

06:09

Определение политипного состава пленок карбида кремния методом ультрафиолетовой эллипсометрии

© С.А. Кукушкин^{1,2,3}, А.В. Осипов^{1,2}¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступило в Редакцию 22 сентября 2015 г.

Предложена универсальная эллипсометрическая модель, описывающая оптические свойства пленок карбида кремния SiC, выращенных на кремнии Si методом замещения атомов за счет химической реакции подложки кремния с газом монооксида углерода. Данная модель является трехслойной моделью, в которой концентрация кремния уменьшается ступенчатым образом в направлении от подложки к поверхности пленки. Эллипсометрические спектры образцов SiC/Si(111), SiC/Si(100), SiC/Si(110), выращенных в одинаковых условиях, измерялись эллипсометром VUV-VASE/J.A. Woollam с вращающимся анализатором в диапазоне 1.35–9.25 eV. Обработка полученных результатов в рамках предложенной модели впервые дала политипный состав пленок SiC. Показано, что SiC на Si(111) является в основном кубическим, SiC на Si(110) является преимущественно гексагональным с примесью кубического политипа, SiC на Si(100) имеет смешанный политипный состав.

Поиск подходящих подложек для роста таких широкозонных полупроводников, как карбид кремния SiC, нитрид галлия GaN, нитрид алюминия AlN является в настоящее время весьма актуальной задачей [1–3]. Одними из наиболее перспективных подложек для этих целей являются подложки кремния Si с выращенным на них нанометровым (~ 100 nm) слоем монокристаллического бездислокационного SiC [1,4]. Такой слой получается методом замещения половины атомов Si на атомы C в кристаллической решетке Si за счет топохимической реакции между монокристаллом Si и газом монооксида углерода CO [2,4]. Данная реакция или соответствующий ей фазовый переход первого

рода состоит из двух стадий [5]. На первой стадии в тонком слое на поверхности кристалла Si образуется достаточное количество пар точечных дефектов, состоящих из кремниевой вакансии и атома углерода в междоузлии Si. Такие пары дилатационных дефектов мы называем дилатационными диполями [2] по аналогии с электрическими диполями. Взаимодействие этих дефектов приводит к резкому снижению общей энергии системы [4], что позволяет избежать появления дислокаций несоответствия решеток [1]. На второй стадии происходит смещение атомов углерода из междоузельных позиций в кремниевые вакансии. В результате образуется пленка SiC и поры в Si. Пленка SiC при таком механизме роста лежит над порами в Si наподобие „моста на сваях“. Изображения срезов образцов SiC/Si, полученные сканирующим электронным микроскопом, показывают, что данное схлопывание происходит преимущественно по вертикали, т. е. перпендикулярно плоскости подложки SiC, но не в нем самом [2].

Одной из важнейших проблем практического использования темплетов SiC/Si является проблема управления политипом образующегося SiC. Для некоторых приложений желательно иметь чисто кубический политип SiC, для некоторых — чисто гексагональный, лучше всего $4H$. Однако чем определяется политип SiC при схлопывании решетки SiC, насыщенного дилатационными диполями, в настоящее время неясно. Более того, весьма проблематично определить тип политипа в таких тонких образцах, так как в некоторых случаях толщины SiC доходит до 20 nm. Рентгеновский микроанализ, который проводится в одной точке, показывает, как правило, наличие нескольких политипов [2]. В данной работе для этой цели используется метод ультрафиолетовой эллипсометрии (вплоть до 9.25 eV). Хорошо известно, что основное различие в оптических константах политипов SiC проявляется лишь в ультрафиолетовом диапазоне 6–9 eV, поэтому обычный эллипсометр, работающий на воздухе, не может различать политипы SiC. Важными достоинствами эллипсометрии являются быстрота измерения, довольно большая площадь светового пятна, с которой собирается информация (до 10 mm²), и тот факт, что образец при измерении не разрушается. К недостаткам эллипсометрического метода анализа традиционно относят сложность и неоднозначность эллипсометрической модели, однако в данном случае это касается анализа в слишком узком диапазоне энергий, например 1–4 eV. В диапазоне 1.35–9.25 eV анализ достаточно однозначен.

