

Бакранова Д.И., Кукушкин С.А.,
Нусупов К.Х., Осипов А.В.,
Бейсенханов Н.Б.

**Структура и фазовый состав
эпитаксиальных пленок SiC,
выращенных методом
замещения атомов**

Bakranova D.I., Kukushkin S.A.,
Nussupov K.Kh., Osipov A.V.,
Beisenkhanov N.B.

**The structure and phase
composition of SiC epitaxial
films, synthesized by atoms
replacement**

Бакранова Д.И., Кукушкин С.А.,
Нусупов К.Х., Осипов А.В., Бей-
сенханов Н.Б.

**Атомдардың орнын басу
әдісімен синтезделген
эпитаксиалды SiC
қабыршақтарының құрылымы
және фазалық құрамы**

В данной работе методами рентгеновской дифракции, электронографии, атомно-силовой микроскопии и рамановской микроскопии исследованы структура, фазовый состав и микроструктура поверхности пленки SiC, синтезированной методом замещения атомов в высокоомном c-Si ориентации (111) в смеси газов CO и SiH₄ (264 Па, 1250 °C, 15 мин). Показано, что пленка 3C-SiC является эпитаксиальной и не содержит двойников на поверхности, имеет пирамидальную структуру поверхности с колебаниями высоты до 19 нм с отчетливой фрагментацией зерен размером от 100 до 200 нм. Определены поперечные размеры крупных кристаллов (85 × 110 мкм) и средние размеры нанокристаллов β-SiC (3 – 7 нм) с совершенной структурой в переходной области «пленка-подложка». Показано отсутствие крупных царапин на поверхности пленки SiC. Развитая кристаллическая поверхность пленки свидетельствует об образовании высококачественных кристаллов SiC за счет залечивания усадочных пор в течение длительного (15 мин) высокотемпературного синтеза.

Ключевые слова: тонкие пленки, карбид кремния, дилатационный диполь, структура, кристаллизация

In this paper, using X-ray diffraction, electron diffraction, atomic force microscopy and Raman microscopy the structure, phase composition and surface microstructure of SiC films, synthesized by substitution of atoms in a high-resistivity (111) oriented c-Si in a gas mixture of CO and SiH₄ (264 Pa, 1250 °C, 15 min) are studied. It is shown that 3C-SiC film is epitaxial and does not contain twins on the surface, the surface has a pyramidal structure with height variations up to 19 nm with a distinct fragmentation of grains with sizes of 100 to 200 nm. It is defined lateral dimensions of large crystals (85 × 110 μm) and average sizes of β-SiC nanocrystals (3 – 7 nm) with perfect structure in the transition region «film-substrate». An absence of large scratches on the SiC film surface is demonstrated. The developed crystalline surface of the film indicates the formation of high-quality SiC crystals due to the healing of contraction pores during a long time (15 min) high-temperature synthesis.

Key words: thin films, silicon carbide, dilatation dipoles, structure, crystallization

Бұл жұмыста, CO және SiH₄ (264 Па, 1250 °C, 15 мин) газ қоспаларының атмосферасында (111) бағдарлы жоғарыомды c-Si-дегі атомдардың орнын басу әдісімен синтезделген SiC қабыршақ бетінің құрылымы, фазалық құрамы және микроқұрылымы рентгендік дифракция, электронография, атомдық күштік микроскопия және рамандық микроскопия әдістерімен зерттелген. 3C-SiC қабыршақ эпитаксиалды және бетінде телқосақтар жоқ екендігі көрсетілген, биіктігінің тербелісі 19 нм дейін жететін пирамида тәрізді беті және анық фрагменттеуі бар 100-ден 200 нм-ге дейін мөлшерлі түйірі бар. «Қабыршақ-матрица» өтпелі аймақтағы жетілген құрылымы бар ірі кристалдардың (85 × 110 мкм) көлденең мөлшері және β-SiC нанокристалдарының (3 – 7 нм) орташа мөлшері анықталды. SiC қабыршақтың бетінде ірі сызаттардың жоқ болғаны көрсетілген. Қабыршақтың дамыған кристалдық бетінің болуы, ұзақ уақыт бойы (15 мин) жоғары температуралы синтездеу барысында шөгінді саңылауларды қалпына келтіру есебінен жоғары сапалы SiC кристалдарының құрылғандығын көрсетеді.

