

Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
199178 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ksa@phase.ipme.ru

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2007 г.)

Предложен теоретически и реализован экспериментально новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния SiC на кремнии Si. Рост пленки SiC различных политипов на Si(111) осуществляется за счет химической реакции (при $T = 1100\text{--}1400^\circ\text{C}$) монокристаллического кремния с газообразным оксидом углерода CO ($p = 10\text{--}300\text{ Pa}$). Часть атомов кремния превращается в газообразный оксид кремния SiO и покидает систему, что приводит к образованию вакансий и пор в кремнии на границе между кремнием и карбидом кремния. Эти поры обеспечивают существенную релаксацию упругих напряжений, вызванную несоответствием решеток Si и SiC. Рентгеноструктурные, электронографические и электронно-микроскопические исследования, а также люминесцентный анализ показали, что слои карбида кремния являются эпитаксиальными, однородными по толщине и могут содержать в зависимости от условий роста различные политипы, а также их смесь. Характерный размер пор — $1\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$ при толщине пленки $\sim 20\text{--}100\text{ nm}$. Термодинамическая теория зародышеобразования обобщена на случай с химической реакцией. Построены кинетическая и термодинамическая теории данного механизма роста, вычислены зависимости от времени числа зародышей новой фазы, плотностей химических компонентов, толщины пленки. Предложена модель релаксации упругих напряжений в пленке за счет вакансий и пор в подложке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-03-32467, 07-08-00542), ХК „Созвездие Водолея“ (проект „Кристалл“), Санкт-Петербург, Санкт-Петербургского научного центра РАН, проекта НФМ-1/03, Фонда поддержки науки и образования, Санкт-Петербург.

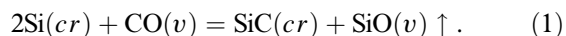
PACS: 61.46.-w, 68.18.Jk, 81.15.-z, 81.15.Aa

1. Введение

Уникальные физико-химические свойства карбида кремния делают его чрезвычайно перспективным для применения в опто- и микро-электронике [1,2]. Но до сих пор он не получил широкого технологического распространения из-за проблем в получении бездефектных слоев достаточно большой площади по приемлемой цене. Одним из наиболее перспективных методов получения карбида кремния считается его эпитаксия на подложках кремния [3], для которых полностью развита технология производства. Однако слои карбида кремния, растущие непосредственно на кремнии, содержат большое количество дефектов из-за существенного различия в кристаллических решетках и коэффициентах теплового расширения [4]. Поэтому в настоящее время ведутся интенсивные поиски буферного слоя, который существенно уменьшил бы дефектность карбида кремния [5,6]. Недавно было обнаружено, что наличие пористого слоя на поверхности кремния или слоя со специальной маской не только не препятствует, но и, наоборот, способствует улучшению качества растущего карбида кремния [7,8]. Наносить такие слои или маски и сложно, и дорого. Целью настоящей работы является разработка принципиально нового дешевого метода эпитаксии карбида кремния на кремнии, в котором пористый промежуточный слой между карбидом кремния и кремнием образовывался и поддерживался бы непосредственно в процессе ро-

ста. Наличие пористой прослойки приводит к существенной релаксации упругих напряжений между кремнием и карбидом кремния и, как следствие, к гораздо меньшей дефектности слоев карбида кремния. На основе теории, представленной далее, был разработан и запатентован метод твердофазной эпитаксии карбида кремния [9].

Известно, что карбид кремния можно получать не только за счет реакций в газовой фазе, но и за счет реакции между кристаллическим кремнием и газом, содержащим углерод, например C_2H_4 , CH_4 , CCl_4 [10–12]. Во всех этих реакциях объем образовавшегося карбида кремния на 3.4% больше, чем объем прореагировавшего кремния, поэтому вакансии и поры в процессе роста почти не образуются и релаксации упругих напряжений не происходит. В настоящей работе предлагается получать карбид кремния за счет реакции между кристаллическим кремнием и газообразной окисью углерода



В этой реакции одна молекула SiC образуется вместо двух атомов Si, так как один атом Si удаляется из системы вместе с газом SiO. Это должно приводить к появлению большого числа вакансий и пор в кремнии рядом с границей раздела кремний–карбид кремния. Общий объем пустот должен быть примерно равен объему выросшей пленки. Таким образом, приповерхностный слой кремния будет пористым за счет того, что газообразный SiO покидает систему. Схематически

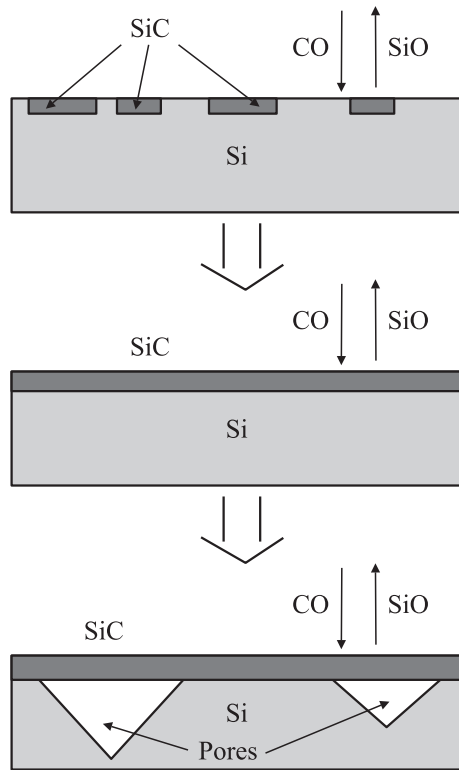


Рис. 1. Схематическое изображение процесса формирования пленки карбида кремния за счет реакции между кристаллическим кремнием и газообразным оксидом углерода.