Интуитивно ясно, что процесс схлопывания решетки Si в решетку SiC зависит от расположения и энергии взаимодействия дилатационных диполей в Si, которые определяются прежде всего ориентацией поверхности подложки [1]. Кроме того, само схлопывание происходит к нормали к поверхности, поэтому политип получающегося SiC должен зависеть от ориентации поверхности подложки Si. В данной работе методом ультрафиолетовой эллипсометрии исследуется политипный состав пленки SiC, получающийся методом замещения атомов на подложках Si(100), Si(110) и Si(111).

Пленки SiC на подложках Si всех трех ориентаций были получены в одинаковых условиях. Химическая реакция между подложкой Si и газом CO протекала в вакуумной печи, специально разработанной для этих целей [1], при одинаковых температуре $T = 1250^\circ\text{C}$ и давлении $p = 2 \text{ Torr}$ в течение 15 min.

Ключевую роль в эллипсометрическом исследовании пленок всегда играет эллипсометрическая модель, которая используется для анализа, т.е. минимизации среднеквадратичного отклонения модели от эксперимента [6]. Модель должна быть универсальной, не зависеть от изменений условий осаждения пленок, их толщины, ориентации поверхности подложек. Она должна давать устойчивое низкое значение среднеквадратичного отклонения теории от эксперимента, а ее параметры должны обладать ясным физическим смыслом. Если пленка имеет сложную структуру, как в данном случае [7], то и эллипсометрическая модель должна содержать достаточное количество слоев. Вместе с тем необходимо следить за корреляцией между параметрами слоев и не допускать сильной взаимосвязи между параметрами модели. Правильно построенная модель должна однозначно интерпретировать эллипсометрические данные. Для пленок SiC, выращенных из подложек Si за счет топохимической реакции с CO, эллипсометрическая модель, обладающая всеми перечисленными особенностями, состоит из трех основных слоев (рис. 1). Подложка представляет собой эффективную среду (Effective Media Approximation (EMA) [6]) из смеси кремния Si и пустот. Объемная доля пустот в Si является одним из параметров минимизации. Первым слоем, лежащим на подложке, является буферный или интерфейсный слой 1, представляющий собой эффективную среду из Si и SiC (рис. 1). Толщина этого слоя и объемная доля SiC являются параметрами минимизации. Далее идет слой 2 из чистого SiC, его толщина является параметрами минимизации. Верхний слой 3 представляет собой SiC с кремниевыми вакансиями, которые являются

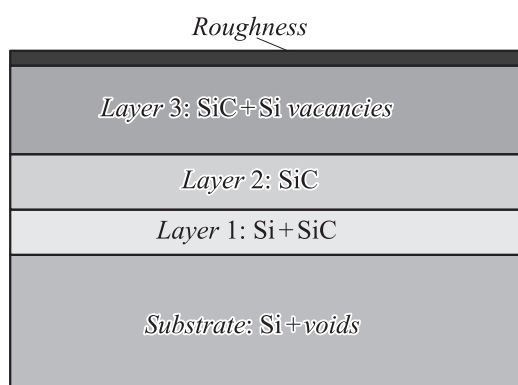


Рис. 1. Трехслойная ступенчатая эллипсометрическая модель пленок SiC, выращенных внутри Si методом замещения атомов. Концентрация Si в слоях уменьшается ступенчатым образом в направлении от подложки к поверхности. Слой 3 является анизотропной эффективной средой.

остатками дилатационных диполей в Si после схлопывания его в SiC [12,13]. Заканчивается модель стандартным слоем, описывающим шероховатость пленки (50% SiC и 50% пустот) (рис. 1). Толщина слоя 3, объемная доля кремниевых вакансий и толщина шероховатости также являются параметрами минимизации модели. Вся эллипсометрическая модель (рис. 1), как нетрудно видеть, представляет собой простой набор из трех слоев на подложке, в котором концентрация кремния постепенно уменьшается от подложки к поверхности. Такой набор слоев иногда называют ступенчатым (graded). Слой 3 с кремниевыми вакансиями моделируется как эффективная среда, состоящая из смеси SiC и одинаковых объемных долей пустот и кристаллического углерода (пироуглерода [7]), так как при удалении атома Si из SiC остается лишний атом углерода. В работах [1,2,4] показано, что точечные дилатационные дефекты в анизотропном кристалле, каковым является SiC, очень сильно взаимодействуют друг с другом по определенному кристаллографическому направлению, существенно понижая общую энергию. Скорее всего, именно поэтому от вакансий в верхнем слое полностью избавиться невозможно. Это означает, что вакансии должны выстраиваться вдоль определенных направлений, причем для каждого

