

06

Эффект Горского при синтезе пленок карбида кремния из кремния методом топохимического замещения атомов

© С.А. Кукушкин¹⁻³, А.В. Осипов^{1,2}

¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

³ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

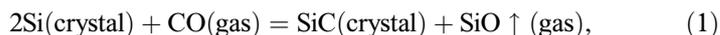
E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 декабря 2016 г.

Исследуются механизмы испарения кремния (Si) с поверхности карбида кремния (SiC), выращиваемого методом замещения атомов. Предполагается, что одной из причин, вызывающих испарение Si, является возникновение упругих деформаций на этапе охлаждения образца с пленкой SiC. Теоретически показано, что под действием упругих напряжений в слое SiC возникает механохимический эффект Горского, в результате которого происходит перераспределение атомов Si и C в слое SiC, что приводит к нарушению стехиометрии пленок и асимметрии их состава по толщине слоя SiC. Для получения однородных по составу с низкой концентрацией кремниевых вакансий эпитаксиальных пленок SiC предложено их выращивать из газовой смеси монооксида углерода (CO) с трихлормоносиланом (SiHCl₃).

DOI: 10.21883/PJTF.2017.13.44815.16625

В цикле работ [1–4] были заложены основы топохимического метода превращения твердого кремния (Si) в твердый карбид кремния (SiC). Особенно эффективным применением данного метода оказалось для выращивания эпитаксиальных пленок SiC на монокристаллическом Si [1–4]. В основе метода топохимического синтеза эпитаксиальных пленок SiC лежит химическая реакция



в результате которой кремний, взаимодействуя с монооксидом углерода (CO), превращается в карбид кремния. Особенность реакции (1) за-

ключается в том, что она состоит из ряда последовательных химических реакций [2,4]. На первой стадии реакции молекула CO взаимодействует с поверхностью кремниевой подложки и распадается на атом углерода и атом кислорода. Атом кислорода вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой образуется газ SiO. Газ SiO удаляется из системы, а на месте атома кремния подложки, превратившегося в газ SiO, образуется вакансия. Освободившийся в результате химической реакции из молекулы CO активный (энергетически возбужденный) углерод смещается в междоузельную позицию в решетке кремния [1]. Согласно экспериментальным данным [1–4], в процессе превращения Si в SiC происходит потеря части атомов Si, что приводит к изменению состава поверхностных слоев SiC и обогащению поверхности SiC сверхстехиометрическими атомами углерода. Этот факт нуждается в теоретическом объяснении, что и делается в настоящей работе.

Имеется несколько возможных путей испарения Si при его превращении в SiC методом замещения атомов. Так, согласно [2], наибольшая потеря Si происходит на первых стадиях химической реакции. Расчеты показали [2], что в этот момент образуются усадочные поры. Усадочные поры при давлении CO $P_{CO} \sim 150$ Па и температуре синтеза SiC ($T = 1300^\circ\text{C}$) представляют собой узкие, диаметром в несколько атомных размеров, вакансионные каналы [2]. В процессе усадки происходит разлом части монокристаллической поверхности SiC с последующим ее разрыхлением. При температуре синтеза Si будет испаряться, а углерод, как менее летучий компонент, может осесть на поверхности усадочных пор. Это один из возможных путей потери Si, т.е. потеря Si в данном случае происходит непосредственно на этапе превращения Si в SiC. Кроме того, имеется еще ряд возможных процессов, приводящих к потере Si с поверхности SiC, которые могут иметь место уже на стадии охлаждения подложки Si со сформировавшейся пленкой SiC. Рассмотрим их.

Отметим, что расстояние между атомами C вдоль плоскости (111) в проекции на плоскость (112) в SiC равно 3.08 \AA [2]. Аналогичное расстояние между атомами Si в кремнии равно 3.84 \AA . Отсюда следует, что расстояние между плоскостями пяти ячеек в SiC 15.40 \AA , а расстояние между четырьмя ячейками Si составит 15.36 \AA . В [2,3] было показано, что именно сопряжение каждой пятой и четвертой кристаллической ячейки Si и SiC приводит к эпитаксиальной ориентации пленки SiC. Остальные связи на межфазной границе между SiC и Si, как показано