процесс образования пленки и пустот показан на рис. 1. Реакция (1) хороша еще тем, что молекулы CO и SiO (в отличие от C₂H₄, CH₄, CCl₄ и др.) исключительно хорошо диффундируют через кристаллический SiC [13,14], что позволяет вести реакцию только в твердой фазе и получать достаточно толстые эпитаксиальные слои SiC (20–100 nm). Слой с порами и пустотами, лежащий между SiC и Si, должен уменьшать возникающие упругие напряжения и тем самым улучшать качество растущих слоев SiC.

2. Кинетическая модель макроскопического роста SiC

С помощью термодинамических данных справочника [15] можно рассчитать температурную зависимость равновесной константы химической реакции (1) (рис. 2), которая равна отношению равновесных плотностей окиси кремния и окиси углерода:

$$K^{eq} = \frac{[SiO]^{eq}}{[CO]^{eq}}. \quad (2)$$

Если плотность окиси углерода [CO] превысит данную равновесную плотность $[CO]^{eq} = [SiO]^{eq}/K^{eq}$, зависящую от плотности SiO, то в системе будет образовываться карбид кремния.

Опишем процесс макроскопического роста пленки SiC. Из вида химической реакции (1) следует, что в системе имеется шесть различных потоков, которые в равновесии должны быть равны между собой (рис. 3).

1) Поток молекул CO из газовой фазы с плотностью n_{CO} на поверхность растущей пленки, где плотность адсорбированных молекул CO равна n_{1a} (здесь и далее индекс „1“ будет относиться к CO, а „2“ — к SiO), $j_1 = \alpha_1(n_{CO} - n_{1a})$. Здесь α_1 — коэффициент пропорциональности.

2) Диффузионный поток молекул CO через растущий слой SiC $j_2 = D_1(n_{1a} - n_{1r})/L$, где D_1 — коэффициент диффузии CO в объеме SiC, n_{1r} — плотность молекул CO в зоне химической реакции (рис. 1), L — толщина пленки SiC.

3) Поток молекул SiC, образовавшихся в результате химической реакции $j_3 = k_1 n_{1r} - k_2 n_{2r}$, где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной химической реакции ($K = k_1/k_2$ — константа химической реакции),

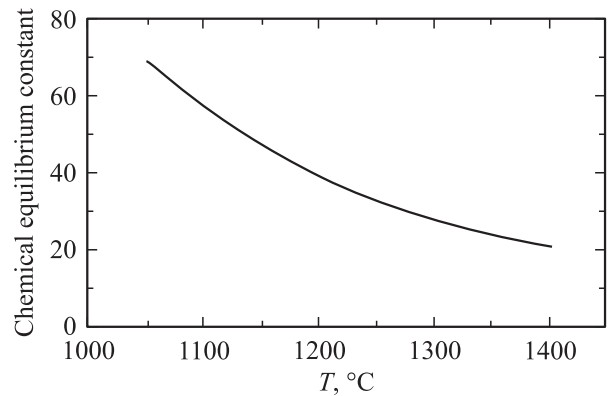


Рис. 2. Температурная зависимость равновесной константы химической реакции (1) K^{eq} .

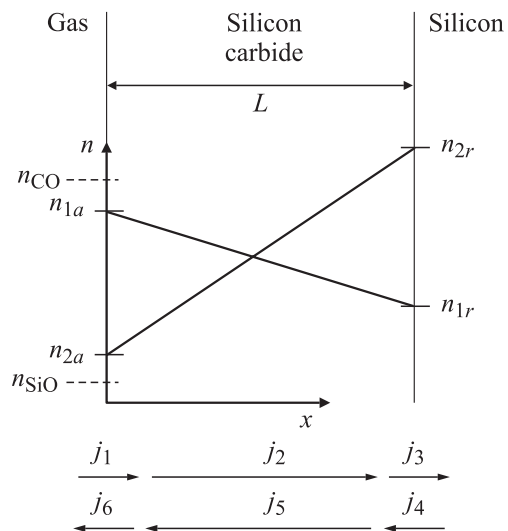


Рис. 3. Схематическое изображение пространственного распределения плотностей оксида углерода (n_1) и оксида кремния (n_2) и их потоков через пленку SiC.

n_{2r} — плотность молекул продукта реакции SiO в зоне реакции.

4) Поток молекул SiO, образовавшихся в результате химической реакции $j_4 = k_1 n_{1r} - k_2 n_{2r}$.

5) Диффузионный поток молекул SiO от зоны реакции через растущий слой SiC $j_5 = D_2(n_{2r} - n_{2a})/L$, где D_2 — коэффициент диффузии SiO в SiC, n_{2a} — плотность молекул SiO, адсорбированных на поверхности SiC.

6) Поток молекул SiO с поверхности пленки в газовую фазу $j_6 = \alpha_2(n_{2a} - n_{SiO})$. Здесь n_{SiO} — плотность молекул SiO в газовой фазе, α_2 — коэффициент пропорциональности.

