

05.1;06.1

Влияние пористости слоя кремния на упругие свойства гибридных подложек SiC/Si

© А.А. Корякин¹, Ю.А. Еремеев², А.В. Осипов³, С.А. Кукушкин^{3,4,¶}¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия⁴ Санкт-Петербургский университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

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

Поступило в Редакцию 12 октября 2020 г.

В окончательной редакции 20 октября 2020 г.

Принято к публикации 20 октября 2020 г.

Изучено влияние пористости слоя кремния, содержащего макропоры, на упругие и термомеханические свойства подложек SiC/Si, получаемых методом замещения атомов. Расчет упругих констант пористого кремния выполнен методом конечных элементов. Результаты расчета модуля Юнга в направлении [111] согласуются с оценками, полученными методом наноиндентирования подложек SiC/Si(111). Построенная теоретическая модель может быть использована для определения упругих свойств подложек SiC/Si различной ориентации.

Ключевые слова: пористый кремний, карбид кремния, упругие свойства.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50571.18579

Развитие методов синтеза пленок широкозонных полупроводников, таких как GaN и AlN, на кремниевых подложках является важной задачей современной микроэлектроники [1,2]. Основная проблема синтеза пленок GaN и AlN на кремнии связана как с большим рассогласованием параметров решеток пленки и подложки, так и с различием в их коэффициентах термического расширения. Перспективным кандидатом для использования в качестве подложки для промышленного производства пленок GaN и AlN являются гибридные подложки SiC/Si, получаемые методом замещения атомов [3]. В процессе синтеза подложек SiC/Si часть атомов кремния в приповерхностной области подложки согласованным образом замещается атомами углерода. Данный процесс происходит за счет топомеханической реакции кремния и монооксида углерода. В результате на поверхности кремниевой подложки образуется тонкая пленка SiC, как правило, кубического полимера 3C. Особенностью данного процесса является образование макроскопических пор в кремнии вблизи границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111) [3–5]. Благодаря пористой структуре приповерхностного слоя кремния и, как следствие, уменьшенной площади контакта SiC и Si существенно снижаются механические напряжения при осаждении пленок III-нитридов. В частности, в работе [5] была продемонстрирована возможность формирования объемных эпитаксиальных слоев GaN, AlN и AlGaIn на подложках 3C-SiC(111)/Si(111) без отслоений от подложки и трещин.

Целью настоящей работы является теоретическое исследование упругих свойств подложки 3C-SiC(111)/Si(111) с учетом пористой структуры кремния.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что граница раздела 3C-SiC(111)/Si(111) представляет собой бездислокационное сопряжение пяти ячеек 3C-SiC с четырьмя ячейками Si [6]. Толщина слоя 3C-SiC и объемная пористость слоя Si могут быть надежно измерены методом эллипсометрии, поскольку пористость определяет диэлектрическую проницаемость слоя Si в рамках приближения обобщенной среды Бругемана [6]. Описание используемой эллипсометрической модели приведено в работе [6]. Эллипсометрические измерения показывают, что при температуре 1280°C и времени синтеза 20 min характерные значения толщин и пористости таковы: толщина слоя 3C-SiC ~ 100 nm, толщина пористого слоя Si ~ 2 μm, его объемная пористость ~ 20%. На основании этих данных в настоящей модели подложка SiC/Si рассматривается как совокупность трех когерентно сопряженных слоев: слоя кремния без пор (~ 0.4 nm), пористого слоя кремния (~ 2 μm) и слоя карбида кремния (~ 100 nm). Упругие константы объемного кремния и карбида кремния (как монокристаллического, так и поликристаллического) являются хорошо известными величинами [7]. Однако механические свойства пористого слоя кремния, образующегося при синтезе подложки SiC/Si, в настоящее время изучены недостаточно. В литературе приведены только оценки твердости кремниевой подложки с макропорами, полученные методом наноиндентирования подложек SiC/Si [4]. В настоящей работе упругие константы пористого слоя кремния определяются как функции пористости путем численного расчета методом конечных элементов с использованием программы COMSOL (Cell Periodicity node). Вычисления основывались на линейной

