЭС-0.01, ориентации  $\langle 111 \rangle$  с отклонением от базовой плоскости в сторону плоскости  $(100)$  на  $4^\circ$ . Общее давление CO и SiH<sub>4</sub> соответствовало  $P = 0.6$  Торр. Общий поток газа  $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Поток SiH<sub>4</sub> —  $0.45 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Время синтеза, min: (a) — 1, (b) — 2.5, (c) — 5, (d) — 15, (e) — 25, (f) — 80.

(рис. 19, f), что полностью совпадает с предложенной в [34–38, 40] моделью.

## 6. Заключение

Итак, в работах [32–38] был открыт новый механизм релаксации упругой энергии за счет образования дила-

тационных диполей. На основе данного механизма был предложен новый метод роста эпитаксиальных пленок. Метод заключается в замещении части атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием молекул карбида кремния. Экспериментально обнаружено, что процесс замещения матрицы Si протекает постепенно без разрушения ее кристаллической структуры. Ориентацию пленки при этом задает „старая“ кристаллическая



**Рис. 20.** SEM-изображение скола светодиодной структуры на темплейте SiC/Si, полученном методом твердофазной эпитаксии (а), и лабораторный макет светодиода (b), выполненного на основе структуры (а).

структура исходной матрицы кремния, а не только поверхность подложки кремния, как это реализуется при использовании традиционных методик выращивания пленок. Экспериментально подтвержден теоретический вывод, согласно которому зарождение твердой фазы постоянного состава из газообразных продуктов иного химического состава, а не из собственного пара происходит через образование метастабильного промежуточного продукта. Промежуточное соединение претерпевает фазовый переход и распадается на твердые или газообразные продукты реакции. При этом происходит изменение плотности промежуточного вещества, т.е. фазовый переход первого рода. Экспериментально подтверждено существование промежуточного метастабильного соединения — „матрица кремния–дилатационные диполи“, так и установлен факт его превращения в кристаллическую фазу SiC. На примере химического взаимодействия газа CO с монокристаллической матрицей Si вскрыт механизм протекания широкого класса гетерогенных химических реакций между газовой фазой и твердым телом. Обнаружено, что в процессе превращения одного вещества в другое, занимающее меньший объем или имеющее меньшие параметры решетки, чем исходная матрица, зарождаются поры усадки, образование которых вызвано растягивающими механическими напряжениями. Экспериментально доказано, что с увеличением длительности ростового процесса пленки SiC происходит не увеличение ее толщины, как при стандартных методиках роста, а наоборот — уменьшение. В начальный момент времени толщина пленки имеет максимальное значение, а затем толщина уменьшается и, далее, вне зависимости от времени синтеза остается постоянной.

Открытие данного механизма позволило получить новый вид темплейтов, т.е. подложек с буферными переходными слоями для выращивания широкозонных полупроводников на кремнии. На подложке SiC/Si, выращенной изложенным выше методом, удалось вырастить

светодиодную эпитаксиальную структуру на кремниевой подложке и сделать работающий лабораторный макет светодиода (рис. 20), что говорит о высоком качестве слоя SiC. Таким образом, использование данного механизма роста позволяет получать гетероэпитаксиальные пленки широкозонных полупроводников (таких как SiC, AlN, GaN, AlGaIn) на кремнии с низким содержанием дислокаций несоответствия и трещин и с качеством, достаточным для изготовления многих приборов микро- и оптоэлектроники. Можно сказать, что открыт новый вид эпитаксиального карбида кремния, который по классификации Р.А. Адриевского можно отнести к наноразмерному карбиду кремния [75].

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Антипову, В.Н. Бессолову, С.Г. Жукову, И.П. Калинин, А.А. Лаврентьеву, М.М. Рожавской, В.П. Рубцу, Л.М. Сорочкину, А.Ф. Цацунникову, за помощь в проведении экспериментальных исследований и Р.С. Телятнику за помощь в расчете кристаллографических направлений и научному редактору Ю.Э. Китаеву за большую работу по редактированию рукописи данной статьи. Особую признательность авторы выражают А.В. Лукьянову за безвозмездную многолетнюю финансовую помощь и поддержку данных исследований.

## Список литературы

- [1] А.А. Лебедев. Химия и жизнь **4**, 14 (2006).
- [2] E.G. Acneson. Chem. News **68**, 179 (1893).
- [3] J.A. Lely, Ber. Dt. Keram. Ges. **32**, 229 (1955).
- [4] Silicon Carbide: Materials Processing and Devices / Ed. Zhe Chuan Feng, Jian H. Zhao. V. 1–2, NY, London (2004).
- [5] A. Fissel. Phys. Rep. **379**, 149 (2003).
- [6] А.А. Лебедев. Semiconductor Sci. Technol. **21**, R17 (2006).
- [7] В. Лучинин, Ю. Таиров. Современ. электроника **7**, 12 (2009).
- [8] Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov. J. Cryst. Growth **43**, 209 (1978).