Так как в равновесии эти потоки равны друг другу, можно исключить четыре неизвестные переменные n_{1a} , n_{1r} , n_{2a} , n_{2r} [16]. Найденный таким образом равновесный поток молекул SiC в пленку равен

$$j = \frac{k_1 n_{CO} - k_2 n_{SiO}}{1 + \frac{k_1}{\alpha_1} + \frac{k_2}{\alpha_2} + \left(\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}\right)L} = \frac{dL}{dt} N_0, \quad (3)$$

где N_0 — число молекул SiC в единице объема пленки. Решая дифференциальное уравнение роста пленки (3) с начальным условием $L(0) = 0$, найдем закон роста эпитаксиальной пленки SiC за счет химической реакции (1)

$$L(t) = \sqrt{\frac{L_0^2}{4} + D_{\text{eff}} t} - \frac{L_0}{2}, \quad (4)$$

где использованы обозначения

$$D_{\text{eff}} = \frac{2}{N_0} \frac{k_1 n_{CO} - k_2 n_{SiO}}{k_1/D_1 + k_2/D_2}, \quad (5)$$

$$L_0 = 2 \frac{1 + \frac{k_1}{\alpha_1} + \frac{k_2}{\alpha_2}}{\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}}. \quad (6)$$

Здесь D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии, L_0 — характерная толщина пленки, при которой происходит смена механизмов роста. Из (4) следует, что при малых толщинах пленки $L < L_0$ она растет линейно

$$L(t) = \frac{D_{\text{eff}}}{L_0} t, \quad (7)$$

а при больших толщинах $L > L_0$ она растет как корень квадратный от времени

$$L(t) = \sqrt{D_{\text{eff}} t}. \quad (8)$$

Выражение (4) описывает лишь макроскопический рост пленки SiC и не затрагивает процесс образования зародышей SiC из двумерного газа молекул CO и атомов Si. Необходимо подчеркнуть, что классическая теория образования зародышей из собственного пара не может быть применена к данному случаю, где плотность насыщенного пара SiC практически равна нулю, а образование новой твердой фазы происходит только за счет химической реакции с участием газа. Поэтому для описания процесса образования зародышей SiC необходимо обобщить термодинамическую теорию зародышеобразования на случай с химической реакцией, что и будет сделано далее.

3. Термодинамика и кинетика образования зародышей SiC

Минимальная работа образования зародыша новой фазы [17] в данном случае равна

$$R_{\text{min}} = \sigma S - \Delta\Phi, \quad (9)$$

где σ — коэффициент поверхностного натяжения новой фазы, S — площадь межфазной границы, $\Delta\Phi$ — разность термодинамических потенциалов Гиббса в старой и новой фазах при давлении, равном давлению в старой фазе, и плоской границе раздела. При выводе (9) было использовано линейное приближение по разности давлений в старой и новой фазах. Если новая фаза образуется в результате химической реакции, то выполняется соотношение

$$\Delta\Phi = N \sum_i v_i \mu_i, \quad (10)$$

где N — число молекул в зародыше новой фазы, v_i — стехиометрические коэффициенты, нормированные так, что v новой фазы равно -1 , i нумерует компоненты, участвующие в реакции, μ_i — химические потенциалы компонент. Как известно, величина

$$\xi = \sum_i v_i \mu_i = k_B T \ln \frac{K}{K^{\text{eq}}}. \quad (11)$$

носит название сродства химической реакции [18]. Здесь k_B — постоянная Больцмана, T — температура, K — константа химической реакции, K^{eq} — ее равновесное значение. В состояниях, близких к равновесию

$$K = \prod_i n_i^{v_i}, \quad (12)$$

где n_i — плотности компонент, участвующих в реакции [19]. Если в реакции участвуют и газообразные, и твердые (или жидкие) компоненты, то в произведение (12) входят множители, как известно, только по газообразным компонентам (плотности твердых и жидких компонент принимаются за единицу). Таким образом, из (9)–(12) находим

$$R_{\text{min}} = \sigma S - k_B T N \ln \frac{\prod_i n_i^{v_i}}{K^{\text{eq}}}. \quad (13)$$

Естественно, что при обычном однокомпонентном зарождении капли жидкости из пара, которое можно представлять как реакцию между паром и жидкостью, выражение (13) переходит в соответствующее выражение классической теории зародышеобразования [20], причем плотность атомов в паре соответствует константе реакции K .

Для химической реакции (1) выражение (13) переходит в следующее соотношение:

$$R_{\text{min}}(N) = \sigma S(N) - k_B T N \ln \frac{n_{1r} n_{2r}^{\text{eq}}}{n_{1r}^{\text{eq}} n_{2r}}, \quad (14)$$

поскольку умножение в (13) производится только по газообразным компонентам CO (индекс „1“) и SiO

(индекс „2“). Считая, что зародыши имеют форму диска высотой h , из (14) получим

$$\frac{R_{\min}(N)}{k_B T} = 2\sqrt{aN} - N \ln \frac{n_{1r}n_{2r}^{\text{eq}}}{n_{1r}^{\text{eq}}n_{2r}}, \quad (15)$$

где $a = (\sigma/k_B T)^2 \pi \omega h$, ω — объем, занимаемый одной молекулой SiC в зародыше. Если в системе создано эффективное пересыщение, т.е. $K > K^{\text{eq}}$, то логарифм в правой части (15) больше нуля и энергия (15) имеет максимум в точке

$$N_c = \frac{a}{\ln^2 \frac{n_{1r}n_{2r}}{n_{1r}^{\text{eq}}n_{2r}^{\text{eq}}}}, \quad (16)$$