теории упругости, так как рассматриваемая структура SiC/Si содержит только макропоры.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показывают, что реальная структура пористого слоя кремния представляет собой сеть дендритообразных полостей [4,5]. Для упрощенного описания упругих свойств данной структуры в настоящей работе воспользуемся моделью сферических пор [8]. В ней пористая структура создается путем добавления в сплошную среду беспорядочно расположенных сферических пор заданного радиуса, причем положения центров пор не коррелируют. Рассмотрим объем кремния, представляющий собой куб с ребром H , в который добавлено n пор радиуса R (рис. 1). Пористость материала определяется формулой $\varphi = V/H^3$, где V — суммарный объем пор. Данный объем пористого кремния считается ячейкой периодичности, упругие свойства которой определяют макроскопические упругие свойства материала. Алгоритм вычисления матрицы упругих констант в программе COMSOL основан на методе гомогенизации [9]. В нем макроскопические свойства материала находятся путем вычисления усредненных по объему ячейки периодичности свойств материала. В соответствии с данным подходом упругие константы гетерогенного материала определяются законом Гука в виде $\sigma = C\varepsilon$, где C — матрица, составленная из компонент тензора упругости; σ и ε — векторы, составленные из компонент тензора напряжений и тензора деформации, соответственно. Компоненты векторов σ и ε вычисляются путем усреднения по объему ячейки периодичности. Для нахождения матрицы C противоположные грани куба последовательно подвергаются трем растягивающим деформациям и трем деформациям сдвига. Смещение граней куба происходит с учетом граничных условий вида (periodic displacement boundary conditions) [9]: $\mathbf{u}_1(\mathbf{r}_1) = \mathbf{u}_2(\mathbf{r}_2) + \varepsilon_0(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$, где индексы 1 и 2 обозначают противоположные грани куба; \mathbf{u}_i — смещение; \mathbf{r}_i — радиус-вектор точек на противоположных гранях куба; в отсутствие деформации расстояние между точками с радиус-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 равно длине ребра куба H ; ε_0 — заданный тензор деформации. Данная процедура позволяет получить необходимое число уравнений для нахождения компонент тензора упругости. Важно отметить, что используемый в настоящей работе метод и его модификации в последнее время получили широкое распространение как инструмент для определения упругих свойств пористых и композитных материалов [8,9].

В расчетах мы использовали фиксированное значение радиуса элементарной поры $R = 0.25 \mu\text{m}$. Поскольку упругие свойства материалов обладают масштабной инвариантностью, полученные значения упругих констант описывают также свойства пористого кремния с произвольным размером элементарной поры. Для получения достоверного результата моделирования методом конечных элементов нужно минимизировать величину ошибок трех типов [8]: ошибка из-за ограниченного

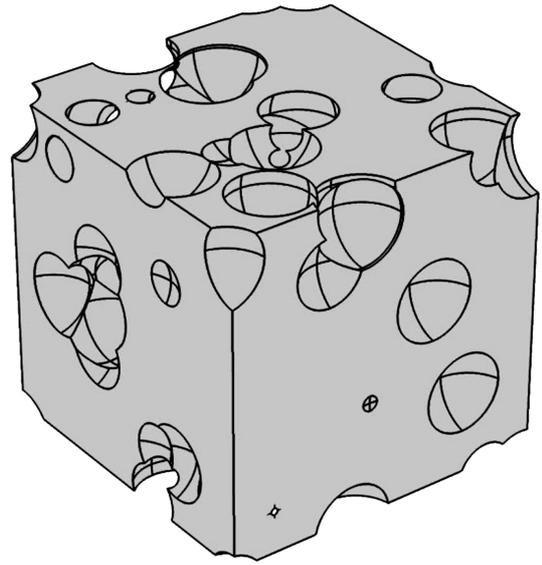


Рис. 1. Модель макропористого кремния. Изображение соответствует пористости $\varphi = 0.3$ и отношению $H/R = 8$.

