

УДК 537.9:539.23:539.198:621.315

# ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК 3С–SiC НА КРЕМНИИ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© 2013 г. А. С. Гусев, С. М. Рындя\*, А. В. Зенкевич, Н. И. Каргин, Д. В. Аверьянов, М. М. Грехов  
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,  
\*ФГУП «НИФХИ им. Л. Я. Карпова»

Методом вакуумного лазерного испарения керамической мишени получены субмикронные эпитаксиальные пленки карбида кремния на кремнии. Исследовано влияние температуры подложки на структурные свойства и морфологию поверхности экспериментальных образцов.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, карбид кремния, импульсное лазерное осаждение, эпитаксиальные пленки, морфология поверхности.

## Введение

Тонкие пленки карбида кремния, благодаря уникальным свойствам последнего, привлекают к себе все большее внимание исследователей как в области физики полупроводников, так и в области технологии новых полупроводниковых приборов силовой, СВЧ- и оптоэлектроники. Доказательством этому служит большое число работ по выращиванию тонкопленочных структур на основе SiC, отличающихся широким спектром конструктивных решений и технологических параметров. Традиционным методом получения тонких пленок карбида кремния является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1] смесей силана, углеводородов, а также различных кремнийорганических соединений в потоке водорода. Эта технология позволяет формировать качественные эпитаксиальные слои карбида кремния, но основной недостаток CVD-метода — это осуществление процесса при достаточно высоких температурах (1400 °С и выше). Рост производства приборов на основе карбида кремния стимулирует поиск более экономичных и безопасных технологий синтеза слоев SiC [2, 3]. Одним из таких методов может стать импульсное лазерное осаждение (ИЛО) в вакууме. Эта технология исключает при-

менение химически агрессивных и взрывоопасных газов, позволяет формировать тонкие сплошные покрытия, начиная с единиц нанометров, при относительно низких температурах подложки. Выращенные методом ИЛО слои SiC на кремнии перспективны в качестве основы для производства изделий микросистемной техники [4], а также темплейтов для гетероэпитаксии нитридов металлов III группы (см., например, работу [5]).

Цель работы — изучение физико-технологических особенностей низкотемпературного синтеза тонких пленок карбида кремния методом ИЛО и, в частности, анализ влияния температуры и кристаллической ориентации подложки на состав, структурные свойства и морфологию поверхности экспериментальных образцов.

## Образцы и методы исследования

Осаждение слоев SiC проводили методом ИЛО из керамической мишени SiC стехиометрического состава в следующих условиях: длина волны 1,06 мкм, частота повторения 20—45 Гц, длительность лазерного импульса  $10^{-8}$  с, энергия импульса 100 мДж, плотность мощности  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>, размер пятна фокусировки ~ 1 мм<sup>2</sup>. Процесс осуществляли при температурах подложки 30—1000 °С в условиях

Таблица 1

Параметры экспериментальных образцов синтезированных пленок SiC

№ образца	Подложка	$T_{\text{подл.}}$ , °C	Толщина, нм	Химический состав
1	Si (100)	30	240	$\text{Si}_1\text{C}_{0,95}$
2		300	240	$\text{Si}_1\text{C}_{0,95}$
3		500	260	$\text{Si}_1\text{C}_{0,97}$
4		700	230	$\text{Si}_1\text{C}_{0,97}$
5		950	45*	—
6	Si (111)	500	120**	—
7		600	130**	—
8		700	120**	—
9		950	70*	—

\*По данным ПЭМ. \*\* Расчетная величина.

