

Низкотемпературное получение пленок карбида кремния различных политипов

© А.В. Семенов[¶], В.М. Пузиков, Е.П. Голубова, В.Н. Баумер, М.В. Добротворская

Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины,
61001 Харьков, Украина

(Получена 17 сентября 2008 г. Принята к печати 18 сентября 2008 г.)

Изучено влияние температуры на структуру пленок SiC, формируемых в условиях осаждения ионов углерода и кремния с энергией 120 эВ. На основе рентгеноструктурных измерений однозначно установлена тонкая зависимость структуры растущего политипа от температуры подложки. В диапазоне температур 1080–1510 °С впервые получена последовательность пленок с политипами 21R, 51R, 27R, 6H. Определено влияние температуры на изменение отношения атомных концентраций Si/C в осаждаемой пленке. С оптимизированными параметрами осаждения выращена пленка со структурой ромбоэдрического политипа 51R.

PACS: 61.46.Hk, 68.55.Ac, 81.15.Jj

1. Введение

Благодаря различиям в электрофизических свойствах и одинаковому химическому составу политипов карбид кремния является перспективным материалом для создания идеальных гетероструктур, смежные поверхности которых отличаются только структурно. В работах [1,2] были исследованы гетероструктуры 6H-SiC/3C-SiC и 4H-SiC/3C-SiC, изготовленные технологиями гетероэпитаксии кубического политипа на гексагональном карбиде кремния. Однако разработка гетероструктур с использованием иных политипов существенно ограничена технологическими проблемами выращивания пленок политипов карбида кремния. Ранее было показано, что в условиях прямого ионного осаждения при низких температурах возможен рост пленок с кубическим 3C и ромбоэдрическим 21R политипами карбида кремния [3]. Поэтому целью данной работы было более детальное исследование влияния температуры на формирование пленок SiC различных политипов в условиях прямого осаждения ионов углерода и кремния.

2. Методика эксперимента

Исследования процессов роста пленок выполняли на установке ионно-плазменного осаждения, описанной ранее [4]. Соотношение атомных концентраций кремния и углерода в потоке ионов Si/C варьировали в диапазоне 1–1.2. Энергия ионов углерода и кремния составляла 120 эВ. Температуру подложек варьировали в диапазоне 1060–1520 °С. Чтобы более детально изучить особенности температурной зависимости формирования структуры SiC пленок, мы применили градиентный нагрев подложки. Градиент температуры перпендикулярно падению пучка ионов составлял ~ 120 град/см. Максимум нагрева (1510 °С) находился вблизи центра подложки. Осаждение выполняли на подложки из фольги Мо при давлении не более $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Средняя

скорость осаждения составляла 1–2 мкм/мин. Время осаждения 1–5 мин. Структуру пленок характеризовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре „Siemens D500“ (CuK α -излучение, Ni-фильтр, 2 θ – θ -сканирование в интервале $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ со скоростью 0.5 град/мин). Состав пленок изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре XPS-800 Kratos с MgK α -излучением. Спектры калибровали по энергиям связи линий, полученным в эталонных образцах кристалла SiC ($E_{b\text{Cl}s} = 283.4$ эВ, $E_{b\text{Si}2p} = 100.5$ эВ), Si(100) ($E_{b\text{Si}2p} = 99.9$ эВ).

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 вверху показано оптическое изображение поверхности пленки SiC, осажденной на подложку из поликристаллического Мо с градиентным нагревом. Распределение температуры по подложке приблизительно

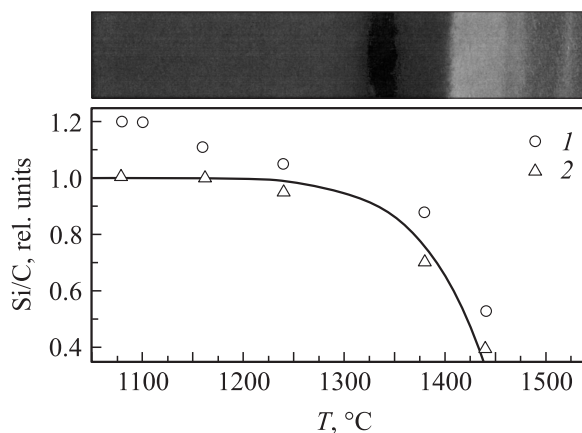


Рис. 1. Изображение поверхности пленки SiC, осажденной на подложку из поликристаллического Мо с градиентным нагревом (вверху); (внизу). Зависимость отношения атомных концентраций Si/C в пленке от температуры подложки при осаждении потока ионов с различным составом: 1 — Si/C = 1.2, 2 — Si/C = 1; сплошная линия — относительное испарение Si, рассчитанное по формуле Кнудсена–Герца.

