

## Влияние нейтронного облучения на травление SiC в расплаве KOH

© Е.Н. Мохов, О.П. Казарова, В.А. Солтамов, С.С. Нагалюк

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: mokhov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 12 декабря 2016 г.)

Исследовано влияние облучения реакторными нейтронами на скорость травления кристаллов карбида кремния в расплаве щелочи гидроксида калия. Показано, что при высоких дозах облучения ( $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-2}$ ) скорость травления карбида кремния резко возрастала, особенно в направлении  $[0001]\text{Si}$ , приводя к существенному уменьшению ориентационной анизотропии травления полярных граней. Повышенная скорость травления облученных кристаллов сохраняется после высокотемпературного отжига, вплоть до температур  $1200 - 1400^\circ\text{C}$ . Результаты объяснены присутствием в кристаллах высокой концентрации радиационных дефектов, частично находящихся в виде кластеров.

DOI: 10.21883/JTF.2017.07.44686.2130

### Введение

Карбид кремния (SiC) — широкозонный полупроводник с большой энергией связи, перспективный для создания приборов, способных работать при высоких температурах в условиях больших электрических полей и проникающей радиации. Рабочие характеристики приборов зависят от присутствия в кристаллах структурных, в том числе и радиационных, дефектов.

Введение радиационных дефектов используется на практике для получения различного типа светодиодов, в том числе приборов, предназначенных для мониторинга различных физических, химических и биологических процессов [1]. Облучение SiC частицами высоких энергий может быть использовано также для трансмутационного легирования кристаллов примесями. Например, возможно однородное легирование примесью фосфора при облучении SiC нейтронами [2].

Поведение радиационных дефектов в SiC в процессе термического отжига исследовалось ранее в работе [3]. Выяснилось, что радиационные дефекты SiC обладают весьма высокой термической стабильностью и сохраняются вплоть до температур порядка  $2000^\circ\text{C}$  и более. Изучение радиационного воздействия и последующего высокотемпературного отжига на SiC выявило, в частности, наличие в нем многовакансионных кластеров, стабильных до температур порядка  $2000 - 2400^\circ\text{C}$ . Показано, что размеры кластеров увеличивались с возрастанием дозы облучения и температуры отжига [4].

Одним из широко используемых методов идентификации протяженных дефектов в кристаллах SiC является химическое травление в расплаве щелочи (KOH) [5–7]. Изучение механизма травления SiC в расплавах щелочей или солей позволило установить, что лимитирующей стадией процесса травления является окисление поверхности активным кислородом, поступающим или из

самого расплава, или из газовой фазы [8]. Травление полярных  $(0001)$  граней карбида кремния существенно анизотропно [9]. Скорость травления грани  $(0001)\text{C}$  на один–два порядка выше, чем скорость травления грани  $(0001)\text{Si}$ . Последняя травится преимущественно селективно, декорируя места выхода на поверхность дислокаций, что позволяет, в частности, определить их плотность. Травление SiC полярных  $(0001)$  граней существенно различается [9]. Если  $(0001)\text{C}$  грань травится изотропно, то  $(0001)\text{Si}$  грань — селективно. На этой грани декорируются протяженные структурные дефекты — микропайпы, дислокации, малоугловые границы, дефекты упаковки. По форме и величине ямок травления возможно выяснить природу дефектов и их плотность, а также установить политип кристалла [5,6,10]. В частности, были идентифицированы винтовые, краевые и базальные дислокации. Было показано, что условия роста, примеси, концентрация свободных электронов [11] существенно влияют на природу дислокаций. Например, при высоком содержании примеси азота возрастает плотность краевых дислокаций, в кристаллах же SiC  $p$ -типа проводимости отмечается повышенное содержание винтовых дислокаций [7]. При высокой концентрации примеси в результате травления выявляются мелкие ямки, в которых содержатся преципитаты алюминия [12].

Скорости травления полярных  $(0001)$  граней также существенно различаются, хотя в литературе по кинетике травления SiC имеется большой разброс экспериментальных данных. Анизотропия скоростей травления в направлениях  $(0001)\text{C}$  и  $(0001)\text{Si}$  варьирует от 4 [8] до 100 раз [13]. Влияние примесей на скорость травления в диапазоне концентраций  $10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-2}$  в целом незначительно.