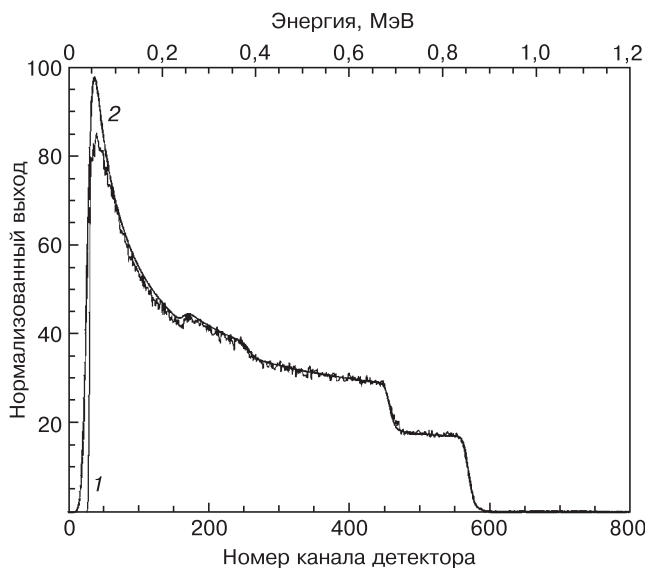


Рис. 1. Типичный спектр РОР (1) от пленки SiC, осажденной на Si (100), и результат его аппроксимации (2)

высокого вакуума  $P \sim 10^{-5}$  Па. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния с ориентацией (100) и (111). Очистку поверхности кремниевых подложек от органических загрязнений проводили смесью пропанола-1 ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) и ацетона в ультразвуковой ванне с последующим травлением в 5%-ном растворе плавиковой кислоты для удаления естественного оксидного слоя и пассивации поверхности атомами водорода.

Перечень синтезированных образцов представлен в табл. 1. Толщину и элементный состав пленок 1—4 оценивали методом спектроскопии резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Толщину образцов 6—8 рассчитывали по известной откалиброванной скорости роста за 1 имп лазерного излучения. Толщину образцов 5 и 9 определяли по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В качестве примера на рис. 1 приведен спектр РОР-образца, полученного при температуре под-

ложки 500 °C. Спектр является типичным для толстой подложки, содержащей на поверхности пленку с равномерным распределением атомов по толщине. Он состоит из сплошного спектра атомов подложки и отдельных пиков, принадлежащих атомам пленки.

Как следует из табл. 1, в ходе выполнения работы были синтезированы два температурных ряда экспериментальных образцов, отличающихся кристаллической ориентацией кремния. Анализ данных РОР показал, что образцы имеют химический состав, близкий к стехиометрическому при различных температурах синтеза. Получение пленок со стехиометрией, соответствующей материалу мишени, является важным преимуществом метода ИЛО.

Влияние условий нанесения на динамику структурных изменений в тонких пленках исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и ПЭМ, электронно-дифракционным методом и методом рентгеновской дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Морфологию поверхности изучали при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 3D. Приготовление образцов для ПЭМ осуществляли фокусированным ионным пучком (FIB): выполняли поперечный срез и последующее утонение фольги до толщины 100 нм с целью обеспечения достаточной прозрачности.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения поверхности пленок SiC, полученных при различной температуре подложки 30 (а), 300 (б), 500 (в) и 700 (г) °C (образцы 1—4 соответственно). Характерной особенностью морфологии их поверхности на микроуровне является наличие квазисферических частиц, так называемых микрокапель [6, 7], размеры которых в большинстве случаев колеблются от 100 до 300 нм. Анализ литературных данных показал, что присутствие таких частиц типично для пленок карбида кремния, сформированных методом ИЛО. В качестве возможных источников образования микрокапель рассматривают всплески расплавленного слоя поверхности мишени при его закипании и разбрызгивание жидкой фазы под действием ударных волн перепада давления [4].