[¶] E-mail: semenov@isc.kharkov.ua

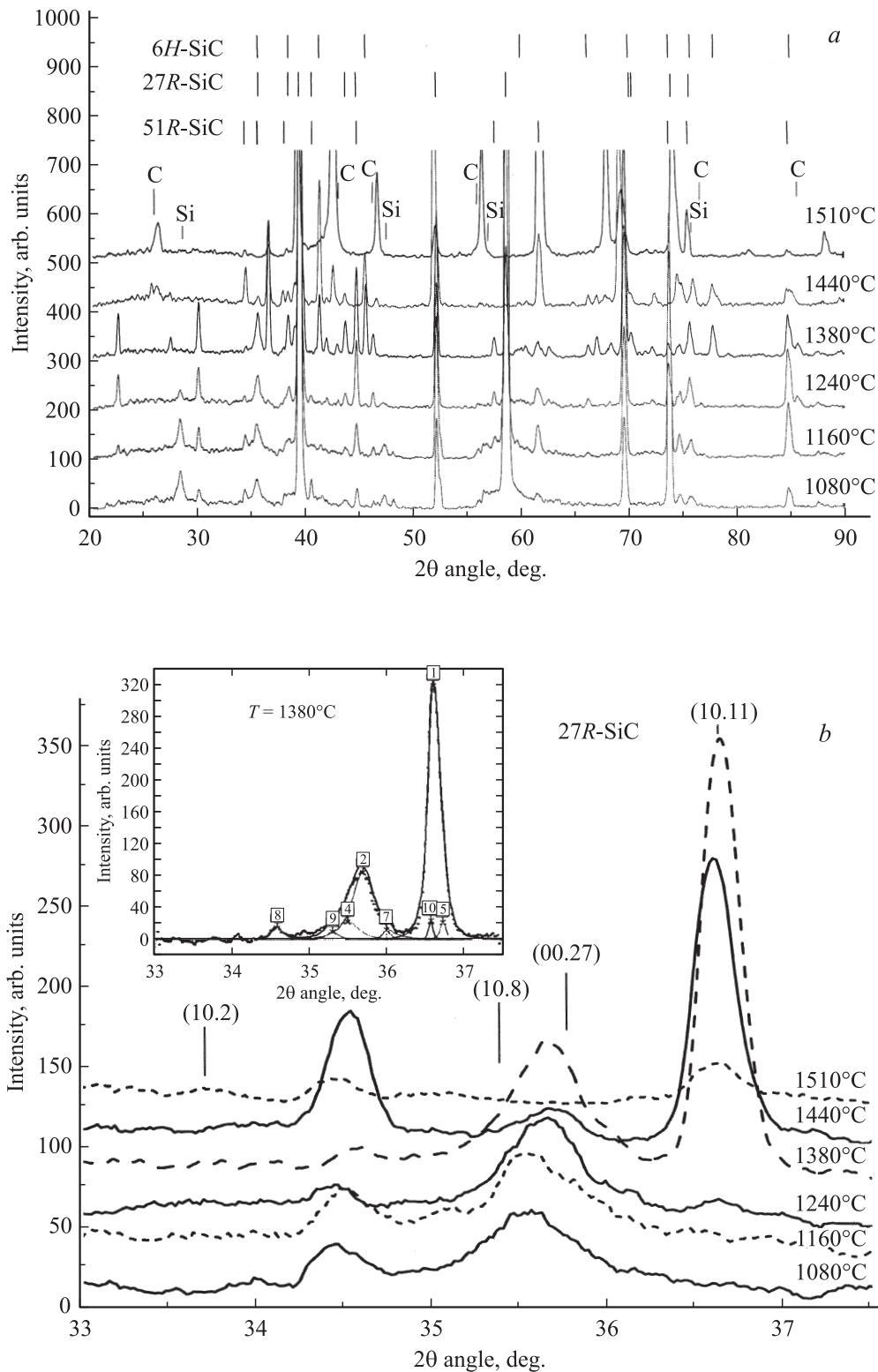


Рис. 2. Рентгеновские дифракционные спектры пленок SiC, осажденных при различных температурах подложки. *a* — обзорные спектры, метками указаны отражения от политипов SiC, фаз Si, C, установленных при анализе; *b* — дифракционные отражения от SiC-пленок в диапазоне углов 2θ 33–37.5°; на вставке пример аппроксимации максимумов дифракционных отражений от пленки, осажденной при температуре 1380°C. В круглых скобках указаны индексы отражающих плоскостей карбида кремния.