- [9] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.O. Raenkov. *Krist Technic.* **14**, 729 (1979).
- [10] E. Tschumak, K. Tonisch, J. Pezoldt, D.J. As. *Mater. Sci. Forum* **615–617**, 943 (2009).
- [11] Kwang Chul Kim, Chan Il Park, Jae Il Roh, Kee Suk Nahm, Young Hun Seo. *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 5 (2001).
- [12] Y.H. Zhu, J.C. Zhang, Z.T. Chen, T. Egawa. *J. Appl. Phys.* **106**, 124 506 (2009).
- [13] F. Iacopi, G. Walker, Li Wang, L. Malesys, Shujun Ma, B.V. Cuning, A. Iacopi. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011 908 (2013).
- [14] A. Severino, C. Locke, R. Anzalona, M. Camarda, N. Piluso, A. La Magna, S.E. Sadowb, G. Abbondanzac, G. D'Arrigo, F. La Via. *ECS Transactions* **35**, 99 (2011).
- [15] В.М. Ивлев, Л.И. Трусов, В.А. Холмянский. Структурные превращения в тонких пленках. *Металлургия*, М. (1982). 248 с.
- [16] D. Kashchiev. *Nucleation basic theory with applications*. Butterworth Heinemann, Oxford (2000). 529 p.
- [17] Ф.М. Куни, А.К. Щекин, А.П. Гринин. *УФН* **171**, 346 (2001).
- [18] В.П. Скрипов, М.З. Файзулин. Фазовые переходы жидкость–пар и термодинамическое подобие. *Физ.-мат. лит.*, М. (2003). 160 с.
- [19] С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. *Наука*, СПб. (1996). 304 с.
- [20] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* / Ed. H.S. Nalwa. American Scientific Publ., Los Angeles. **8**, 113 (2004).
- [21] A. Milchev. *Electrocrystallization Fundamentals of Nucleation and Growth*. Kluwer Academic Publ. (2002). 265 p.
- [22] О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер. *ФТП* **34**, 1281 (2000).
- [23] В.Г. Дубровский. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. *Физ.-мат. лит.* М. (2009). 351 с.
- [24] U.W. Pohl. *Epitaxy of Semiconductors*. Springer (2013). 213 p.
- [25] В.Г. Дубровский. Теоретические основы технологии полупроводниковых наноструктур. Учеб. пособие. СПбГУ, СПб. (2006). 347 с.
- [26] Z.R. Zytkiewicz. *Thin Solid Films* **412**, 64 (2002).
- [27] S. Nishino, C. Jacob, Y. Okui, S. Ohshima, Y. Masuda. *J. Cryst. Growth* **237–239**, 1250 (2002).
- [28] R.F. Davis, T. Gehrke, K.J. Linthicum, E. Preble, P. Rajagopala, C. Ronning, C. Zormand, M. Mehregany. *J. Cryst. Growth* **231**, 335 (2001).
- [29] С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Патент № 2286616 (2006).
- [30] С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Патент № 2286617 (2006).
- [31] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.К. Гордеев, С.Б. Корчагина. *Письма в ЖТФ* **31**, 6 (2005).
- [32] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. Патент № 2363067 (2008).
- [33] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **50**, 1188 (2008).
- [34] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ДАН* **444**, 266 (2012).
- [35] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Изв. РАН. МТТ* **2**, 122 (2013).
- [36] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024 909 (2013).
- [37] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТП* **47**, 1575 (2013).
- [38] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D: Appl. Phys.* In press. **44** (2014).
- [39] Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Высш. шк., М. (1984). 463 с.
- [40] К. Сангвал. Травление кристаллов (теория, эксперимент, применение). Мир, М. (1990). 496 с.
- [41] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *УФН* **168**, 1083 (1998).
- [42] С.Г. Жуков, С.А. Кукушкин, А.В. Лукьянов, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. Патент № 130996 (2013).
- [43] J.W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Pergamon, Amsterdam. (2002). 1113 p.
- [44] И.П. Калинин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Патент № 2323503 (2006).
- [45] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 761 (2014).
- [46] Н.А. Феоктистов, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.В. Лукьянов. Патент № 86351 (2008).
- [47] Л.М. Сорокин, Н.В. Веселов, М.П. Щеглов, А.Е. Калмыков, А.А. Ситникова, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. *Письма в ЖТФ* **34**, 88 (2008).
- [48] М.Е. Компан, И.Г. Аксянов, И.В. Кулькова, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **51**, 2326 (2009).
- [49] T.S. Perova, J. Wasyluk, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin. *Nanoscale Res Lett.* **5**, 1507 (2010).
- [50] T.S. Perova, J. Wasyluk, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin. *Mater. Sci. Forum* **645–648**, 359 (2010).
- [51] И.Г. Аксянов, М.Е. Компан, И.В. Куликова. *ФТТ* **52**, 1724 (2010).
- [52] И.Г. Аксянов, В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов. *Письма в ЖТФ* **34**, 54 (2008).
- [53] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, Е.В. Коненкова, Л.М. Сорокин, Н.А. Феоктистов, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, С.А. Кукушкин, Л.И. Метс, А.В. Осипов. *Письма в ЖТФ* **36**, 17 (2010).
- [54] Л.М. Сорокин, А.Е. Калмыков, В.Н. Бессолов, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин, Н.В. Веселов. *Письма в ЖТФ* **37**, 72 (2011).
- [55] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, С.В. Разумов, А.В. Кандаков. *Опт. журн.* **78**, 29 (2011).
- [56] В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, Е.В. Коненкова, Л.М. Сорокин, Н.А. Феоктистов, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов, С.А. Кукушкин, Л.И. Метс, А.В. Осипов. *Опт. журн.* **78**, 23 (2011).
- [57] A.V. Osipov, S.A. Kukushkin, N.A. Feoktistov, E.V. Osipova, N. Venugopalb, G.D. Vermab, Vipin Kumar Guptac, A. Mitra. *Thin Solid Films* **520**, 6836 (2012).
- [58] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.А. Обухов, Д.Б. Вчерашний, Н.А. Феоктистов. *Письма в ЖТФ* **39**, 81 (2013).
- [59] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Г. Жуков, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, М.А. Синицын, М.М. Рожавская, А.Ф. Цацульников, С.И. Трошков, Н.А. Феоктистов. *Письма в ЖТФ* **38**, 90 (2012).
- [60] А.А. Лебедев, В.В. Зеленин, П.А. Абрамов, С.П. Лебедев, А.Н. Смирнов, Л.М. Сорокин, М.П. Щеглов, Р. Yakimova. *Письма в ЖТФ* **33**, 61 (2007).