который равен

$$H(n_{1r}, n_{2r}) = \frac{R_{\min}(N_c)}{k_B T} = \frac{a}{\ln \frac{n_{1r}n_{2r}}{n_{1r}^{\text{eq}}n_{2r}^{\text{eq}}}}. \quad (17)$$

Именно этот потенциальный барьер высотой H необходимо преодолеть зародышу за счет гетерофазных флуктуаций, чтобы затем расти регулярно. Решая флуктуационное уравнение Зельдовича с соответствующими граничными условиями [20], можно найти равновесный поток зародышей новой фазы в данном случае

$$I(n_{1r}, n_{2r}) = I_0 \left(\frac{n_{1r}h}{n_0} \right)^2 \exp[-H(n_{1r}, n_{2r})], \quad (18)$$

где предэкспоненциальный множитель $I_0 \sim D_{1r}n_0^2$ уже включает неравновесный фактор Зельдовича, n_0 — поверхностная концентрация узлов решетки кремния в плоскости зарождения, D_{1r} — коэффициент диффузии молекул CO в плоскости зарождения.

Далее, зная скорость образования зародышей новой фазы в результате химической реакции, можно описать кинетику этого процесса в слое зарождения. Пусть $g(N, t)$ — функция распределения зародышей по числу молекул в них N . Ее эволюция описывается уравнением неразрывности в пространстве размеров

$$\begin{cases} \frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial N}(vg) = 0 \\ g(0, t) = \frac{I(t)}{v|_{N=0}}, \quad g(N, 0) = 0, \end{cases} \quad (19)$$

где $v = dN/dt$ — скорость роста отдельного зародыша, граничное условие для простоты поставлено в точке $N = 0$, а не в критической области [20]. Согласно (18), зависимость от времени скорости зародышеобразования $I(t)$ определяется кинетикой эволюции плотностей CO и SiO, участвующих в реакции

$$\begin{cases} \frac{dn_{1r}}{dt} = \frac{J}{h} - \int_0^\infty vg(N, t)dN \\ \frac{dn_{2r}}{dt} = \int_0^\infty vg(N, t)dN - \frac{n_{2r}}{\tau}. \end{cases} \quad (20)$$

Здесь J — поток молекул CO в зону реакции, h — толщина слоя реакции и соответственно зарождения,

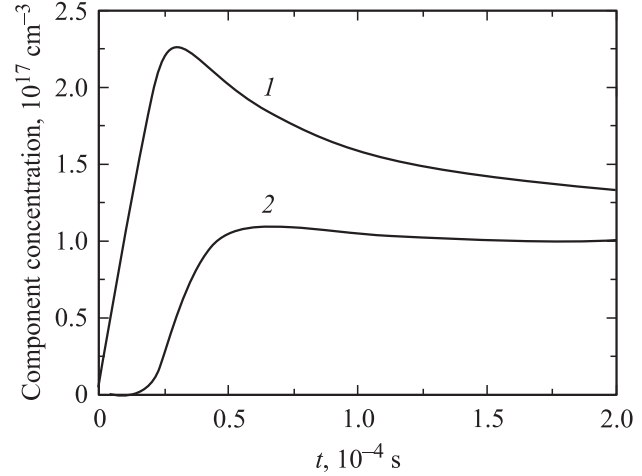


Рис. 4. Зависимости от времени плотностей оксидов углерода и кремния в зоне реакции при $T = 1300^\circ\text{C}$. 1 — n_{1r} , 2 — n_{2r}/K^{eq} . Значения констант приведены в тексте.

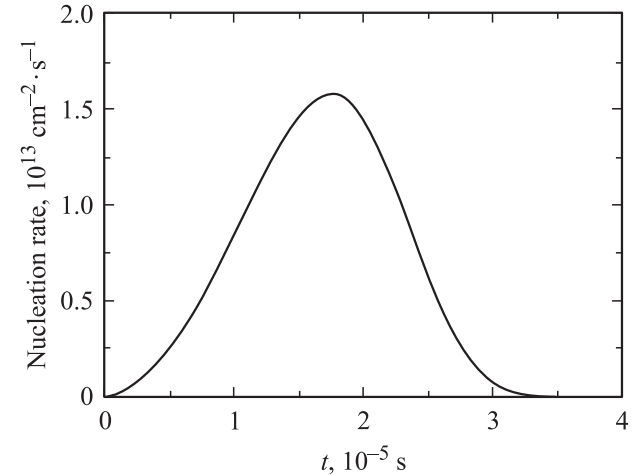


Рис. 5. Зависимость от времени скорости образования зародышей SiC при $T = 1300^\circ\text{C}$. Значения констант приведены в тексте.

τ — характерное время жизни молекул SiO в зоне реакции, интегрирование в (20) для простоты ведется от 0, а не от критической области размеров [20]. На этапе образования двумерных зародышей новой фазы SiC потоки J/h и n_{2r}/τ , разумеется, не равны друг другу. Однако в дальнейшем, по мере образования достаточного количества SiO, устанавливается состояние равновесия между этими потоками (j_1 и j_4 , согласно макроскопической модели роста слоя SiC, рассмотренной выше), поэтому при больших временах $n_{2r} \rightarrow J\tau/h$.

