

01

Равновесное состояние в трехэлементной системе Si–O–C при росте SiC методом химического замещения атомов

© С.А. Кукушкин^{1,2,3}, А.В. Осипов^{1,2,3}

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский Академический университет

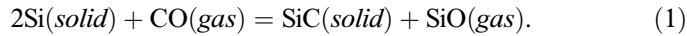
³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики
E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 15 октября 2014 г.

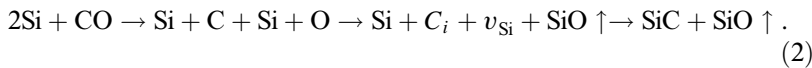
С позиций термодинамики химических реакций рассчитано равновесное состояние в системе из трех элементов: кремния Si, углерода C и кислорода O. Показано, что в актуальной области температур $1000^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$ система, которая в начальный момент времени состоит из кристаллического Si и газа CO, стремится к равновесному состоянию из смеси четырех твердых фаз Si, C, SiC, SiO₂ и равновесного пара над ними, состоящего в основном из SiO, CO, Si, CO₂. Рассчитаны равновесные парциальные давления всех газов. Предложен оптимальный режим роста пленок SiC из Si методом замещения атомов, при котором растет только одна фаза SiC, а SiO₂ и C не образуются.

В последние годы резко вырос интерес к получению широкозонных полупроводников, таких как карбид кремния SiC, нитрид галлия GaN, нитрид алюминия AlN и гетероструктур на их основе, на кремнии Si [1–3]. Главной проблемой при этом являются упругие напряжения, возникающие из-за огромной разности в параметрах решеток пленки и подложки [2]. Один из способов борьбы с упругими напряжениями заключается в выращивании на подложке Si бездислокационного буфер-

ного слоя SiC толщиной 50–150 nm методом замещения атомов [4]. При этом пленка SiC растет не на поверхности подложки, как при традиционных методах роста, а изнутри нее. Для этого используется химическая реакция между подложкой из монокристаллического Si и газообразного монооксида углерода CO [3,4]



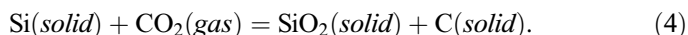
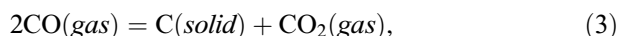
Ключевое отличие реакции (1) с участием монокристаллического кремния от обычных химических реакций в жидких или газовых средах состоит в том, что в реакции (1) помимо продуктов реакции образуются еще и вакансии в кристаллической решетке исходной матрицы, поскольку газ SiO уносит часть атомов Si из кристаллической решетки. В результате на промежуточной стадии реакции (1) образуются пары точечных дефектов в кристаллической решетке, а именно кремниевая вакансия v_{Si} и атом углерода в междоузлии C_i :



Взаимодействие этих дефектов между собой играет важную роль при образовании пленки SiC внутри объема кристалла Si [5]. В частности, наиболее выгодным расположением данной пары точечных дилатационных дефектов является направление $\langle 111 \rangle$ [5]. В этом случае общая энергия системы существенно понижается, а упругие напряжения почти полностью релаксируют. Такие пары дефектов называют дилатационными диполями по аналогии с электрическими диполями [3–5].

Кинетика фазового превращения на последней стадии реакции (2) изучена недавно в работе [6]. Константа химической реакции (1) была рассчитана в [5], что дает возможность определить отношение концентраций газов SiO к CO в состоянии равновесия. Однако этого недостаточно для полного описания состояния равновесия в данной системе, так как остаются неизвестными концентрации других веществ, участвующих в равновесии. Для их нахождения необходимо описать химическое равновесие в трехэлементной системе Si–O–C при температуре $T < 1400^\circ\text{C}$, т.е. ниже температуры плавления Si. Данная система может содержать 5 фаз: твердый Si, твердый C, твердый SiC, твердый SiO₂ и газообразную фазу из смеси различных газов. Указанные фазы минимально могут быть получены с помощью 3 химических

реакций, в которых участвуют 7 индивидуальных веществ, например, реакции (1) и реакций



Реакции (1) и (4) описывают равновесие между различными фазами, а реакция (3) дает связь между концентрациями CO и CO₂. Для данной системы считается, что CO₂ не поступает в систему извне (поступает только CO, см. реакцию (1)), следовательно, CO₂ не является независимым компонентом, а его концентрация определяется реакцией (3). Тогда в данном равновесии имеется 5 фаз и 4 независимых компонента (в качестве таковых удобно выбрать все 4 вещества в твердом состоянии), следовательно, по правилу фаз Гиббса данное равновесие имеет только одну степень свободы. В этом качестве удобно выбрать температуру T , тогда равновесные парциальные давления p^e каждого газа будут зависеть только от T . Равновесные парциальные давления газов CO, SiO, CO₂ можно определить непосредственно с помощью констант химических реакций (1), (3), (4), которые обозначены через K_1 , K_2 , K_3 соответственно и вычисляются на основании данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ [7]. Из реакций (1), (3), (4) находим

$$p_{\text{CO}}^e(T) = \frac{1}{\sqrt{K_2 K_3}}, \quad p_{\text{SiO}}^e(T) = \frac{K_1}{\sqrt{K_2 K_3}}, \quad p_{\text{CO}_2}^e(T) = \frac{1}{K_3}. \quad (5)$$