Целью настоящей работы является изучение кинетики травления SiC в расплаве KOH в зависимости от дозы облучения нейтронами и температуры последующего отжига.

## Экспериментальная часть

Исследовались высококачественные образцы SiC поли типа 6H, *n*-типа проводимости с концентрацией доноров (азота)  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , выращенные методом Лели при температуре  $2600^\circ\text{C}$ . Образцы представляли собой пластины с базисными гранями {0001}, угловое отклонение от которых не превышало 10 min. Плотность дислокаций в кристаллах не превышала  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ , из которых винтовых дислокаций было менее  $10^1 \text{ cm}^{-2}$ . Исходные кристаллы разрезались на несколько частей, каждая из которых облучалась различными дозами реакторных нейтронов:  $10^{17}$ ,  $10^{18}$ ,  $10^{19}$ ,  $10^{20}$ ,  $10^{21} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$ . Оставшаяся часть кристалла служила эталоном.

После облучения кристаллы травились в расплаве щелочи. Травление осуществлялось при температуре  $480\text{--}500^\circ\text{C}$ . Для предотвращения травления противоположной грани кристалла SiC на нее предварительно напылялся слой алюминия. Длительность процесса травления варьировала от 10 min до 2 h. В одном процессе определялись скорости травления полярных граней (0001)C и (0001)Si. После извлечения из расплава КОН образцы SiC промывались проточной водой для полного удаления следов щелочи. Скорость травления определялась по изменению толщины и веса образцов. После проведения измерений на некоторых образцах проводились повторные определения скорости травления после дополнительного термического отжига при температуре  $900\text{--}1600^\circ\text{C}$ .

## Результаты и обсуждение

Зависимость скорости травления кристаллов 6H-SiC, облученных реакторными нейтронами, в расплаве щелочи КОН в направлении [0001]Si и [0001]C представлена на рис. 1. Видно, что с повышением дозы облучения ( $10^{19}\text{--}10^{21} \text{ cm}^{-2}$ ) скорость травления SiC заметно возрастает. Наибольшее увеличение скорости травления наблюдается в направлении [0001]Si, что приводит к резкому (более чем на порядок) уменьшению ориентационной анизотропии скорости травления полярных граней при высоких дозах облучения (рис. 1).

Заметим, что столь существенное изменение скорости травления не наблюдается при изменении содержания примесей в кристалле или его политепе [8].

При термическом отжиге облученных кристаллов при температурах, больших  $500^\circ\text{C}$ , скорость травления в КОН снижается. Однако при больших дозах облучения исходная скорость травления не восстанавливается вплоть до температур отжига  $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ . (рис. 2).

На рис. 3 приведены фотографии (0001)Si поверхности образцов, облученных разными дозами после травления в расплаве КОН. В отличие от необлученного материала в кристаллах, облученных высокими дозами реакторных нейтронов, наблюдаются сферические плоскодонные ямки, плотность которых увеличивается

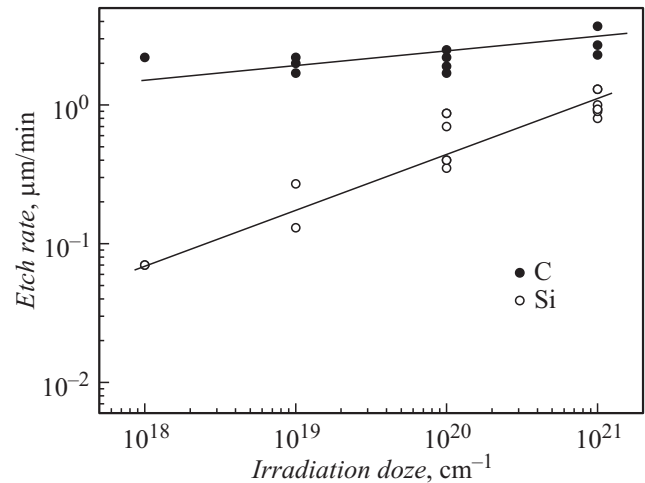


Рис. 1. Зависимости скорости травления граней (0001)Si и (0001)C SiC от дозы облучения реакторными нейтронами.