Скорость роста отдельного зародыша определяется положением равновесия между потоком молекул SiC, встраивающихся в зародыш, и обратным потоком стравливания SiC паром SiO, который отводится от зародышей. Поскольку эти потоки пропорциональны длине границы диска зародыша, т.е. \sqrt{N} , выполняется соотно-

шение

$$v = \beta h \left(n_{1r} - \frac{n_{2r}}{K^{\text{eq}}} \right) \sqrt{N}, \quad (21)$$

где β — коэффициент пропорциональности, вычисляемый в микроскопических моделях роста зародышей [20]. Система (18)–(21) является замкнутой системой уравнений, описывающей кинетику зародышеобразования и эволюцию всех основных характеристик этого процесса. Уравнение (19) может быть решено аналитически с учетом параметризации (21). Подставляя это решение в (20), получим систему лишь двух интегро-дифференциальных уравнений. Решая эту систему численно, можно получить зависимости от времени всех характеристик процесса роста пленки карбида кремния. В частности, при следующих значениях констант: $h = 10^{-7}$ см, $\tau = 10^{-5}$ с, $J = 10^{15}$ см⁻²с⁻¹, $\beta = 10^{-8}$ см²с⁻¹, $I_0 = 10^{13}$ см⁻²с⁻¹, которые соответствуют $T = 1300^\circ\text{C}$, $K^{\text{eq}} = 28$, зависимости от времени плотностей CO и SiO на поверхности зарождения и скорости образования зародышей SiC изображены на рис. 4 и 5. При оценке указанных выше констант использовались следующие значения энергий активации диффузии CO и SiO в SiC [13]: $E_{D,\text{CO}} = 1.6$ эВ, $E_{D,\text{SiO}} = 2.0$ эВ. Видно, что вначале плотность CO растет линейно со скоростью J/h (кривая 1 на рис. 4), затем усиливается поток атомов CO в растущие зародыши SiC. Когда эти потоки становятся равными друг другу, n_{1r} убывает, стремясь к равновесному значению $I\tau/h = 10^{17}$ см⁻³. Плотность продукта реакции SiO вначале равна нулю в отсутствие зарождения. Затем, когда растущие зародыши начинают выделять SiO, его плотность увеличивается. Когда этот поток уравнивается диффузионным потоком отвода SiO, его плотность достигает максимального значения. После чего она уменьшается до равновесной плотности $K^{\text{eq}}J/\tau/h$. Поверхностная плотность образовавшихся зародышей SiC, т.е. интеграл от скорости зарождения по времени, представленной на рис. 5, в данном случае равна $2.4 \cdot 10^8$ см⁻², при этом среднее расстояние между зародышами составляет примерно $0.6 \mu\text{m}$.

Поскольку коэффициент диффузии молекул SiO в SiC примерно на порядок меньше, чем CO (10^{-9} см² · с⁻¹ и 10^{-8} см² · с⁻¹ соответственно), диффузия именно молекул SiO от зоны реакции лимитирует рост пленки SiC. Считая, что $k_1 n_{\text{CO}} \sim 1.5 k_2 K^{\text{eq}} n_{\text{SiO}}$ (что следует из рис. 3 для времен, на порядок больших времени зарождения), из (5) находим

$$D_{\text{eff}} \sim \frac{n_{\text{SiO}}}{N_0} D_2 \sim \frac{J\tau K^{\text{eq}}}{hN_0} D_2. \quad (22)$$

Предполагая, что энергия активации десорбции примерно в 1.5 раза больше, чем энергия активации диффузии (что выполняется для целого ряда веществ), получим оценку $\alpha_1/\alpha_2 \sim 3k_1/k_2$ или $k_2/\alpha_2 \sim 3k_1/\alpha_1$. Пренебрегая поэтому выражением $1 + k_1/\alpha_1$ по сравнению с k_2/α_2 ,

из (6) получаем оценку

$$L_0 \sim 2 \frac{D_2}{\alpha_2}. \quad (23)$$

Параметр α_2 можно оценить как $h/\tau \sim 10^{-2}$ см/с, тогда $L_0 \sim 2$ нм. Поэтому рост пленок толще нескольких нанометров описывается формулой (8), которая в данном случае принимает вид

$$L(t) \sim \sqrt{\frac{J\tau K^{\text{eq}}}{hN_0} D_2 t}. \quad (24)$$

При $T = 1300^\circ\text{C}$ имеем $D_2 \sim 10^{-9}$ см²с⁻¹, а дробь в (24) примерно равна 10^{-4} . Следовательно, пленка SiC толщиной 100 нм вырастает примерно за 20 мин. При $T = 1100^\circ\text{C}$ за это же время вырастает пленка толщиной 20 нм.