Түйін сөздер: жұқа қабыршақ, кремний карбиді, дилатациондық диполь, құрылым, кристалдану

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК SiC, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

Введение

Карбид кремния (SiC) ввиду уникальных физико-химических свойств является одним из наиболее перспективных материалов для применения в опто- и микро-электронике [1,2]. Широкому технологическому распространению карбида кремния препятствуют проблемы получения бездефектных монокристаллических слоев большой площади по приемлемой цене. Большими преимуществами обладает метод получения карбида кремния эпитаксией на подложках кремния [3]. Аморфные и кристаллические пленки SiC также находят применение при создании солнечных элементов [4,5].

В последние годы получил распространение новый метод синтеза тонких низкодефектных пленок карбида кремния на кремнии [6,7]. Метод заключается в замене части атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием молекул карбида кремния: $2\text{Si} + \text{CO} = \text{SiC} + \text{SiO}$. При взаимодействии между внедренным в межузельную позицию атомом углерода и кремниевой вакансией V_{Si} , образующейся при удалении соседнего атома кремния, в решетке Si образуются дилатационные диполи (C– V_{Si}). В процессе синтеза диполи распадаются на пленку карбида кремния и поры [8] под ее поверхностью.

В данной работе проведено исследование структуры, фазового состава и микроструктуры поверхности эпитаксиальной пленки SiC, выращенной методом замещения атомов, на поверхности высокоомного монокристаллического кремния n-типа ориентации (111).

Эксперимент

В качестве подложек были использованы высококачественные пластины монокристаллического кремния c-Si ориентации (111) n-типа с удельным сопротивлением 1987 – 3165 Ом·см, диаметром 20 мм и толщиной 1300 мкм. Обе стороны пластины кремния были подвергнуты двухсторонней шлифовке и полировке до обретения зеркального блеска с удалением по 100 мкм. Затем было удалено по 115 мкм с каждой стороны химическим травлением в смеси кислот в соотношении HF :

$\text{HNO}_3 = 1 : 10$, а затем протравлены в щелочном растворе KOH.

Пленки карбида кремния были синтезированы в специальной установке, описанной в [7,9]. Партия образцов была выращена в течение 15 мин при температуре 1250°C и давлении газа CO 264 Па. Для интенсификации процессов образования SiC и улучшения качества слоя за счет залечивания усадочных пор вместе с газом CO был использован газ силан SiH_4 [6,7]. Расход газа CO составлял 12 сссм, а расход газа $\text{SiH}_4 - 0,25$ сссм.

Фазовый состав и структура пленок исследовались методом высокочувствительной фотографической рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного ($0,05 \times 1,5 \text{ mm}^2$) монохроматического (CuK_α) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом

где ϵ – средний размер кристаллита (нм); $R = 2,86 \text{ см}$ – радиус камеры (см); $\lambda = 0,1540 \text{ нм}$ – длина волны CuK_α -излучения (нм); β – уширение линии. Величина уширения рентгеновской линии β определена из выражения $\beta = \sqrt{\beta_s \beta_w}$ [14], $\beta_s = B - b$ [13], $\beta_w = \sqrt{B^2 - b^2}$ [15], где B – полуширина рентгеновской линии с поправкой на дублетность линии CuK_α , b – инструментальная составляющая полуширины линии.

Размеры нанокристаллов SiC составили величины 3,1 нм в плоскости (111), 4,7 нм в плоскости (220) и 7,3 нм в плоскости (311). Слой SiC, сформированный методом замещения атомов, состоит из слоя пленки SiC, покрывающей треугольные поры, находящиеся под ее поверхностью, и усадочных пор, расположенных вдоль поверхности подложки. При большем значении пересыщения критический радиус зародыша SiC, окруженного вакансионными кластерами [7], имеет размер порядка нескольких нанометров. Таким образом, установлено, что окруженный вакансионными кластерами зародыш SiC в переходной области «пленка-подложка» имеет размеры в пределах 3 – 7 нм.