объема области моделирования, ошибка дискретизации, статистические флуктуации. Для минимизации величины ошибки первого типа проведен расчет при различном отношении $H/R = 4-10$. Обнаружено, что при значении H/R , большем ~ 7 , средние значения упругих констант рассматриваемой системы слабо зависят от ее размера. Отношение стандартного отклонения к среднему значению упругих констант, выраженное в процентах, при этом не превышает 3%. Стандартное отклонение получено на основе десяти независимых расчетов системы при одинаковом отношении H/R . Зависимости упругих констант от пористости рассчитаны с использованием значения $H/R = 9$. Для установления ошибки дискретизации в методе конечных элементов проведена серия расчетов, в которой средний размер элемента разбиения моделируемой системы последовательно уменьшался. Предполагая, что рассчитанный модуль Юнга пористого материала связан с размером элемента разбиения простой зависимостью вида [8]:

$$E = E_0 + a\Delta/H$$

(где E_0 и a — константы, Δ — размер элемента разбиения), можно оценить ошибку дискретизации. В программе COMSOL в качестве элементов разбиения выбирались тетраэдры, размеры которых задаются пятью параметрами: максимальный размер элемента, минимальный размер элемента, максимальная скорость увеличения элемента, коэффициент кривизны и разрешение узких участков. Отношение максимального размера элемента, задаваемого Δ , к минимальному размеру элемента положено равным 5.56. Величины оставшихся трех параметров полагаются равными 1.5, 0.6 и 0.5 соответственно. Данные значения параметров соответствуют стандартной сетке разбиения в программе

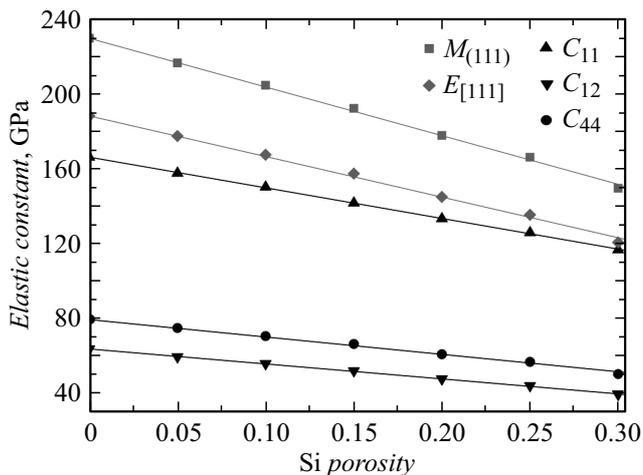


Рис. 2. Зависимость упругих констант пористого кремния от величины пористости. Также показаны зависимости биаксиального модуля упругости и модуля Юнга от пористости кремния.

COMSOL (normal mesh). Поскольку в рассматриваемом случае тензор упругости соответствует ортотропному материалу, для оценок получена зависимость модуля Юнга E_x от отношения Δ/H . Установлено, что при используемом в расчетах упругих констант значении $\Delta/H = 0.09$ ошибка вычислений составляет менее 2%. Также был проведен расчет при более высокой степени разбиения области моделирования. Однако величина погрешности определения упругих констант при этом практически не изменилась. Стандартное отклонение величины упругих констант при моделировании системы 20 раз не превышает 3%. Кроме того, для уменьшения погрешности расчета упругих констант после каждого вычисления проверялось выполнение граничных условий. Решения, для которых компоненты матрицы ϵ_0 отличались более чем на 1% от заданного значения, не учитывались при вычислении средних значений упругих констант. Отметим, что форма элементарной поры и распределение пор по размерам в общем случае зависят от ориентации подложки SiC/Si. Ошибка расчета, связанная с выбором формы элементарной поры, приводит к разбросу значений модулей упругости около 10% [8].