политипа SiC направления разные. Поэтому для слоя 3 используется более сложная модель эффективной среды, а именно анизотропная эффективная среда Бруггемана (AB-EMA) [6], учитывающая анизотропию распределения вакансий Si. Оптические константы Si и C имеются в базах данных эллипсометров Woollam. С оптическими константами SiC ситуация сложнее. Для того чтобы избежать корреляций, в данной модели используется только один тип SiC, а именно SiC слоя 2 (рис. 1). Оптические константы SiC в слоях 1, 3, а также шероховатости дублируются из слоя 2, т.е. используется концепция так называемых связанных (coupled) слоев. Оптические константы слоя 2 моделируются как константы эффективной среды, состоящей из смеси трех политипов SiC, а именно 3C, 4H, 6H. Объемные доли 4H и 6H являются параметрами минимизации модели. Сами оптические константы политипов были взяты из работ [8,9].

На первый взгляд, данная модель содержит слишком много параметров минимизации, однако это не так. Каждый параметр приводит к существенному уменьшению среднеквадратичного отклонения модели от эксперимента и не может быть отброшен. Самая сильная корреляция имеет место между толщинами слоев 2 и 3, особенно при низких концентрациях вакансий, однако эта корреляция легко контролируется. При толстых пленках SiC разделение на слои 2 и 3 весьма существенно.

На ультрафиолетовом эллипсометре VUV-Vase с вращающимся анализатором компании J.A. Woollam были измерены эллипсометрические спектры (т.е. вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости в зависимости от энергии фотонов) пленок SiC, выращенных путем топохимической реакции с CO на подложках Si(111), (100) и (110). Диапазон энергий фотонов был выбран от 1.35 до 9.25 eV для того, чтобы избежать проблем с отражением от дна подложки. В частности, измеренная вещественная часть диэлектрической проницаемости образцов и результат минимизации погрешности в рамках трехслойной ступенчатой модели (рис. 1), описанной выше, приведены на рис. 2. Главный результат моделирования таков. Пленки, растущие на Si(111), преимущественно кубического политипа 3C (90% 3C + 10% 4H). Пленки, растущие на Si(110), в основном гексагональные (75% 4H + 25% 3C). Пленки, растущие на Si(100), представляют собой смесь политипов (50% 3C + 40% 6H + 10% 4H). Самый толстый слой SiC в одинаковых условиях растет на Si(111) (~ 105 nm), самый тонкий — на Si(100) (~ 70 nm), на Si(110) образуется слой промежуточной толщины (~ 88 nm). Больше всего кремниевых вакансий образуется на Si(110)