в [2,3], разорваны, и под слоем SiC в этих местах образуются поры (см. рисунки в обзорах [2,3]). Таким образом когерентное сопряжение между пленкой и подложкой осуществляется только в местах, в которых каждая пятая ячейка SiC почти совпадает с четвертой ячейкой Si. Деформация, возникающая из-за различия между этими параметрами, незначительна и составляет 0.3%. В результате пленка содержит незначительное число дефектов, что наблюдалось нами экспериментально Si-SiC [5]. Несмотря на малое значение деформации, она приводит к возникновению достаточно высоких напряжений. Элементарный расчет с учетом констант упругости, приведенных в работе [2], показывает, например, что радиальная компонента упругих напряжений равна $\sigma_{rr} = -0.8 \text{ GPa}$. Следовательно, уже не пленка SiC обладает меньшим по отношению к исходной кремниевой подложке размером параметра решетки, а наоборот, новая упорядочивающая подложка (четыре кремниевые ячейки с порами под их поверхностью) обладает меньшим параметром решетки. Таким образом, подложка будет не растягивать, а сжимать пленку SiC. Используя формулу Стони [6] и учитывая, что толщина подложки Si порядка $300 \mu\text{m}$, а толщины пленок SiC в среднем составляют 100 nm , получим, что напряжения в 0.8 GPa приводят к радиусу изгиба пластины $R = -270 \text{ m}$. Таким образом, пленка SiC будет растягнута и в ней возникнут растягивающие упругие напряжения, стремящиеся вернуть ее в исходное состояние (рис. 1, *a*). Это полностью совпадает с полученными экспериментальными результатами [7].

Поскольку атомы Si в SiC имеют большие размеры, чем атомы C, то именно они будут выталкиваться упругими напряжениями на поверхность слоя SiC. Эффект выталкивания атомов различного размера под действием механических напряжений был открыт В.С. Горским [8]. В дальнейшем А.М. Косевич [9] внес значительный вклад в объяснение физической природы эффекта Горского.

Вышедшие из пленки SiC на ее поверхность атомы Si будут испаряться и взаимодействовать с CO, вновь образуя, но уже неупорядоченный, слой SiC. При этом в поверхностном слое SiC образуются избыточные кремниевые вакансии, связанные с атомами углерода. На рис. 1 в схематическом виде приведено изображение эффекта Горского при выращивании пленок SiC на Si. По нашему мнению, именно эффект Горского приводит к асимметрии в испарении атомов Si и C из пленки SiC, поскольку размеры этих атомов существенно различны. Асимметрия в испарении атомов приводит к асимметрии состава по

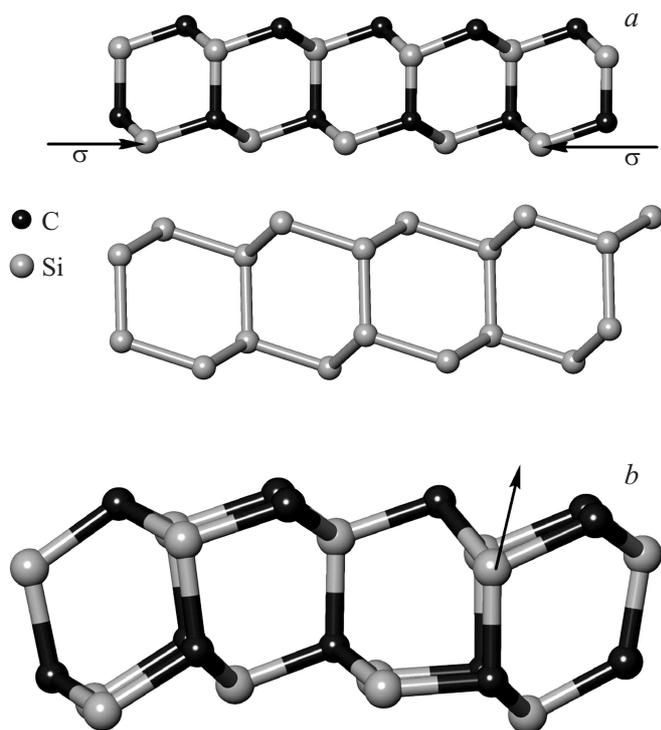


Рис. 1. Схематическое представление эффекта Горского, возникающего в процессе роста SiC на Si методом топохимического замещения атомов. *a* — исходная структура подложки Si в проекции на плоскость $(11\bar{2})$ с четырьмя кристаллическими ячейками Si (нижний рис.) и пятью кристаллическими ячейками пленки SiC проекции на плоскость $(11\bar{2})$ (верхний рис.) до воздействия упругих деформаций; стрелками условно указано направление приложения механических напряжений σ ; атомы C — маленькие темные шарики; атомы Si — крупные серые шарики. *b* — растянутые вверх и сжатые вниз четыре кристаллические ячейки SiC; стрелкой схематически указан испаряющийся атом Si.