4. Релаксация упругой энергии при росте зародышей SiC и их эпитаксиальное упорядочение

При более корректном рассмотрении в выражении (9), описывающее минимальную работу образования зародыша новой фазы, должно входить еще одно слагаемое, которое учитывает упругую энергию, возникающую как в зародыше SiC, так и в кремниевой подложке. Упругие напряжения между пленкой и подложкой возникают либо из-за несоответствия параметров решеток подложки и пленки, либо из-за различия в термических коэффициентах расширения материала пленки и подложки. Если зародыши новой фазы образуются внутри объема твердого тела и при этом концентрации атомов в зародыше и в матрице различны, то как в зародыше, так и в матрице возникнут упругие напряжения. Упругая энергия, возникающая в подобных системах называется энергией дилатации. Решение уравнений теории упругости, полученное для случая цилиндрического зародыша бесконечной длины, показало, что, поскольку разница в объемах на атом в Si и SiC составляет примерно $\sim 3.4\%$, величина упругой энергии на атом при этом будет составлять $W \sim 0.5 \cdot 10^{-21}$ Дж/ат. Радиальная компонента и соответствующая ей тангенциальная компонента тензора деформации при этом равны $\sigma_{rr} \sim \sigma_{\phi\phi} \sim 1.7 \cdot 10^9$ Н/м². При когерентном зарождении, т.е. при полном сопряжении кристаллических решеток зародыша и матрицы, упругая энергия и напряжения будут еще выше. Таким образом, упругая энергия при обычном росте зародышей SiC как на поверхности Si, так и внутри матрицы Si достаточно высокая и будет приводить к образованию дефектной структуры слоев SiC.

Используя реакцию (1), можно решить эту проблему и получить ненапряженный бездефектный карбид кремния. Действительно, из каждых двух атомов Si только

один, взаимодействуя с газом CO, переходит в молекулу SiC. Второй атом Si превращается в газообразный продукт SiO и удаляется из системы. Таким образом, при превращении объема кремния V_R^{Si} в карбид кремния объемом V_R^{SiC} только половина V_R^{Si} превращается в V_R^{SiC} . Вторая половина объема уходит в газообразную фазу. Например, если удалена одна элементарная ячейка Si объемом 160.1 \AA^3 , то при превращении ее в карбид кремния кубического политаипа 3C-SiC по реакции (1) ее объем станет равным 82.88 \AA^3 . Таким образом, при обратном помещении зародыша SiC объемом 82.88 \AA^3 в матрицу Si с „вырезанным“ объемом в 160.1 \AA^3 никаких напряжений не возникает. Зародыш SiC будет находиться в исходном объеме практически в свободном состоянии (карбид и кремний не являются эластичными материалами и не могут увеличить свой объем без разрушения). В результате релаксация механических напряжений и ориентация зародышей SiC происходят следующим образом. Например, если поверхность подложки Si ориентирована плоскостью (111) перпендикулярно направлению роста, то молекула CO, попадая на эту плоскость, соединяется с одним из атомов Si. Другой находящийся рядом атом Si превращается в летучую молекулу SiO и удаляется. При подходе следующей молекулы CO происходит тот же процесс. Таким образом, в плоскости (111) два атома Si соединяются с двумя атомами C. Два других атома Si удаляются, оставляя две вакансии. Атом кремния из плоскости (111), лежащей под верхней плоскостью, может перейти на место вакансии. Вакансии при этом все время уходят в подложку Si под плоскость карбида кремния, образующегося в ходе реакции. Каждая из вакансий может содержать и молекулу SiO. Если плотность рождающихся вакансий превысит равновесную плотность при данной температуре, то начинается процесс зарождения пор [21,22]. При этом вакансии будут сливаться в поры не внутри объема пленки, а под ее поверхностью в объеме матрицы кремния. Пленка карбида кремния при таком процессе будет сплошной и не будет содержать дефектов роста. В процессе роста поры увеличиваются, сливаются друг с другом и образуют под поверхностью пленки полости. В результате образования пор пленка SiC оказывается висящей над полостями. Внутри полостей будет происходить дальнейшее образование SiC. Кристаллики SiC будут осаждаться с обратной, внутренней стороны пленки, т.е. со стороны полостей. Подобные осадки аналогичны сталактитам и сталагмитам, растущим в пещере.

Ориентация пленки SiC происходит на основе уже имеющейся и заданной ориентации монокристалла кремния. При этом атомы Si постепенно замещают атомы C в центре плоскостей (111), а периферийные атомы Si остаются закрепленными в семействе перпендикулярных (111) плоскостей и (-110) . Для образования элементарной ячейки SiC достаточно закрепить лишь два атома Si на одном из участков стенки плоскостей (-110) . При этом плоскости (111) в ячейке SiC с

уже замещенными атомами кремния будут ограничены движением только вдоль двумерной плоскости стенки. Таким образом, происходит постепенная замена старого „тела“ матрицы Si, на новое „тело“ пленки SiC. Этот процесс протекает без разрушения основной структуры подложки. Таким образом, ориентацию пленке задает в данном случае вся старая кристаллическая структура матрицы, а не только поверхность подложки, как это происходит при обычном напылении пленок на поверхность кристаллических подложек.

Подобный механизм роста позволяет избежать воздействия термических напряжений на структуру пленок. Действительно, поскольку структура полученной при данном методе пленки представляет собой пленку, „висящую“ над порами, общая площадь контакта пленка–подложка может быть значительно уменьшена. Это ведет к снижению упругой энергии, вызванной различием коэффициентов термического расширения. Отметим, что в существующих методах выращивания пленок SiC на пористом кремнии поры вводятся в кремний до выращивания на нем пленки [1,7]. Эти поры так же ведут к снижению термических напряжений. Однако такие поры нарушают кристаллическую структуру эпитаксиального слоя в процессе его зарождения. Действительно, там, где находятся поры, ориентирующее действие подложки ослабляется. В этих местах просто нет контакта между пленкой и подложкой. При росте пленок методом, предложенным в настоящей работе, наоборот, именно процесс образования пор и приводит к ориентации эпитаксиального слоя.

5. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для экспериментального подтверждения предложенного механизма эпитаксии карбида кремния подложки кремния (111) размером $\sim 25 \text{ mm}$ выдерживались в вакуумной печи при $T = 1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ в атмосфере оксида углерода при $p = 10\text{--}300 \text{ Pa}$ в течение 5–60 min. На поверхности кремния за это время выростала пленка карбида кремния толщиной 20–200 nm. Многочисленные рентгеноструктурные и электронографические исследования а также люминесцентный анализ показали, что чаще всего образуется либо гексагональный политаип 4H, либо кубический политаип 3C. Иногда образуется их смесь. На рис. 6 приведена микрофотография типичной пленки карбида кремния толщиной $\sim 100 \text{ nm}$, выращенной на Si(111) при $T = 1300^\circ\text{C}$ при давлении газа CO $p = 65 \text{ Pa}$ в течение 15 min. Под пленкой имеются поры, образовавшиеся из вакансий в кремнии и ответственные за релаксацию упругих напряжений. Характерный размер пор — $2 \mu\text{m}$, среднее расстояние между порами — $5 \mu\text{m}$. Изнутри поры заросли поликристаллическим карбидом кремния. Предположительно это произошло в результате химической реакции между газообразным CO, продиффундировавшим через слой

SiC (поры являются стоком для CO), и газообразным Si, который летит со дна и стенок поры. На поверхности же кремния находится карбид кремния, который образовался в основном за счет химической реакции в твердой фазе. На рис. 7 приведена электронограмма пленки карбида кремния, выращенной при $T = 1250^\circ\text{C}$ при давлении газа CO $p = 20$ Па в течение 20 min. Характерные круги, отвечающие поликристаллической фазе, практически отсутствуют, зато хорошо видны Кикучи-линии, что указывает на высокое качество кристаллической структуры пленки [23]. Спектры люминесценции при температуре 77 К для двух основных политипов SiC приведены на рис. 8. Политип 3C должен иметь пик на длине волны ~ 540 nm, а 4H — ~ 380 nm (для сравнения: гексагональный политип 6H имеет пик на длине волны ~ 430 nm). Кривая качания в координатах $\theta-2\theta$, измеренная для образца 4H на трехкристалльном дифрактометре в плоскости (111), имеет полуширину 200 arcsec, а в плоскости (311) — 300 arcsec. Эти значения являются, очевидно, завышенными из-за влияния молекул карбида кремния, находящегося в порах и из-за самих пор.

Исследования выявили существенную зависимость структуры и качества пленок карбида от времени

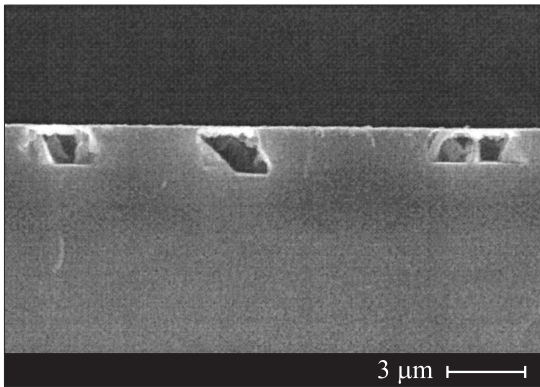


Рис. 6. Микрофотография пленки 3C-SiC толщиной ~ 100 nm, выращенной на Si(111) при $T = 1300^\circ\text{C}$ и давлении газа CO $p = 65$ Па в течение 20 min. Под пленкой имеются поры, образовавшиеся из вакансий в кремнии и ответственные за релаксацию упругих напряжений.

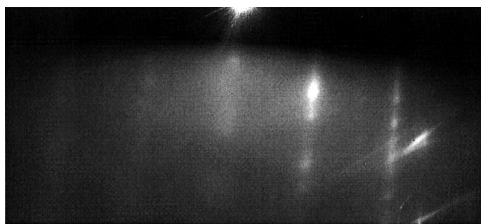


Рис. 7. Электронограмма пленки 4H-SiC толщиной ~ 50 nm, выращенной на Si(111) при $T = 1250^\circ\text{C}$ и давлении газа CO $p = 20$ Па в течение 20 min, полученная на электронографе ЭМР-100 в режиме „на отражение“ при ускоряющем напряжении 75 kV.

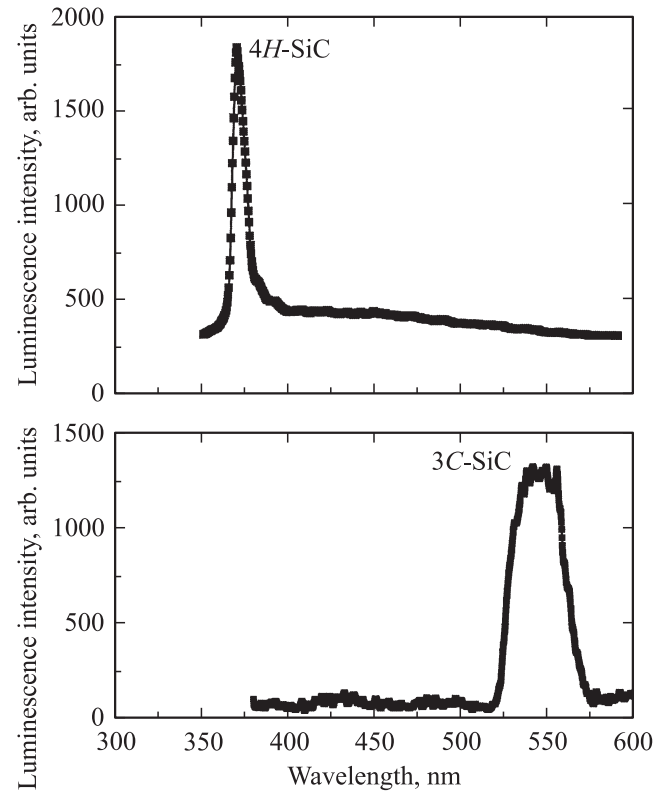


Рис. 8. Спектры люминесценции образцов политипов 4H и 3C, полученные при температуре 77 К.