Поверхность образцов 1 и 2, синтезированных при относительно низких температурах (30—300 °C), в свободных от микродефектов (микрокапель) областях является гладкой. Это свидетельствует об аморфном характере пленочного покрытия. Поверхность пленок 3 и 4, полученных при температуре 500 и 700 °C, становится шероховатой, что может говорить о начале процессов кристаллизации. Образование кристаллической фазы подтверждается методом ПЭМ и микродифракции электронов (рис. 3). Как известно, вид микроэлектроннограммы определя-

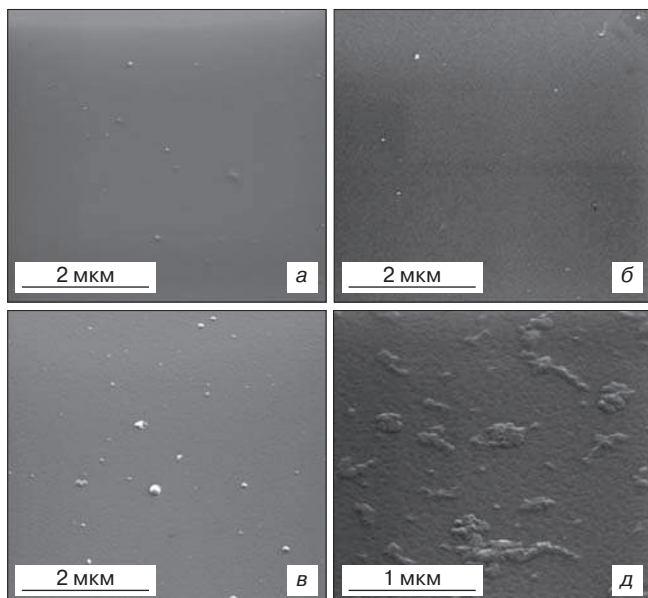


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности экспериментальных образцов, полученных на монокристаллическом кремнии (100) при различной температуре подложки  $T$ , °C: а — 30; б — 300; в — 500; г — 700

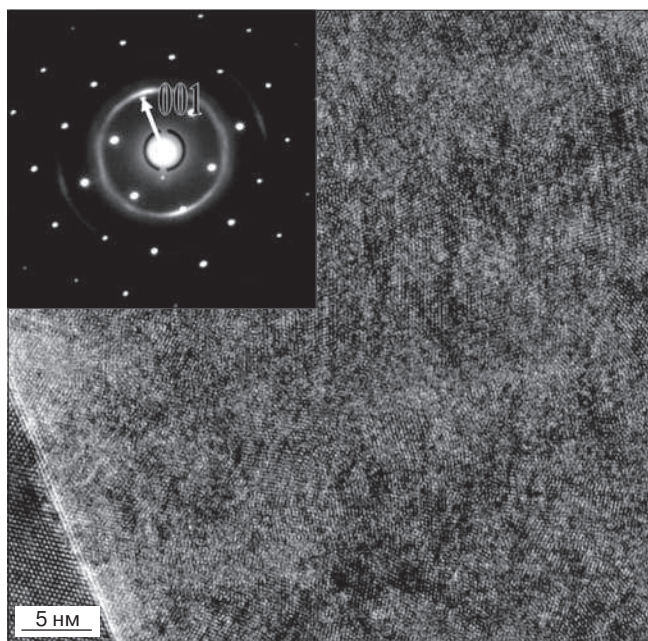


Рис. 3. ПЭМ-изображение высокого разрешения поперечного среза образца 4 тонкой пленки SiC, полученной при 700 °C на подложке Si (100).

Вставка — микродифрактограмма исследуемой области

ется структурным состоянием материала. На вставке к рис. 3 видна кольцевая электронограмма с наложением сильно уширенных по азимуту рефлексов, что свидетельствует о начале формирования некоторой текстуры. Вместе с тем радиальное размытие первого дифракционного кольца и очень слабые последующие дифракционные кольца говорят о наличии аморфной фазы, заполняющей пространство между соседними кристаллитами. Причем средний размер кристаллитов, как это видно из рис. 3, не превышает 5 нм.