толщине пленки SiC. Энергия активации выхода атомов Si и C на поверхность пленки и образование при этом вакансии V_{Si} и V_C по Шоттки для напряженной пленки и ненапряженной будет различным,

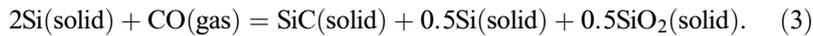
что приведет к асимметрии в их плотностях. Это означает, что кремний будет уходить из своей подрешетки и она будет обогащаться кремниевыми вакансиями, которые будут диффундировать в глубь слоя SiC. Эффект Горского может возникнуть и в процессе охлаждения пластины Si со слоем SiC из-за различия в термических коэффициентах расширения пленки и подложки. Можно показать, что различие в термических коэффициентах расширения при охлаждении пленки с подложкой от температуры синтеза до комнатной температуры приводит к возникновению упругих деформаций порядка $\sigma_T = -0.95$ GPa. В общем случае поток атомов Si из карбида кремния I_{Si} под действием градиента упругих напряжений в подрешетке Si равен

$$I_{Si} = -N_{Si} \frac{D_{Si}}{k_B T} \frac{\partial \sigma}{\partial x} \omega^{Si}, \quad (2)$$

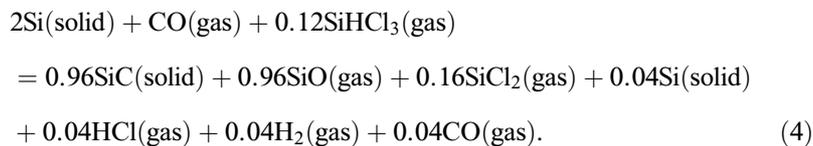
где D_{Si} — коэффициент диффузии Si по подрешетке кремния; N_{Si} — плотность атомов кремния в подрешетке карбида кремния, $N_{Si} \approx 4.83 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$; σ — механические напряжения, образующиеся как вследствие различия в параметрах кристаллических ячеек кремния и карбида кремния, так и вследствие различия в термических коэффициентах расширения Si и SiC; ω^{Si} — объем атома Si, $\omega^{Si} \approx 7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$. Согласно данным работы [10], в эпитаксиальных пленках коэффициент диффузии Si в монокристаллах SiC при температуре 1300°C имеет следующий порядок величины: $D_{Si} \sim 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Отсюда следует, что поток атомов кремния I_{Si} , возникающий под действием упругих напряжений при температуре синтеза в пленке SiC толщиной порядка $H \sim 100 \text{ nm}$, оценивается как $I_{Si} \sim 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

Смещение атома углерода на место кремниевой вакансии в SiC приводит к образованию новых связей C—C и, следовательно, углеродных кластеров. Образование таких углеродных кластеров, связанных с кремниевыми вакансиями, начинается уже в процессе превращения промежуточного комплекса в SiC. При малых временах синтеза и быстром охлаждении пленки будут содержать вблизи или даже на самой поверхности углерод-вакансионные рыхлые кластеры. С увеличением времени и температуры синтеза эти кластеры вместе с потоком вакансий будут продвигаться в глубь слоя SiC. На межфазной границе ансамбль углерод-вакансионных кластеров будет распадаться на SiC, на вакансионные поры и различного рода содержащие углерод нанокристаллы, что подтверждают эллипсометрические исследования [1,2,4].

Для того чтобы избежать появления углеродных кластеров, связанных с кремниевыми вакансиями, необходимо в процессе синтеза добавлять в систему кремний. В качестве дополнительного источника Si можно использовать трихлормоносилан (SiHCl_3). Кроме того, SiHCl_3 играет еще одну важную роль. Дело в том, что если в процессе протекания реакции (1) общее давление газов будет превышать общее критическое давление газов, которое, в частности, в условиях равновесия при $T = 1300^\circ\text{C}$ равно $p_{cr} = 1.3 \text{ Torr}$ [4], то вместо реакции (1) начнется более выгодная реакция [4]



Для того чтобы избежать протекания реакции (3), необходимо добавлять газ, содержащий кремний, который будет переводить равновесие от реакции (3) к реакции (1). В частности, при добавлении газообразного SiHCl_3 (для определенности в количестве $1/8$ от CO в мольном отношении) в зону реакции (1) при давлении $p = 1.6 \text{ Torr}$ и температуре $T = 1300^\circ\text{C}$ равновесная реакция образования SiC будет протекать следующим образом:



Коэффициенты в правой части получены минимизацией энергии Гиббса данной системы. Для сравнительного анализа влияния добавления SiHCl_3 на процесс роста пленок SiC нами были выращены две серии пленок SiC. Пленки были выращены при одинаковых условиях (температуре, давлении газа CO, скорости потока газа и времени роста). Отличие в синтезе было лишь в том, что пленки из первой партии выращивались без добавления газа SiHCl_3 , т.е. по реакции (1), а пленки из второй партии были выращены с добавлением газа SiHCl_3 по реакции (3). На рис. 2 приведены картины дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО) для двух серий образцов Si/SiC, полученные при энергии электронов 50 keV . Из сравнения рис. 2, *a* и *b* хорошо видно, что в случае синтеза SiC на Si в атмосфере чистого CO (рис. 2, *a*) в образцах присутствует большое количество