Результаты расчета показывают, что тензор упругости пористого кремния соответствует тензору упругости материала с кубической решеткой. Это, очевидно, связано с тем, что моделировалась пористая среда с беспорядочно расположенными порами. Таким образом, упругие свойства пористого кремния, как и кремния без пор, определяются тремя упругими константами: C_{11} , C_{12} и C_{44} . Зависимости упругих констант от величины пористости среды для $\phi = 0-0.3$ приведены на рис. 2. Видно, что данные зависимости хорошо аппроксимируются линейными функциями: $C_{11} = 166-163\phi$, $C_{12} = 64-79.76\phi$, $C_{44} = 79.6-92.57\phi$ (единицы измерения GPa). Величина пористости в интервале $\phi = 0-0.3$ соответствует пористости слоя кремния при типичных

временах синтеза подложки SiC/Si ($\sim 1-10$ min) [4,5]. Часто упругие свойства тонких пленок удобно характеризовать биаксиальным модулем упругости, величина которого зависит от ориентации подложки. В нашем случае для характеристики упругих свойств подложки SiC/Si необходимо определить биаксиальный модуль упругости пористого кремния. Приведем результаты расчета для случая подложки с ориентацией (111). Биаксиальный модуль упругости определяется по формуле [10]:

$$M_{(111)} = 6(C_{11} + 2C_{12})C_{44}/(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}).$$

Зависимость $M_{(111)}$ от пористости кремния и график аппроксимирующей функции $M_{(111)} = 229.3 - 258.9\phi$ (GPa) показаны на рис. 2. Также на рис. 2 приведены зависимость модуля Юнга в направлении [111] $E_{[111]} = 3(C_{11} + 2C_{12})C_{44}/(C_{11} + 2C_{12} + C_{44})$ [10] и график аппроксимирующей функции $E_{[111]} = 187.9 - 215.96\phi$ (GPa). Рассчитанное значение модуля Юнга $E_{[111]} = 121$ GPa при $\phi = 0.3$ согласуется с экспериментальными оценками величины $E = 110$ GPa, полученными методом наноиндентирования подложки SiC/Si(111) [4].

Таким образом, в настоящей работе методом конечных элементов в рамках модели сферических пор вычислены упругие константы пористого слоя кремния гибридных подложек SiC/Si. Рассчитаны значения модуля Юнга в направлении [111] для пористого слоя кремния, которые хорошо согласуются с полученными ранее экспериментальными значениями. Показано, что присутствие пор в подложке SiC/Si приводит к плавному уменьшению величины модулей упругости с ростом пористости кремния, что в свою очередь является причиной снижения плотности дефектов в толстых слоях GaN, AlN и AlGaIn, выращенных на гибридных подложках SiC/Si.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 20-12-00193.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.J. Chen, O. Häberlen, A. Lidow, C. Tsai, T. Ueda, Y. Uemoto, Y. Wu, IEEE Trans. Electron Dev., **64** (3), 779 (2017). DOI: 10.1109/TED.2017.2657579
- [2] M. Yang, W. Wang, Y. Lin, W. Yang, G. Li, Mater. Lett., **182**, 277 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.07.003
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, J. Phys. D: Appl. Phys., **47** (31), 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [4] А.С. Гращенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Письма в ЖТФ, **40** (24), 53 (2014). [Пер. версия: 10.1134/S1063785014120268]

- [5] С.А. Кукушкин, Ш.Ш. Шарофидинов, ФТТ, **61** (12), 2338 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48549.51ks
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Письма в ЖТФ, **46** (22), 3 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.22.50298.18439
- [7] *Handbook series on semiconductor parameters*, ed. by M. Levinstein, S. Romyantsev, M. Shur (World Scientific, Singapore, 1996).
- [8] A.P. Roberts, E.J. Garboczi, J. Am. Ceram. Soc., **83** (12), 3041 (2000). DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01680.x
- [9] L. Gao, C. Wang, Z. Liu, Z. Zhuang, Chin. J. Aeronaut., **30** (4), 1417 (2017). DOI: 10.1016/j.cja.2017.05.010
- [10] L.B. Freund, S. Suresh, *Thin film materials. stress, defect formation and surface evolution* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).