В свою очередь, на рис. 4 представлена морфология поверхности образца SiC 5, полученного при

950 °C на подложке Si (100), и светлопольное ПЭМ-изображение его поперечного среза. На поверхности образца хорошо видны образования, имеющие ростовой характер и свидетельствующие об ориентированном росте пленки SiC относительно структуры подложки. Это предположение подтверждается данными ПЭМ высокого разрешения. Так, на рис. 5 приведено изображение области гетерограницы Si/SiC и данные микродифракции электронов, указывающие на формирование эпитаксиального слоя  $\beta$ -SiC. Качество гетерограницы, а также наблюдаемая точечная микродифрактограмма наглядно свидетельствуют о наследовании материалом пленки кристаллической структуры кремния.

Также, при данной температуре в объеме пленок наблюдаются микропоры (см. рис. 4, а). Их появление, по-видимому, связано с частичным окислением при высоких температурах кремниевой подложки кислородом, присутствующим в остаточных газах вакуумной камеры. Процесс образования микропор при сходных условиях описан в работе [8], и заключается в конденсации вакансий в кристалле кремния.

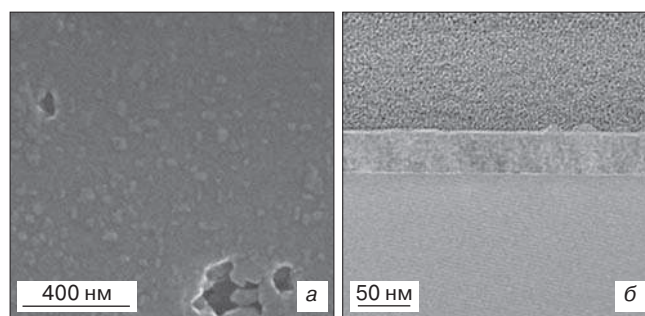


Рис. 4. РЭМ-изображение (а) поверхности образца 5, полученного при температуре 950 °C на подложке (100) Si, и светлопольное ПЭМ-изображение его поперечного среза (б)

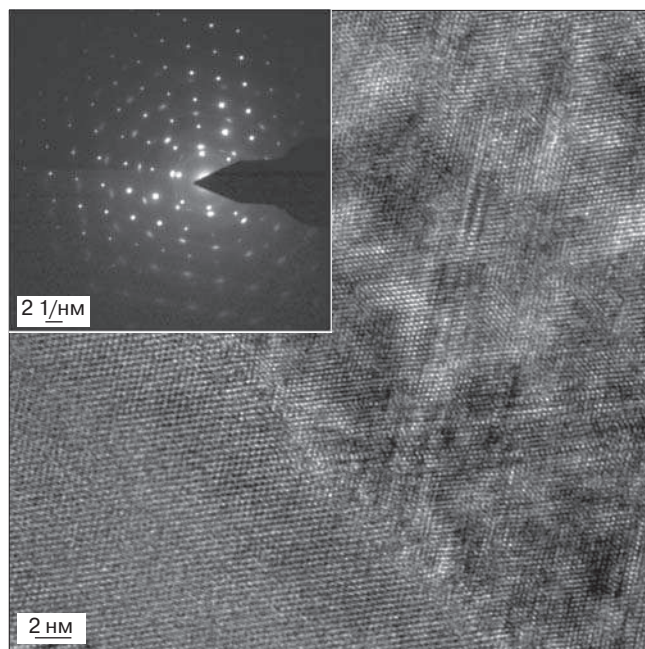


Рис. 5. ПЭМ-изображение высокого разрешения гетерограницы образца 5, полученного при температуре 950 °C на подложке Si (100).

Вставка — микродифрактограмма исследуемой области

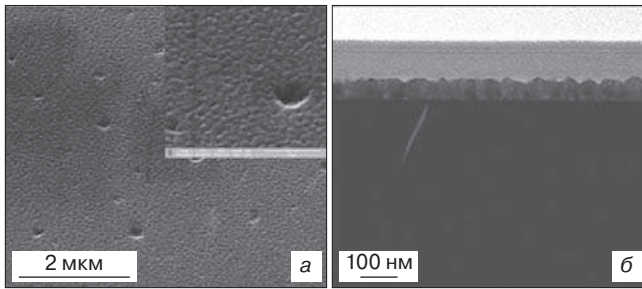


Рис. 6. РЭМ–изображение (а) поверхности образца 9, полученного при температуре 950 °С на подложке Si (111), и темнопольное ПЭМ–изображение (б) его поперечного среза