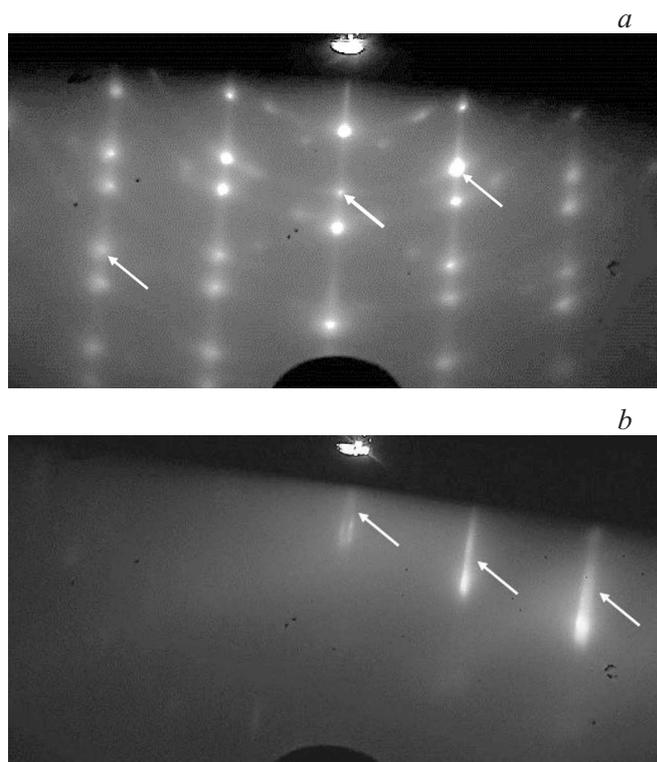


Рис. 2. Картины ДБЭО при энергии электронов 50 keV от поверхности слоя SiC на Si ориентации (111), отклоненной на 4° от базового направления в направлении $\langle 110 \rangle$. *a* — картина ДБЭО от поверхности слоя SiC на Si, выращенного в атмосфере чистого CO по реакции (1); стрелками показаны рефлексы от двойников. *b* — картина ДБЭО от поверхности слоя SiC на Si, выращенного в газовой смеси CO с SiHCl₃ по реакции (4); стрелками показаны стержнеобразные рефлексы (тяжи).

двойниковой фазы. В образцах SiC на Si, выращенных в атмосфере CO, но с небольшой добавкой газа SiHCl₃ по реакции (4), двойники и поликристаллическая фаза отсутствуют. Пленки SiC являются эпитаксиальными, с хорошо сформированной кристаллической структурой,

поскольку на микрофотографии картины ДБЭО присутствуют только стержнеобразные рефлексы (тяжи).

Таким образом, деформация пленки SiC приводит к эффекту Горского и, как следствие, к нарушению ее стехиометрического состава по толщине. Нарушение стехиометрии ведет к образованию в пленке углерод-вакансионных кластеров и асимметрии ее состава по толщине. Эффект Горского и вызванная им асимметрия состава слоев могут привести к росту гексагональных политипов SiC на Si. Для выращивания с пленок SiC стехиометрического состава предложено их синтезировать в газовой смеси монооксида углерода (CO) с трихлормоносилом (SiHCl_3).

Работа выполнена на оборудовании Уникальной научной установки (УНУ) „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУН ИПМаш РАН (г. Санкт-Петербург) при финансовой поддержке РФФИ (гранты 15-0306155, 16-29-03149-офи-м).

Список литературы

- [1] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 0249091–7.
- [2] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 313001–41.
- [3] *Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А.* // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1457–1485.
- [4] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 4. С. 761–768.
- [5] *Сорокин Л.М., Веселов Н.В., Щеглов М.П.* и др. // Письма ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 22. С. 88–94.
- [6] *Stoney G.G.* // Proc. R. Soc. London. 1909. Ser. A. V. 82. P. 172–175.
- [7] *Ратников В.В., Калмыков А.Е., Мясоедов А.В.* и др. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 22. С. 25–32.
- [8] *Gorsky W.S.* // Phys. Zeitschrift Sowjet. 1935. Т. 8. С. 457–471.
- [9] *Косевич А.М.* // УФН. 1974. Т. 114. В. 3. С. 509–532.
- [10] *Cimala V., Wohner Th., Pezoldt J.* // Mat. Sci. Forum. 2000. V. 338–342. P. 321–324.