Равновесные парциальные давления других газов можно найти с помощью соотношений (5) и констант реакций, которые приводят к появлению данного газа. Например, p_{Si}^e можно найти из константы реакции $\text{Si}(\text{solid}) = \text{Si}(\text{gas})$. Расчеты показывают, что наибольшее значение имеют равновесные парциальные давления газов SiO и CO, зависимость которых от температуры приведена на рис. 1. Далее идут газы Si и CO₂, их максимальное давление имеет порядок 10^{-2} Торг и 10^{-4} Торг соответственно, затем идут газы SiO₂, Si₂C, Si₂ и т.д., чье максимальное давление еще на несколько порядков ниже. Если не интересоваться несущественными деталями образования и испарения твердых фаз Si и SiO₂, то можно ограничиться учетом только двух основных газов SiO и CO.

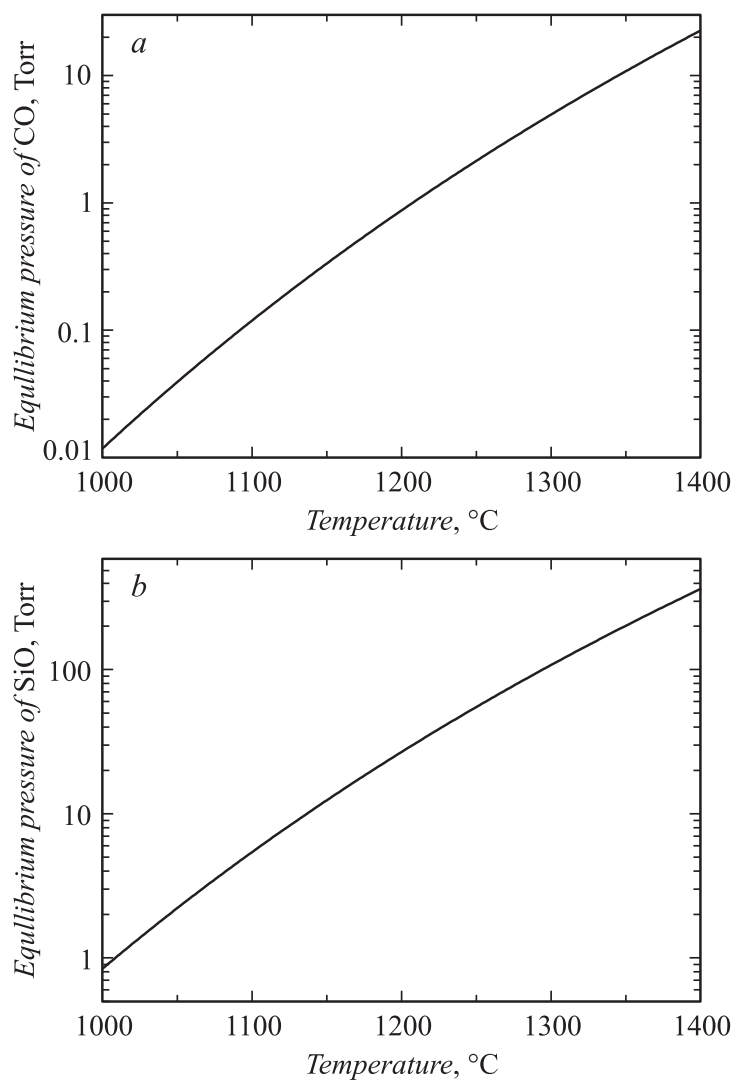


Рис. 1. Зависимость парциальных давлений газов, находящихся в равновесии с твердыми SiC, Si, C, SiO₂, от температуры: *a* — CO, *b* — SiO.