- [61] Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / Eds M.E. Levinshtein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur. John Wiley Sons, Inc. NY–Chichester–Weinheim–Brisbane–Singapore–Toronto (2001).
- [62] K. Sasaki, E. Sakuma, S. Misawa, S. Yoshida, S. Gonda. Appl. Phys. Lett. **45**, 72 (1984).
- [63] M. Yamanaka, H. Daimon, E. Sakuma, S. Misawa, S. Yoshida. J. Appl. Phys. **61**, 599 (1987).
- [64] M.J. Hernandez, G. Ferro, T. Chassagne, J. Dazord, Y. Monteil. J. Cryst. Growth **253**, 95 (2003).
- [65] C.J. Mogab, H.J. Leamy. J. Appl. Phys. **45**, 1075 (1974).
- [66] Kwang Chul Kim, Chan Il Park, Jae Il Roh, Kee Suk Nahm, Young Hun Seo. J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2636 (2001).
- [67] Л.К. Орлов, Э.А. Штейнман, Т.Н. Смыслова, Н.Л. Ивина, А.Н. Терещенко. ФТТ **54**, 666 (2012).
- [68] Y.S. Wang, J.M. Li, L.Y. Lin, F.F. Zhang. Appl. Surf. Sci. **148**, 189 (1999).
- [69] W.-Y. Chen, C.C. Chen, J. Hwang. Cryst. Growth Des. **9**, 2616 (2009).
- [70] A.J. Andrew. Steekl. IEEE Transaction Electron Devices **39**, 64 (1992).
- [71] A.R. Bushroa, C. Jacob, H. Saijo, S. Nishino. J. Cryst. Growth. **271**, 200 (2004).
- [72] W. Attenberger, J. Lindner, V. Cimalla, J. Pezoldt. Mater. Sci. Eng. **B61–62**, 544 (1999).
- [73] J.P. Li, A.J. Steckl. J. Electrochem. Soc. **142**, 634 (1995).
- [74] Ю.В. Трушин, Е.Е. Журкин, К.Л. Сафонов, А.А. Шмит, В.С. Харламов, С.А. Королев, М.Н. Лубов, И. Пецольд. Письма в ЖТФ **30**, 48 (2004).
- [75] Р.А. Андриевский. Успехи химии **78**, 889 (2009).