С помощью метода *Clark и Zimmer* определения размеров нанокристаллов, основанного на измерении размеров рефлексов, были определены размеры крупных кристаллов β -SiC. Согласно этому методу, изменение размеров рефлексов на дебаеграмме от 0,20 до 1,20 мм соответствуют линейному изменению размеров зерен от 10 до 85 мкм. Размеры кристаллов составили величины $85 \times 110 \text{ мкм}$ в плоскости (220), $85 \times 120 \text{ мкм}$ в плоскости (331). При этом толщины пленок SiC, синтезированных методом замещения атомов, обычно не превосходят 100-150 нм [6].

На рис. 2 представлены электронограммы пленки SiC на поверхности образца, полученные в направлениях азимута [110] и [112]. Точечные рефлексы на электронограммах свидетельствуют о том, что слой 3C-SiC с ориентацией (111) лежит на поверхности Si, и направление [111] этого слоя перпендикулярно поверхности подложки. Видно, что пленки карбида кремния являются эпитаксиальными и не содержат двойников на поверхности [16].

Также на электронограмме (рис. 2 б) хорошо видно, что вдоль направления [112] поверхность образца имеет реконструкцию, соответствующую 3×3 вдоль направления [112]. Тяжи, соответствующие реконструированной поверхности указаны стрелкой. Отметим, что подобная реконструкция наблюдалась в пленках 3C-SiC, вы-

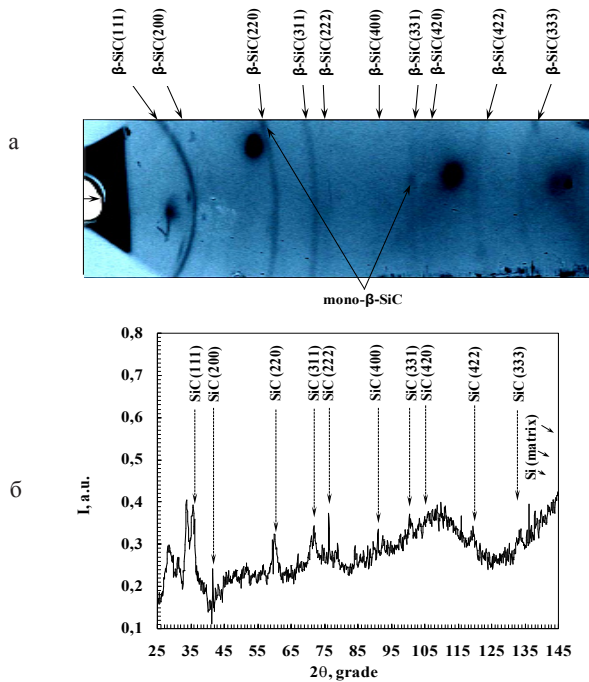


Рисунок 1 – Дебаеграмма (а) и кривая интенсивности (б) рентгеновских отражений $I(2\theta)$ тонкой пленки карбида кремния, синтезированной методом замещения атомов

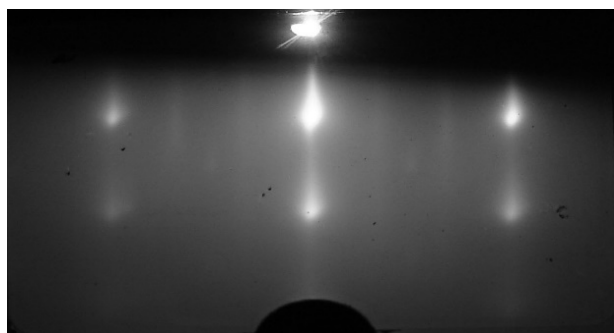
С помощью метода Джонса [12] были определены средние размеры нанокристаллов β -SiC в различных плоскостях в переходной области «пленка-подложка» по формуле Шеррера [13]

$$\epsilon = \frac{R\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

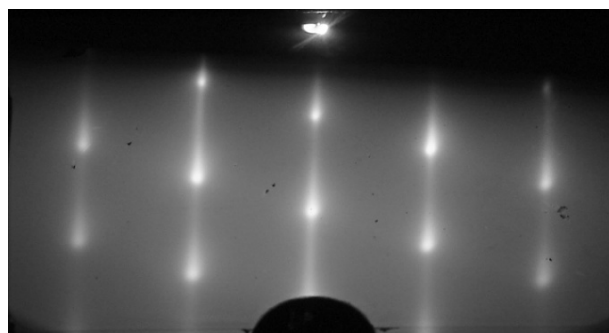
ращенных стандартным методом CVD на Si [17] и выращенных в Si методом замещения атомов [18].