Рентгеноструктурные параметры пленок SiC, осажденных при различных температурах

Параметр	$T, ^\circ\text{C}$							
	900 [3]	1010 [3]	1080	1160	1240	1380	1440	1510
Политип основной (дополнительный)	3C	21R	21R (51R)	51R (21R)	27R (51R)	27R (21R)	27R (6H)	6H (27R)
Степень гексагональности основного поли типа, %	0	25	25	35	44	44	44	33
Размер кристалла d , нм	5	10	34	44	45	41	46	120
Si/C в пленке			1.0	1.0	0.95	0.9	0.5	
Фаза кремния			+	+				
Фаза углерода								+

соответствует значениям T на оси абсцисс. Видны области пленки с различным отражением света, что может быть обусловлено отличиями в структуре или фазовом составе поверхности пленки. Хорошо различимые границы областей свидетельствуют о пороговом влиянии температуры на процессы формирования карбида кремния. Измеренные значения температур в центрах выделенных областей составляли, начиная с большей, $^\circ\text{C}$: центральная область 1 — 1510, область 2 — 1440, область 3 — 1380, область 4 — 1240, область 5 — 1160, область 6 — 1080. Соответственно в привязке к данным областям были выполнены измерения состава и структуры пленок. Измерения выполнялись в центральной части каждой области. На этом же рисунке представлены зависимости отношения атомных концентраций Si/C в осажденной пленке от температуры подложки. Показаны два случая. Первый — осаждение пленки из потока ионов с исходным соотношением ионов Si и C, близким к единице. И второй — осаждение пленки с использованием катода с избытком кремния, который обеспечивал соотношение Si/C в потоке ионов, равное 1.2. Как видно, ход обеих кривых подобен — наблюдается уменьшение количества кремния в пленке с повышением температуры роста. Такая зависимость отражает известные данные о том, что, начиная с температуры примерно 1200°C , в вакууме начинается заметное испарение кремния, температура плавления (1423°C) которого в несколько раз меньше температуры сублимации углерода. Кривая равновесного испарения кремния для сравнения также представлена на рисунке. Видно, что в условиях ионного осаждения кривые ухода кремния из пленок близки по температуре к его равновесному испарению, рассчитанному по формуле Кнудсена–Гертца. Из приведенных зависимостей следует, что для исходного отношения ионов в потоке 1.2 близкий к стехиометрическому состав (Si/C = 0.9–1.1) в пленке обеспечивается при температуре подложки в диапазоне ~ 1250 – 1350°C . Соответственно для меньшего содержания кремния в исходном потоке ионов (Si/C = 1) такой же состав в конденсате (Si/C = 0.9–1.1) устанавливается при меньшей температуре. Рентгеноструктурные измерения выполнялись на пленках, осажденных из потока ионов с превышением