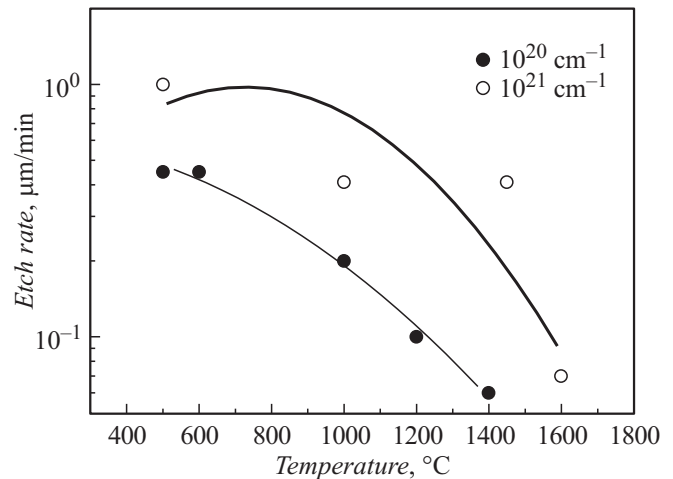
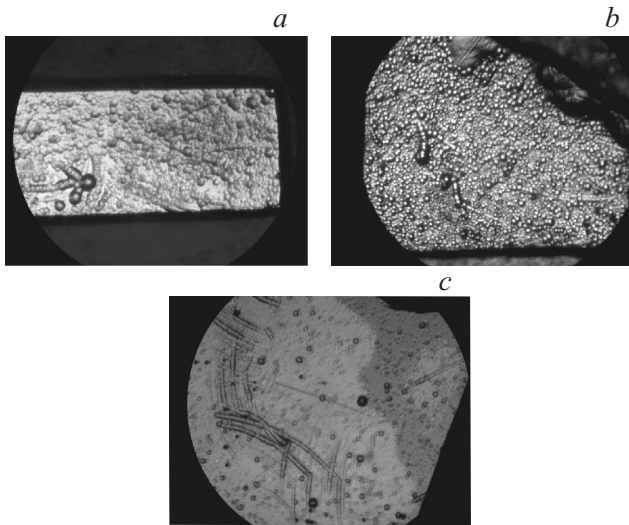


Рис. 2. Зависимости скорости травления граней (0001)Si SiC, облученного реакторными нейтронами, от температуры предварительного отжига. Дозы облучения реакторными нейтронами  $10^{20}$  и  $10^{21} \text{ cm}^{-2}$ .

с возрастанием дозы облучения. Оценка плотности генерируемых при облучении дефектов показывает, что их плотность при дозах облучения  $10^{21} \text{ cm}^{-2}$  не превышает  $10^6 \text{ cm}^{-2}$ .

Для определения распределения дефектов по глубине кристалла на нем перед травлением изготовлялся косой шлиф. Результаты показали, что плоскодонные ямки практически равномерно распределены в объеме кристалла, чего и следовало ожидать, учитывая большую глубину проникновения реакторных нейтронов при облучении кристаллов SiC.

При тех же условиях травления морфология поверхности C-границ практически не зависела от режима облучения нейтронами. Даже при предельных дозах облучения поверхность C-границ оставалась гладкой и на ней не выявлялись структурные дефекты.



**Рис. 3.** Фотографии поверхности грани  $\{0001\}$ Si образцов SiC, облученных различными дозами реакторных нейтронов, после травления в расплаве КОН. Доза облучения  $10^{20} \text{ cm}^{-2}$  (a) и  $10^{21} \text{ cm}^{-2}$  (b), c — необлученный образец.

Таким образом, скорость травления кристаллов SiC, облученных реакторными нейтронами, существенно зависит от дозы облучения и температуры отжига. Анизотропия скорости травления полярных граней  $\{0001\}$  резко уменьшается с ростом дозы облучения.

Увеличение скорости травления облученными нейтронами SiC можно объяснить тем, что радиационные дефекты способствуют повышению скорости его окисления. Действительно, как было показано ранее [14], в облученном нейтронами SiC снижается энергия активации процесса окисления.