Анализ фотографий поверхности пленки карбида кремния с 1000-кратным увеличением на рис.3 показывает, что поверхность пленки SiC состоит из однородных участков без крупных царапин, но содержащих крапинки, имеющие на рисунке темно-фиолетовый цвет. Крапинки по своей природе являются ямками травления и углублениями на поверхности, так как поверхность подложки кремния была подвергнута об-

работке в смеси кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$ с удалением глубоких царапин и повреждений поверхности. Количество ямок травления на площади $10 \times 5,3$ мкм составило 118. Поперечные размеры ямок лежат в пределах 200–400 нм, при этом многие из них имеют удлиненную форму с длиной до 700–900 нм. Ямки травления на поверхности кремния могут оказать влияние на качество структуры растущей пленки карбида кремния. В связи с этим, представляет особый интерес дополнительное изучение поверхности методом атомно-силовой микроскопии.



а



б

Рисунок 2 – Электронограммы пленки SiC, снятые в азимутах [110] (а) и [112] (б)

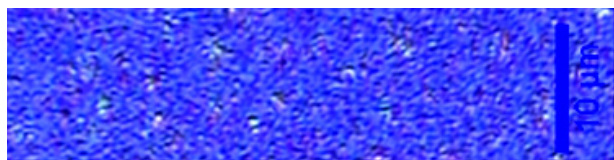


Рисунок 3 – Фотография поверхности с 1000-кратным увеличением кристаллической пленки SiC на кремниевой подложке

Методом АСМ показано (рис. 4), что синтезированные пленки SiC имеют пирамидальную структуру поверхности с колебаниями высоты до 19 нм, с отчетливой фрагментацией зерен размером от 100 до 200 нм и это обусловлено оптимальной температурой процесса синтеза, способствующей формированию совершенной кристаллической структуры пленок карбида кремния. Светлый окрас имеют выступающие участки поверхности, темную окраску имеют низкие участки поверхности, с которых начинается отсчет высоты. Развита кристаллическая поверхность пленки

свидетельствует не только о синтезе карбида кремния на границе «пленка-подложка», но и об одновременном структурном упорядочении поверхности и образовании на ней высококачественных кристаллов SiC за счет залечивания усадочных пор в течение длительного времени (15 мин) при добавлении силана SiH_4 к газу CO. Действительно, авторами [7] сообщалось, что при увеличении времени синтеза из-за эффекта внутреннего выдавливания нижними слоями, верхние слои начинают выступать наружу пленки и шероховатость пленок увеличивается.

В частности, центральная часть поверхности на рис. 4 имеет темный окрас и глубину до 19 нм. Размеры углубления составляют $\sim 250 \times 350$ нм и приблизительно соответствуют поперечным размерам ямок травления 200-400 нм, указанных выше. Таким образом, можно утверждать, что выполнена оценка величины глубины ямок травления, составившая около 20 нм. При этом, микроструктура поверхности имеет отчетливую фрагментацию зерен.

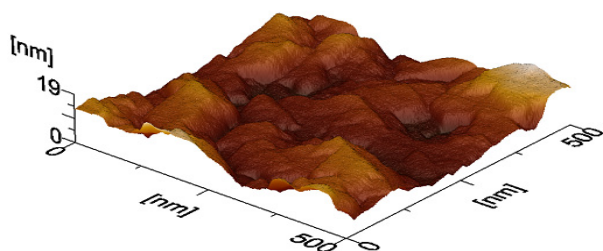


Рисунок 4 – Атомно-силовая микроскопия поверхности пленки SiC на участке размером 500 × 500 нм

Заключение

Синтезированы нанослои SiC на поверхности высокоомных монокристаллических пластин кремния ориентации (111) методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния на атомы углерода. Выявлено формирование кристаллической фазы β -SiC (3C-SiC) в пленках, синтезированных при температуре 1250°C в смеси газов CO и SiH₄ (264 Па) в течение 15 минут.