осаждения. Первые несколько минут осаждения, когда пленка имеет толщину менее 10–20 nm, ее качество является весьма низким, на поверхности присутствуют несколько политипов, а также поликристаллическая фаза, а под пленкой отсутствуют поры (т.е. вакансии еще не сформировали поры). После того как образуются первые поры, качество пленки существенно улучшается, поликристаллическая фаза исчезает, а все политипы постепенно переходят в какой-либо основной политип. С ростом пленки поры быстро растут, причем общий объем пор примерно равен объему пленки карбида кремния, что свидетельствует о химической природе пор. Формула (24) качественно отражает зависимость толщины пленки карбида кремния от времени.

6. Заключение

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать следующий вывод. Поры, образующиеся в кремнии под пленкой карбида кремния, могут существенно снизить упругие напряжения, возникающие из-за несоответствия параметров решеток пленки и подложки и тем самым улучшить качество пленки. Поры эффективно образуются из вакансий, рождающихся по всей границе между кремнием и карбидом кремния за счет химической реакции (1). Ориентацию пленке задает в данном случае вся старая кристаллическая структура

матрицы, а не только поверхность подложки. Данная методика гораздо проще и дешевле других методик, а ее аналоги могут быть использованы при росте других материалов, параметры решеток которых существенно отличаются от параметров подложек.

Авторы выражают глубокую благодарность Н.А. Феоктистову и И.П. Калининскому за подготовку и проведение экспериментальных исследований, В.Н. Бессолову за помощь в анализе образцов, Л.М. Сорокину и В.П. Рубцу за проведение рентгеновских, микроскопических и электронографических исследований, М.Е. Компану за проведение люминесцентного анализа.

Список литературы

- [1] Silicon carbide, A. review of fundamental questions and application to current device technology / Eds W.J. Choyke, H.M. Matsunami, G. Pensl. Akademie, Berlin (1998). V. I, II.
- [2] A. Fissel. Phys. Rep. **379**, 149 (2003).
- [3] S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will. Appl. Phys. Lett. **42**, 460 (1983).
- [4] C. Ricciardi, E. Aimo Boot, F. Gioegis, P. Mandracci, U. Meotto, G. Barucco. Appl. Surf. Sci. **238**, 331 (2004).
- [5] Y. Abe, J. Komiyama, S. Suzuki, H. Nakanishi. J. Cryst. Growth **283**, 41 (2005).
- [6] J. Tolle, R. Roucka, P.A. Crozier, A.V.G. Chizmeshya, I.S.T. Tsong, J. Kouvetakis. Appl. Phys. Lett. **81**, 2181 (2002).
- [7] Н.С. Савкина, В.В. Ратников, А.Ю. Рогачев, В.Б. Шуман, А.С. Трегубова, А.А. Волкова. ФТП **36**, 812 (2002).
- [8] A.R. Bushroa, C. Jacob, H. Saijo, S. Nishino, J. Cryst. Growth **271**, 200 (2004).
- [9] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. Способ получения изделия, содержащего кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности. Заявка на патент РФ № 2008102398 (приоритет 22.01.2008).
- [10] C.J. Mogab, H.J. Leamy. J. Appl. Phys. **45**, 1075 (1974).
- [11] G. Dufour, F. Rouchet, F.C. Stedile, Ch. Poncey, M. De Crescenzi, R. Gunnella, M. Froment. Phys. Rev. B **56**, 4266 (1997).
- [12] V. Palermo, A. Parisini, D. Jones. Surf. Sci. **600**, 1140 (2006).
- [13] M. Di Ventra, S.T. Pantelides. Phys. Rev. Lett. **83**, 1628 (1999).
- [14] S. Wang, M. Di Ventra, S.G. Kim, S.T. Pantelides. Phys. Rev. Lett. **86**, 5946 (2001).
- [15] Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. Наука, М. (1979). Т. 1, 2.
- [16] P. Patzner, A.V. Osipov, P. Hess. Appl. Phys. A **85**, 145 (2006).
- [17] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика Т. 5. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [18] Т. де Донде, П. ван Риссельберг. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). Металлургия, М. (1984). 134 с.
- [19] И. Пригожин, Р. Дефэй. Химическая термодинамика. Наука, Новосибирск (1966). 502 с.
- [20] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. УФН **168**, 1084 (1998).
- [21] С.А. Кукушкин. Успехи механики **2**, 2, 21 (2003).
- [22] S.A. Kukushkin. J. Appl. Phys. **98**, 033 503 (2005).
- [23] Л.А. Жукова, М.А. Гуревич. Электронография поверхностных слоев и пленок полупроводниковых материалов. Металлургия, М. (1971). 173 с.