Для грани  $\{0001\}$ C характерно неселективное травление. Очевидно, что генерируемые при облучении структурные дефекты увеличивают химическую активность материала. Оценки показывают, что при высоких дозах концентрация генерируемых точечных дефектов (междоузельных атомов и вакансий), по крайней мере, не ниже  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , т.е. существенно выше, чем концентрация примесей при предельно высоких уровнях легирования. Очевидно, из-за недостаточно высокой концентрации скорость травления почти не зависит от содержания примесей.

Травление грани  $\{0001\}$ Si остается селективным, хотя возрастание скорости травления при одинаковых дозах облучения выше, чем для грани  $\{0001\}$ C. Очевидно, точечные дефекты повышают скорость травления, но не устраняют избирательности процесса окисления Si-грани. Известно, что в процессе термического отжига облученных кристаллов SiC происходит кластеризация радиационных дефектов. С повышением температуры отжига размеры кластеров увеличиваются, а их плотность снижается. Согласно нашим оценкам присутствие кластеров собственных дефектов на уровне  $10^6 - 10^7 \text{ cm}^{-2}$

достаточно для описания кинетики травления Si-грани. Эти кластеры, очевидно, декорируются при травлении в виде плоскостных ямок (рис. 3). Теоретические оценки показывают, что присутствие кластеров собственных дефектов на таком уровне достаточно для описания влияния облучения на кинетику селективного травления грани  $\{0001\}$ Si.

## Выводы

Установлена зависимость скорости травления полярных граней  $\{0001\}$ SiC, облученного реакторными нейтронами, в расплаве КОН от дозы облучения. Показано, что при предельно высоких дозах облучения ( $> 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ ) резко возрастает скорость травления и уменьшается анизотропия скоростей травления полярных граней. Эффект снижается при увеличении температуры отжига выше  $1000^\circ\text{C}$ . Особенности кинетики травления облученных кристаллов SiC объясняются высоким содержанием кластеров точечных дефектов радиационного происхождения.

Мохов Е.Н., Солтамов В.А., Нагалюк С.С. выражают благодарность за поддержку Российскому научному фонду РФФИ № 16-42-01098.

## Список литературы

- [1] Muzha A., Fuchs F., Tarakina N., Trupke M., Soltamov V., Mokhov E., Baranov P.G., Dyakonov V., Krueger A., Astakhov G. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 113. P. 105–110.
- [2] Veinger A.I., Zabrodskii A.G., Lomakina G.A., Mokhov E.N. // Sov. Phys. Sol. St. 1986. Vol. 28. P. 917–919.
- [3] Vodakov Yu.A., Mokhov E.N. // Inst. Phys. Conf. Ser. 1994. Vol. 137. Ch. 3. P. 197–206.
- [4] Kyutt R.N., Lepneva A.A., Lomakina G.A., Mokhov E.N., Tregubova A.S., Shcheglov M.M., Yuldashev G.F. // Sov. Phys. Sol. St. 1998. Vol. 30. P. 1500–1502.
- [5] Ping Wu // J. Cryst. Growth. 2010. Vol. 312. P. 1193–1198.
- [6] Zhuang D., Edgar J.H. // Mater. Sci. Engineer. R: Reports. 2005. Vol. 48. P. 1–46.
- [7] Sakwe S.A., Mueller R., Wellmann P.J. // J. Cryst. Growth. 2006. Vol. 289. P. 520–526.
- [8] Katsuno M., Ohtani N., Takahashi J., Yashiro H., Kanaya M. // Jap. J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. Ch. 1. P. 4661–5.
- [9] Syväjärvi M., Yakimova R., Janzén E. // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. P. 3519–3522.
- [10] Ha S., Nuffer N.T., Rohler G.S., Graef M.D., Scowronski M. // J. Cryst. Growth. 2010. Vol. 221. P. 301–15.
- [11] Hong-Yeol Kim, Yun Ji Shin, Jung Gon Kim, Hiroshi Harima, Jihyun Kim, Wook Bahng // J. Cryst. Growth. 2013. Vol. 369. P. 38–42.
- [12] Das H., Krishnan B., Kotamraju S.P., Koshka J. // J. Electrochem. Mater. 2010. Vol. 39. P. 534–555.
- [13] Fukunaga I. K., Suda J., Kimoto T. // Proc. SPIE 6109. 2006. Vol. 6109G.
- [14] Yano T., Suzuki M., Miyazaki H., Iseki T. // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 233–237. P. 1275–1278.