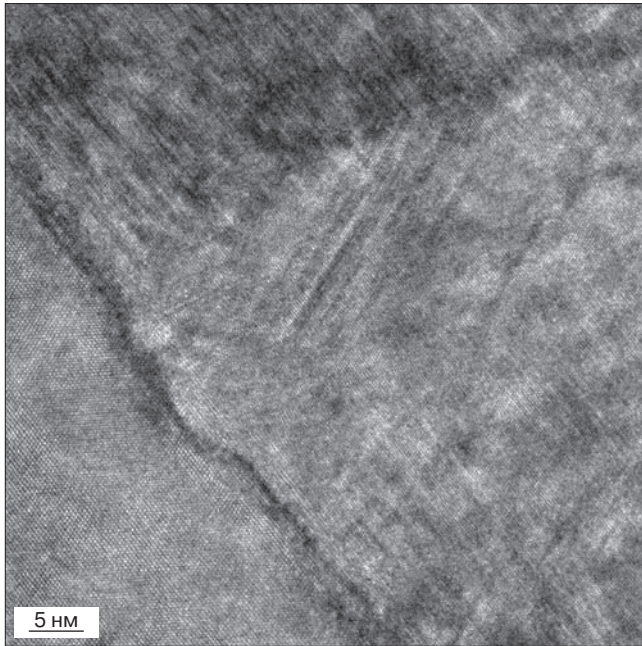


Рис. 7. ПЭМ–изображение высокого разрешения гетерограницы SiC/Si образца, полученного при температуре 950 °С на подложке Si (111)

Возникновение этих вакансий обусловлено термоактивированным переходом некоторых поверхностных атомов в положение адсорбированных, их связыванием с хемосорбированными атомами кислорода и последующей десорбцией молекул газа SiO.

В отличие от образца 5, полученного на Si (100), пленка, выращенная на Si (111) при той же температуре, имеет выраженную зернистую структуру с размером кристаллитов 50—100 нм (рис. 6, а). На рис. 6, б также приведено светлопольное изображение поперечного среза тонкопленочной структуры, полученное с помощью метода ПЭМ.

На рис. 7 приведено изображение гетерограницы Si/SiC в пределах одного зерна, а на рис. 8 — данные микродифракции электронов для образца 9. Здесь так же, как и для образца на подложке Si (100), хорошо видны точечные рефлекссы, соответствующие монокристаллическому состоянию участка, от которого получена микроэлектроннограмма. Результаты ее расшифровки представлены в табл. 2.

Межплоскостное расстояние определяли по формуле

$$d(h,k,l) = \frac{B}{Lk},$$

где  $L$  — расстояние от какого-либо рефлекса до центра электронограммы;  $k$  — масштабный коэффициент, 1/нм;  $B$  — длина масштабного отрезка на электронограмме. Величина  $B/k$  является постоянной прибора, необходимой для расчета межплоскостного расстояния. Расстояния  $L$  и  $B$  определялись в пикселях по изображению электронограммы в программе ImageJ.

Из табл. 2 следует, что полученные экспериментальные значения межплоскостных расстояний очень близки к расчетным для кубической решетки  $\beta$ -SiC. Однако следует отметить, что, в отличие от образца 5 (рис. 5), помимо основных рефлекссов, на рис. 8 наблюдается и ряд дополнительных. Расчет межплоскостных расстояний для этих рефлекссов показывает, что они относятся к областям двойникования.