Таким образом, если при некоторой температуре T парциальные давления газов CO и SiO равны равновесным давлениям $p_{\text{CO}}^e(T)$ и $p_{\text{SiO}}^e(T)$ (5), представленным на рис. 1, то эта смесь двух газов находится в равновесии со всеми 4 возможными твердыми фазами Si, SiC, C, SiO₂, следовательно, ни одна из фаз не будет расти или испаряться. Если, например, немного убавить давление SiO по сравнению с p_{SiO}^e за счет вывода газообразного SiO из системы, то из подложки Si будет расти только одна фаза, а именно SiC. Другие твердые фазы, т. е. C и SiO₂, при этом расти не будут. В частности, при $T = 1250^\circ\text{C}$ можно выбрать $p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}^e(T) = 2.1 \text{ Torr}$, а общее давление $p = p_{\text{CO}} + p_{\text{SiO}} \sim 25\text{--}40 \text{ Torr}$, тогда будет осуществляться „идеальный“ режим роста SiC.

Следует подчеркнуть, что на практике очень трудно в точности реализовать данный режим роста, так как трудно контролировать парциальные давления газов вблизи подложки, кроме того, реальный эксперимент по синтезу пленок SiC, конечно же, далек от равновесия. Во-первых, нагрев газа CO осуществляется лишь в узкой области вблизи подложки, а также самой подложкой. В результате эффективная температура реакции может быть заметно ниже температуры подложки, кроме того, она может быть существенно неоднородной. Во-вторых, исходное состояние газа CO при комнатной температуре является метастабильным по отношению к переходу в CO₂, и наоборот. Иными словами, фазы CO и CO₂ разделены довольно большим барьером. В-третьих, при расчетах равновесия все кристаллы считались идеальными, а в данном случае наличие точечных дефектов в кристалле кремния играет очень важную роль из-за энергии притяжения их друг к другу [3]. Тем не менее основные выводы данной модели равновесия все равно подтверждаются экспериментально. Действительно, наилучшее качество пленки SiC при $T = 1250^\circ\text{C}$ получается именно при $p_{\text{CO}} \approx 2 \text{ Torr}$ [3,4]. Эллипсометрический анализ пленок SiC в этом случае показывает полное отсутствие фазы SiO₂ и наименьшую концентрацию фазы C ($\sim 5\%$) в верхней части пленки SiC. Незначительное увеличение или уменьшение давления CO в пределах 0.5–5 Torr приводит к заметному увеличению объемной доли фазы C до значений 8–10%. При еще большем изменении давления CO уже появляется фаза SiO₂, а сама пленка SiC вообще перестает быть монокристаллической.

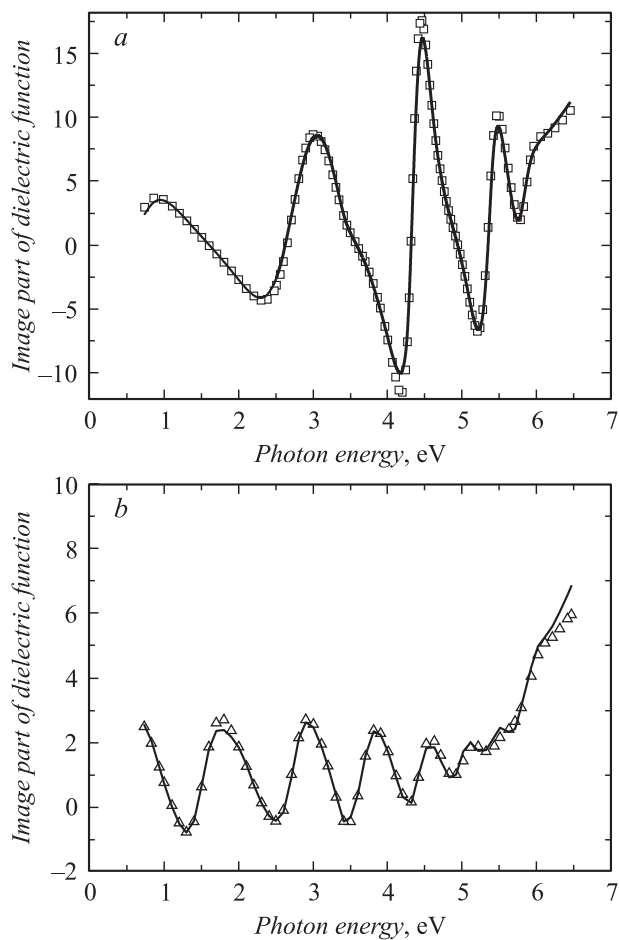


Рис. 2. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от энергии фотонов для двух образцов SiC/Si, выращенных при $T = 1250^\circ\text{C}$: *a* — $p_{\text{CO}} = 2$ Torr, *b* — $p_{\text{CO}} = 1$ Torr (все остальные параметры были одинаковыми). Треугольниками обозначены экспериментальные значения, измеренные эллипсометром J.A. Woollam; сплошные линии — теоретические значения, вычисленные в рамках двухслойной эллипсометрической модели, изображенной на рис. 3. Кривая (*a*) соответствует объемной концентрации пиролитического углерода НОРГ 5%, кривая (*b*) — 9%, поэтому амплитуда колебаний кривой во втором случае значительно меньше.