содержания кремния в 1.2 раза. Измеренные дифракционные спектры от пленок SiC в выбранных шести областях, осажденных на градиентную подложку из фольги Mo, представлены на рис. 2. Видно, что обзорные спектры имеют сложный вид, который обусловлен двумя факторами. Во-первых, пленки имеют небольшие толщины (1–5 мкм) и поэтому интенсивность отражения от них значительно меньше, чем от подложки. Во-вторых, при температурах осаждения пленок более 1000°C молибден активно взаимодействует с углеродом и кремнием, образуя карбиды и силициды молибдена, рентгеновские отражения от которых частично перекрывают спектр от пленки. Так как в данном случае образование соединений молибдена на подложке нас мало интересует, все установленные фазы молибдена мы оставляем без анализа. Кроме сигнала от подложки, в спектрах от пленок 4–6 областей при углах 2θ 28.46, 47.4, 56.6, 69.58, 75.88° наблюдаются отражения от кристаллического кремния, которые исчезают в областях 1–3 с более высокими температурами. А в дифракционном спектре от области 1 ($\sim 1510^\circ\text{C}$) установлены отражения от углеродных фаз ($26.46, 42.48, 46.22, 54.4, 56.4, 75.54, 80.54^\circ$). Области углов отражений от фаз карбида кремния указаны метками. Наиболее информативная для SiC часть отражений и их эволюция в диапазоне углов 2θ 33 – 37.5° показаны на рис. 2, *b*. Обработку и анализ спектров рентгеновских отражений от фаз карбида кремния выполняли с помощью программы „New Profile 2“ [5]. Пример аппроксимации дифракционных максимумов показан на вставке рис. 2, *b*. Рассчитанные параметры и идентификация максимумов отражения, относящихся к карбиду кремния, кремнию и углероду, представлены в таблице. Размеры кристаллов оценивались по известной формуле Шеррера. Из приведенных данных видны следующие тенденции: при температуре подложки $\sim 1080^\circ\text{C}$ карбид кремния кристаллизуется в ромбоэдрической модификации 21R с присутствием поли типа 51R. При повышении температуры до $\sim 1160^\circ\text{C}$ поли типы меняются местами и преимущественным становится поли тип 51R. При дальнейшем увеличении температуры до $\sim 1240^\circ\text{C}$ появляется сопутствующая гексагональная фаза 51R при доминирующем поли типе

пе $27R$. Наиболее интенсивные максимумы отражения от карбида кремния отмечаются при температуре подложки $\sim 1380^\circ\text{C}$, при которой преимущественно кристаллизуется политип $27R$ с сопутствующим политипом $21R$. При увеличении температуры до $\sim 1440^\circ\text{C}$ наблюдается существенное уменьшение интенсивности рентгеновского отражения от карбида кремния, при этом наблюдается ромбоэдрический политип $27R$ со слабыми отражениями $6H$. При температуре $\sim 1510^\circ\text{C}$ наблюдаются очень слабые отражения от гексагонального политипа $6H$ со следами $27R$. Здесь необходимо иметь в виду, что приведенные интенсивности максимумов дифракционных отражений свидетельствуют только о сравнительной скорости роста политипов в данных условиях осаждения, которые характеризуются энергией осаждаемых ионов, составом и плотностью потока ионов и температурой подложки. Энергия, состав, плотность потока ионов для измеряемых пленок были одинаковы, так как осаждение выполнялось одновременно и на одну подложку. Отличалась только температура областей. Влияние температуры на процессы, протекающие на подложке, проявляется в двух факторах: первый — изменение соотношения Si/C на подложке за счет испарения кремния. Второй — собственно активация процессов синтеза, зарождения и роста кристаллов карбида кремния. В таблице представлена установленная последовательность политипов карбида кремния, образовавшихся в пленке в зависимости от температуры подложки. Для полноты картины там же представлены данные, полученные нами ранее при более низких температурах [3]. Также представлены измеренные в пленках величины соотношений Si/C , оцененный размер кристаллов d и степень гексагональности политипов D . В колонках идентификации политипов указаны основная по интенсивности и сопутствующие модификации карбида кремния. Одна из причин роста сопутствующих политипов, мы полагаем, заключается в том, что исследуемые области пленок имеют градиент температуры и соответственно несколько оптимальных температур для роста различных политипов. Поэтому во многих случаях сопутствующие политипы и основные политипы в смежных областях совпадают. В связи с этим мы будем говорить об основных политипах, растущих в центре области измерения. Как видно из таблицы, с ростом температуры подложки в диапазоне $900\text{--}1520^\circ\text{C}$ формируется последовательность политипов, состоящая из кубического $3C$, ромбоэдрических $21R$, $51R$, $27R$ и гексагонального $6H$. Если посмотреть на степени гексагональности этого ряда политипов (см. таблицу), то видно, что с повышением температуры степень гексагональности растет, что находится в согласии с установленными данными о том, что политипы с более высокой степенью гексагональности растут при более высоких температурах [6,7]. Соответственно при понижении температуры роста степень гексагональности политипа понижается в пределе от 0 для кубического политипа. Хорошо также известно, что монотонная зависимость степени гексагональности политипа от темпе-