Определены поперечные размеры крупных кристаллов β -SiC, которые составили величины 85×110 мкм в плоскости (220) и 85×120 мкм в плоскости (331). Также определены средние размеры нанокристаллов β -SiC с совершенной структурой в переходной области «пленка-подложка», составившие величины 3,1 нм в плоскости (111), 4,7 нм в плоскости (220) и 7,3 нм в плоскости (311). Установлено, что окружен-

ные вакансионными кластерами зародыши SiC в переходной области «пленка-подложка» имеют размеры в пределах 3 – 7 нм.

Показано отсутствие крупных царапин на поверхности пленки SiC. Выполнена оценка размеров углублений на поверхности пленки SiC, появившихся в результате травления поверхности подложки кремния в смеси кислот HF:HNO₃, составивших в среднем ~ 20 × 200 × 400 нм. Показано, что пленки 3C-SiC являются эпитаксиальными и не содержат двойников на поверхности, имеют пирамидальную структуру поверхности с колебаниями высоты до 19 нм, с отчетливой фрагментацией зерен размером от 100 до 200 нм и это обусловлено оптимальной температурой процесса синтеза. Развитая кристаллическая поверхность пленки свидетельствует не только о синтезе карбида кремния на границе «пленка-подложка», но и об одновременном структурном упорядочении поверхности и образовании на ней высококачественных кристаллов SiC за счет залечивания усадочных пор в течение длительного времени (15 мин) высокотемпературного синтеза при добавлении силана SiH₄ к газу CO.

Бейсенханов Н.Б., Нусупов К.Х. и Бакранова Д.И. выражают благодарность Комитету науки МОН РК за финансовую поддержку (гранты ГР № 0262/ГФ4; ГР № 4327/ГФ4; 2015–2017 гг.).

Кукушкин С.А. и Осипов А.В. выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (гранты № 15-0306155 и 16-29-03149_2016-офи).

Литература

- 1 Choyke W.J., Matsunami H.M., Pensl G. Silicon carbide. A. Review of fundamental questions and application to current device technology. – Berlin: Akademie, 1998. – V. I, II.
- 2 Fissel A. Artificially layered heteropolytypic structures based on SiC polytypes: molecular beam epitaxy, characterization and properties // Phys. Rep. – 2003. – Vol.379. – P.149-155.
- 3 Nishino S., Powell J.A., Will H.A. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices // Appl. Phys. Lett. – 1983. – Vol. 42. – P.460.
- 4 Hamakawa Y. Physics and Applications of Amorphous Silicon Carbide. In: Rahman MM., Yang CY-W, Harris GL (Eds.), Amorphous and Crystalline Silicon Carbide II, Springer Proceedings in Physics, 1989. – Vol. 43. – P. 164–170.
- 5 Joung Y-H., Kang H.I., Kim J.H., Lee H-S, Lee J. and Choi W.S. SiC formation for a solar cell passivation layer using an RF magnetron co-sputtering system // Nanoscale Research Letters. – 2012. – Vol. 7(1). – P.22.
- 6 Kukushkin S.A. and Osipov A.V. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films // J. of Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – Vol.47. –P.313001-313041.
- 7 Kukushkin S.A., Osipov A.V., and Feoktistov N.A. Synthesis of epitaxial silicon carbide films through the substitution of atoms in the silicon crystal lattice: A review // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol.56(8). – P.1507–1535.
- 8 Kukushkin S.A., Osipov A.V. A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol.113(2) – P.024909-1-024909-7.
- 9 Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. Способ изготовления изделия, содержащего кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности. – Патент на изобретение № 2363067, 2008.