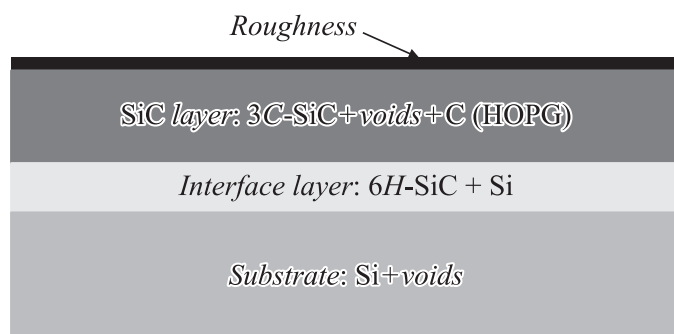


Рис. 3. Схематическое изображение двуслойной эллипсометрической модели, используемой в расчетах диэлектрической проницаемости образцов SiC/Si. Внизу находится подложка Si, содержащая поры, нижний слой — это интерфейс, состоящий из смеси гексагонального 6H-SiC и Si, верхний слой — кубический 3C-SiC, содержащий вакансии и атомы углерода C. Оптические константы углерода полностью соответствуют пиролитическому графиту HOPG.

На рис. 2 приведены зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости образцов SiC/Si от энергии фотонов, измеренные эллипсометром J.A. Woollam. Образец (a) был получен при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $p_{\text{CO}} = 2 \text{ Torr}$, образец (b) — при $T = 1250^\circ\text{C}$ и $p_{\text{CO}} = 1 \text{ Torr}$ (давление CO измерялось при входе в камеру, а не над подложкой). Давление газа SiO можно оценить по скорости откачки продуктов реакции как 5 Torr, т.е. гораздо меньше равновесного. Исследования данных спектров в рамках двуслойной эллипсометрической модели, изображенной на рис. 3, показали, что пиролитический графит HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) присутствует в обоих образцах в верхнем слое пленки. Однако в образце (a) его объемная концентрация равна 5%, что почти в 2 раза меньше, чем в образце (b) — 9%. Косвенно это видно из самих спектров рис. 2. Чем больше концентрация графита, тем менее прозрачна пленка, следовательно, интенсивность света, отраженного от интерфейса или подложки, будет меньше, поэтому амплитуда интерференционных колебаний будет также меньше. Более того, исследования показали, что при данной температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ именно давление $p_{\text{CO}} = 2 \text{ Torr}$ соответствует наименьшей

концентрации графита и наилучшему кристаллографическому качеству образцов, контролируемому дифракцией рентгеновских лучей и дифракцией быстрых электронов [3,4]. Необходимо подчеркнуть, что эллипсометрический анализ дает следующие значения толщин пленок по сумме двух слоев: *a*) 140 nm, *b*) 210 nm, т.е. в данной области давлений CO и SiO имеет место обратная зависимость количества SiC от CO.

Итак, в работе представлен анализ равновесного состояния в трех-элементной системе Si–O–C. Показано, что данное равновесие имеет одну степень свободы, поэтому равновесные парциальные давления всех газов зависят только от температуры. Выполнен расчет данных зависимостей и показано, что наибольшую роль играют газы CO и SiO. Предложен оптимальный режим роста пленок SiC из подложки Si методом замещения атомов, когда растет только одна фаза SiC, а фазы C и SiO₂ не образуются. В этом режиме парциальное давление CO должно быть равно равновесному, а парциальное давление SiO — несколько меньше равновесного. Показано качественное соответствие теоретических расчетов экспериментальным данным. При этом важно подчеркнуть, что фазы C и SiO₂ все равно оказывают влияние на рост SiC, даже если они не образуются, поскольку сам факт возможного существования твердых фаз C и SiO₂ определяет конкретное значение равновесного парциального давления CO (5) через константы химических реакций. Данный вывод подтверждает ключевую роль, которую играют гетерофазные флуктуации [8] в фазовых переходах первого рода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-22-00018.

Список литературы

- [1] *Fan J., Chu P.K.* Silicon Carbide Nanostructures. Heidelberg: Springer, 2014. 330 p.
- [2] *Kimoto T., Cooper J.A.* Fundamentals of Silicon Carbide Technology: Growth, Characterization, Devices and Applications. N.Y.: Wiley-IEEE Press, 2014. 400 p.
- [3] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 313 001–313 041.

-
- [4] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феокистов Н.А. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1457–1485.
 - [5] Kikushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 0249091-7.
 - [6] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 4. С. 761–768.
 - [7] Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. Т. 2. Кн. 2. М.: Наука, 1979. 344 с.
 - [8] Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.