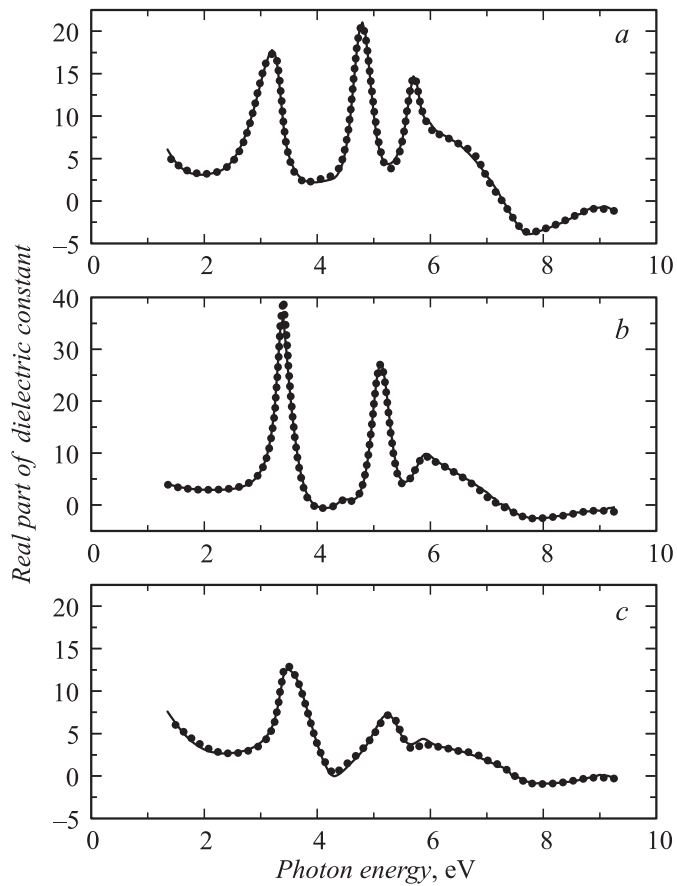


Рис. 2. Вещественная часть диэлектрической проницаемости пленок SiC, выращенных методом замещения атомов на подложках Si трех ориентаций: *a* — Si(111), *b* — (100), *c* — (110). Сплошная линия — экспериментальная кривая, полученная на эллипсометре VUV-VASE, линия из точек — теоретическая кривая, полученная на основе трехслойной модели (рис. 1) при следующих толщинах слоев: *a* — $l_1 = 26$ nm, $l_2 = 16$ nm, $l_3 = 59$ nm, $l_R = 4$ nm; *b* — $l_1 = 4$ nm, $l_2 = 25$ nm, $l_3 = 38$ nm, $l_R = 3$ nm; *c* — $l_1 = 10$ nm, $l_2 = 9$ nm, $l_3 = 57$ nm, $l_R = 12$ nm.

(~ 14%), меньше всего — на Si(100) (~ 3%), на Si(111) их образуется порядка 6%, т. е. на (100) „схлопывание“ решетки происходит наиболее качественно. Недавно поведение ансамбля кремниевых вакансий в пленках SiC/Si(111) было изучено в работе [10] методом инфракрасной спектроскопии и было показано, что они поглощают свет на частоте 960 cm^{-1} , что в [10] связывалось с парным упругим взаимодействием между ними в анизотропной среде SiC.

Таким образом, в данной работе предложена эллипсометрическая модель, которая работает во всем диапазоне энергий фотонов от инфракрасного до ультрафиолетового, при любых толщинах SiC и подложках Si любой ориентации. С ее помощью на ультрафиолетовом эллипсометре VUV-VASE был определен политипный состав пленок SiC, полученных на Si методом замещения атомов при $T = 1250^\circ\text{C}$, $p = 2\text{ Torr}$ и времени роста 15 min. Показано, что в данных условиях на Si(111) образуется в основном кубический политип 3C, на (110) — в основном гексагональный политип 4H с небольшой примесью 3C, на (100) образуется смесь политипов 3C, 6H и 4H. При изменении условий роста политипный состав может меняться.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-0306155, 13-02-12040-офи-м).

Список литературы

- [1] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 8. С. 1457–1485.
- [2] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 313 001-41.
- [3] Pohl U.W. Epitaxy of Semiconductors. Berlin: Springer-Verlag, 2013. 325 p.
- [4] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 0249 091-7.
- [5] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 4. С. 761–768.
- [6] Losurdo M., Hingerl K. (eds). Ellipsometry at the Nanoscale. Berlin: Springer-Verlag, 2013. 730 p.
- [7] Кукушкин С.А., Осипов А.В. // ФТП. 2013. Т. 47. В. 12. С. 1575–1579.
- [8] Cobet C., Wilmers K., Wethkamp T., Edwards N.V., Essera N., Richtera W. // Thin Solid Films. 2000. V. 364. P. 111–113.
- [9] Lindquist O.P.A., Jarrendahl K., Peters S., Zettler J.T., Cobet C., Esser N., Aspnes D.E., Henry A., Edwards N.V. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 2715–2717.
- [10] Грудинкин С.А., Голубев В.Г., Осипов А.В., Феоктистов Н.А., Кукушкин С.А. // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 12. С. 182–187.