ратуры может быть нарушена введением в процесс кристаллизации примесных или собственных дефектов типа вакансий углерода или кремния [6,7]. Это обычно достигается обеспечением избытка углерода или кремния при синтезе. Причем увеличение избытка кремния, что эквивалентно повышению избытка вакансий углерода, ведет к понижению степени гексагональности политипа и наоборот. Данная серия образцов была получена с большой вариацией отношения Si/C , как видно на рис. 2, от исходного значения 1.2, заданного составом потока ионов, до величины 0.5, уменьшение которой обусловлено испарением кремния. Рассмотрим влияние этого параметра. В диапазоне температур $\sim 900\text{--}1300^\circ\text{C}$ пленки кристаллизовались в условиях избытка кремния соответственно от 20 до 0%. Кроме того, концентрация вакансий углерода еще увеличивалась за счет выбитых из решетки атомов углерода осаждаемых ионами. При бомбардировке ионами выбитых атомов углерода всегда больше, чем кремния, так как средняя пороговая энергия дефектообразования углеродной подрешетки в карбиде кремния меньше \sim в 1.5 раза, чем кремниевой [8]. В этих условиях кристаллизовались фазы SiC с высокой концентрацией вакансий углерода (кубическая $3C$) и относительно низкой степенью гексагональности (ромбоэдрические $21R$, $51R$), а избыток кремния кристаллизовался в виде нанокристаллической фазы, что видно на рентгеновском спектре рис. 2 и в таблице. При температурах более 1300°C в пленке возникает избыток углерода, который начинает компенсировать радиационные вакансии углерода на фронте кристаллизации. Это ослабляет до определенной температуры действие избытка углерода, но тенденция уменьшения концентрации V_c сохраняется и происходит стимулирование зарождения и роста политипов, имеющих все большие степени гексагональности [7]. В нашем случае до $\sim 1440^\circ\text{C}$ продолжает расти ромбоэдрический политип, но уже с более высокой степенью гексагональности ($27R$ ($D = 0.44$)). Косвенно о компенсирующем влиянии радиационных дефектов на избыток углерода в зоне роста кристаллов карбида кремния говорит практически отсутствующая зависимость размера кристаллов от температуры в области температур избытка углерода ($1240\text{--}1440^\circ\text{C}$). Практически неизменный размер кристаллов ~ 45 нм (см. таблицу) в широком интервале температуры, в котором обычно происходит не только рост, но и рекристаллизация карбида кремния [6], может свидетельствовать о недиффузионном механизме, контролирующем рост кристаллов. Контролирующим процессом роста может быть радиационное дефектообразование, которое слабо зависит от температуры. Ситуация изменяется в области I , где температура ($\sim 1510^\circ\text{C}$) значительно превышает температуру плавления кремния. Большой избыток углерода ($\text{Si}/\text{C} < 0.5$) существенно превышает компенсационный ресурс радиационных вакансий углерода. Преимущественно растет гексагональный политип $6H$ с размером кристалла 130 нм и избыток углерода в форме графита и, возможно, алмаза (рис. 2, таблица).

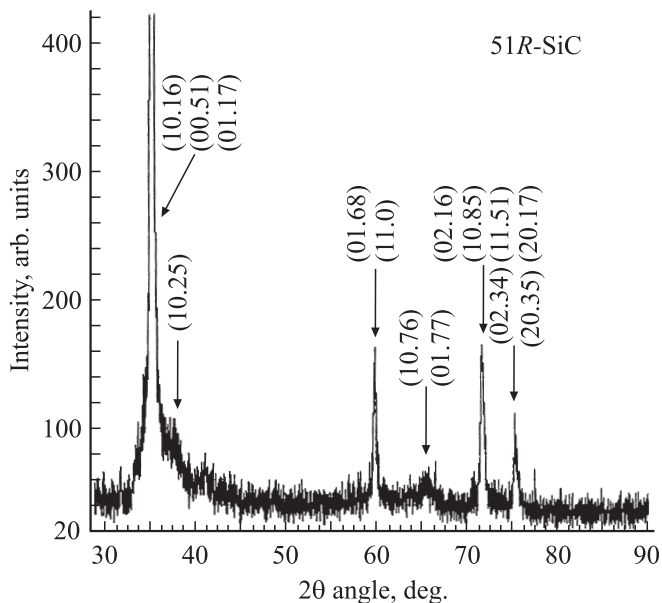


Рис. 3. Рентгеновский дифракционный спектр от SiC-пленки, осажденной на подложку из лейкосапфира в течение 11 мин при температуре 1260°C. В круглых скобках указаны индексы отражающих плоскостей карбида кремния.

Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях прямого ионного осаждения потока ионов с энергией 120 эВ основными факторами, определяющими зарождение и рост поли типа карбида кремния в пленке, являются температура подложки и состав ионного потока. Например, из установленных условий оптимизации пленки по составу ($\text{Si/C} = 1$) для использованного нами состава потока ионов с превышением содержания кремния ($\text{Si/C} = 1.2$) при температуре процесса $\sim 1200^\circ\text{C}$ должна расти пленка с ромбоэдрическим поли типом карбида кремния 51R. На рис. 3 представлен рентгеновский спектр от SiC-пленки, осажденной в указанных условиях на подложку из лейкосапфира в течение 11 мин. Толщина пленки составила ~ 16 мкм. Из спектра следует, что пленка содержит только карбид кремния ромбоэдрического поли типа 51R (как и ожидалось), средний размер кристаллов составил ~ 50 нм. Для осаждения пленок с иными поли типами необходимо коррелированно изменять температуру подложки и состав потока ионов.

4. Заключение

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что в условиях прямого осаждения ионов углерода и кремния с энергией 120 эВ на подложках при температурах менее 1510°C формируются нанокристаллические пленки карбида кремния, поли тип которых зависит от температуры.

На основе рентгеноструктурных измерений однозначно установлена зависимость структуры растущего поли типа от температуры подложки. В диапазоне темпера-

тур $1080\text{--}1510^\circ\text{C}$ впервые получена последовательность пленок с поли типами 21R, 51R, 27R, 6H. Определено влияние температуры на изменение отношения атомных концентраций Si/C в осаждаемой пленке из потока ионов с заданным составом. С учетом определенных зависимостей были оптимизированы условия и выращена на подложке нанокристаллическая пленка карбида кремния со структурой ромбоэдрического поли типа 51R. Установленные закономерности и предложенная качественная модель формирования позволяют получать на подложках при температурах в диапазоне $1080\text{--}1510^\circ\text{C}$ нанокристаллические пленки карбида кремния ромбоэдрических поли типов 21R, 51R, 27R и гексагонального поли типа 6H.

Список литературы

- [1] А.А. Лебедев, Г.Н. Мосина, И.П. Никитина, Н.С. Савкина, Л.М. Сорокин, А.С. Трегубова. Письма ЖТФ, **27** (24), 57 (2001).
- [2] А.А. Лебедев, А.М. Стрельчук, Д.В. Давыдов, Н.С. Савкина, А.Н. Кузнецов, Л.М. Сорокин. Письма ЖТФ, **28** (23), 89 (2002).
- [3] A.V. Semenov, V.M. Puzikov, M.V. Dobrotvorskaya, A.G. Fedorov, A.V. Lopin. Thin Sol. Films, **516**, 2899 (2008).
- [4] A.V. Semenov, A.V. Lopin, V.M. Puzikov. Surface, X-Ray, Synchrotron, Neutron Research, **9**, 99 (2004).
- [5] M.V. Reshetniak // <http://REMAX.UCOZ.ru/NEWS/2006-06-6>.
- [6] Silicon carbide, eds H.K. Henisch, R. Roy (Pergamon Press, 1969) p. 371.
- [7] Ю.В. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. Sol. St. Phys., **24** (5), 1377 (1982).
- [8] R. Devanathan, W.J. Weber. J. Nucl. Mater., **287** (A-3), 258 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

Low-temperature fabrication of silicon carbide films of different polytypes

A.V. Semenov, V.M. Puzikov, E.P. Golubova, V.N. Baumer, M.V. Dobrotvorskaya

Institute for Single Crystals
of National Academy of Sciences of Ukraine,
61001 Kharkov, Ukraine

Abstract Investigated is the influence of temperature on the structure of SiC films formed by the deposition of carbon and silicon ions with an energy of 120 eV. On the base of X-ray structure analysis the dependence of the structure of the growing polytype on the substrate temperature is unambiguously established. In the temperature interval $1080\text{--}1510^\circ\text{C}$ the succession of the films with the polytypes 21R, 51R, 27R, 6H is obtained for the first time. The influence of temperature on the change of the atomic concentrations ratio Si/C in the deposited film is determined. Under the conditions of optimized deposition parameters grown is the film with the structure of the rhombohedral polytype 51R.