- 10 Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B. in: Moumita Mukherjee, Silicon carbide – Materials // Processing and Applications in Electronic Devices, InTech, 2011. – P.69–114.
- 11 Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Dmitrieva E.A. Structure properties of carbon implanted silicon layers // J. of Materials Science: Materials in Electronics. – 2008. – Vol.19. – P.254–262.
- 12 Jones F.W. The measurement of particle size by the X-ray method // Proc. Roy. Soc., London. – 1938. – 166A. – P. 16–43.
- 13 Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. – 1918. – Vol. 26. – P. 98–100.
- 14 Taylor A. X-ray Metallography. John Wiley & Sons, New York – London, 1961. – 993p.
- 15 Warren B.E., Bischof J. // Journal of American Ceramic Society. – 1938. – Vol.21(1) P.49–54.
- 16 Bakranova D.I., Kukushkin S.A., Nussupov K.Kh., Osipov A.V., Beisenkhanov N.B. Epitaxial Silicon Carbide Films Grown by New Method of Replacement of Atoms on the Surface of High-resistivity (111) Oriented Silicon // MATEC Web of Conferences New York. – 2016. – Vol. 43. – P.01003.
- 17 Pezoldt J., Kups T., Stauden T., Schroter B. Polarity determination and control of SiC grown on Si // Materials Science and Engineering B. – 2009. – Vol.165. – P. 28–33.
- 18 Benemanskaya G.V., Dementev P.A., Kukushkin S.A., Lapushkin M.N., Osipov A.V., Senkovskiy B., Timoshnev S.N. Photoemission study of nano SiC epitaxial layers synthesized by a new method of the atom substitution in Si crystal lattice // Materials Physics and Mechanics. – 2015. – Vol.22. –P.183-190.

References

- 1 W.J. Choyke, H.M. Matsunami, G. Pensl Silicon carbide, A. Review of fundamental questions and application to current device technology. Akademie, Berlin. V. I, II. (1998)
- 2 A. Fissel, Phys. Rep. 379, 149-155. (2003)
- 3 S. Nishino, J.A.Powell, H.A. Will, Appl. Phys. Lett. 42, 460. (1983)
- 4 Y. Hamakawa, Physics and Applications of Amorphous Silicon Carbide. In: Rahman M.M., Yang CY-W., Harris G.L. (Eds.), Amorphous and Crystalline Silicon Carbide II, Springer Proceedings in Physics. 43, 164–170. (1989)
- 5 Y.-H. Joung, H.I. Kang, J.H. Kim, H.-S. Lee, J. Lee and W.S. Choi, Nanoscale Research Letters 7(1):22. (2012).
- 6 S.A. Kukushkin, and A.V. Osipov, J. of Phys D: Appl. Phys. 47, 313001-313041. (2014).
- 7 S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, and N.A. Feoktistov, Physics of the Solid State, 56(8), 1507–1535. (2014).
- 8 S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, J. Appl. Phys. 113 (2), 024909-1-024909-7. (2013).
- 9 S.A. Kukushkin, A.V. Osipov and N.A. Feoktistov, Method of manufacturing an article comprising a silicon substrate with a silicon carbide film on its surface Patent № 2363067 (in Russian). (2008)
- 10 K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, in: Moumita Mukherjee, Silicon carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices, InTech, pp. 69–114. (2011).
- 11 K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, I.V. Valitova, K.A. Mit', D.M. Mukhamedshina, E.A. Dmitrieva, J. of Materials Science: Materials in Electronics, 19, 254–262. (2008).
- 12 F.W. Jones, The measurement of particle size by the X-ray method. Proc. Roy. Soc., London 166A, 16–43. (1938).
- 13 P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 26, 98-100. (1918).
- 14 A. Taylor, X-ray Metallography. John Wiley & Sons, New York – London, 993p. (1961).
- 15 B.E. Warren, J. Bischof, Journal of American Ceramic Society, 21(1), 49–54. (1938).
- 16 D.I. Bakranova, S.A. Kukushkin, K.Kh. Nussupov, A.V. Osipov, N.B. Beisenkhanov Epitaxial Silicon Carbide Films Grown by New Method of Replacement of Atoms on the Surface of High-resistivity (111) Oriented Silicon, MATEC Web of Conferences 43, New York. P.01003. (2016).
- 17 J. Pezoldt, T. Kups, T. Stauden, B. Schroter, Materials Science and Engineering B, 165, 28–33. (2009).
- 18 G.V. Benemanskaya, P.A. Dementev, S.A. Kukushkin, M.N. Lapushkin, A.V. Osipov, B. Senkovskiy, S.N. Timoshnev, Materials Physics and Mechanics, 22, 183-190. (2015)