Зависимость топологии поверхности образцов 6—8 (см. табл. 1), полученных на подложках Si (111), от температуры синтеза в целом аналогична зависи-

Таблица 2

Межплоскостные расстояния, полученные при анализе микроэлектроннограммы образца 9

Параметр решетки, нм	$d(hkl)$ , нм		$L$ , пикс	$B$ , пикс	$k$ , 1/нм	$H$	$K$	$L$
	Расчет	Эксперимент						
0,43596	0,21798	0,2160194	412	178	2	0	0	2
0,43596	0,2517016	0,2500000	356	178	2	1	-1	-1
0,43596	0,21798	0,2165450	411	178	2	0	0	-2
0,43596	0,2517016	0,2521246	353	178	2	-1	1	1
0,43596	0,1314469	0,1303075	683	178	2	1	-1	3
0,43596	0,1541351	0,1550523	574	178	2	-2	2	0
0,43596	0,1314469	0,1304985	682	178	2	-1	1	3
0,43596	0,1258508	0,1251758	711	178	2	-2	2	2

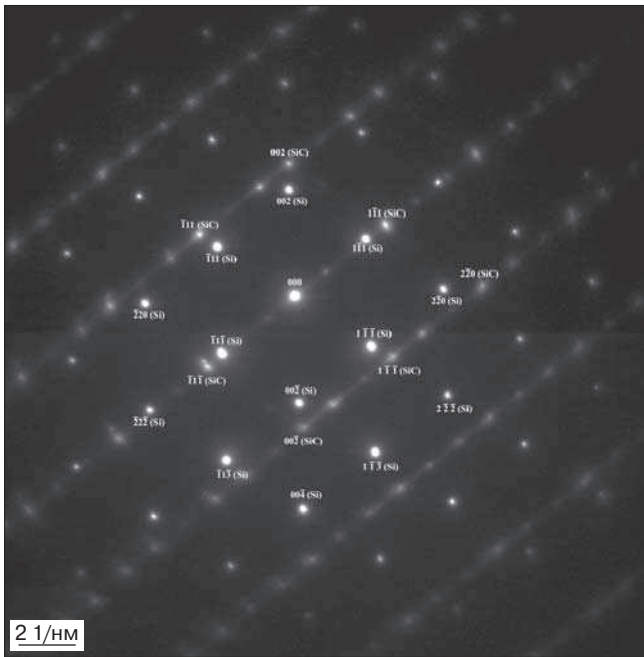


Рис. 8. Микродифрактограмма образца, полученного при температуре 950 °С на подложке Si (111)

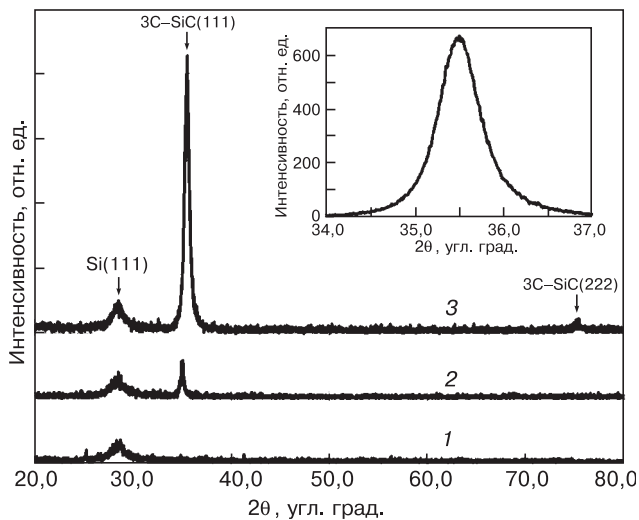


Рис. 9. Рентгенодифракционные спектры экспериментальных образцов, синтезированных при различных температурах подложки Si (111)  $T_{\text{подл}}$ , °С: 1 — 500; 2 — 600; 3 — 950. Вставка — кривая качания для пика (111)  $\beta$ -SiC

мости, представленной на рис. 2 для образцов на Si (100), и отражает изменение структуры пленочного покрытия от аморфной к кристаллической. Данный переход наглядно иллюстрируют рентгенодифракционные спектры, приведенные на рис. 9. Карбиду

кремния на них соответствуют пики дифракционного отражения от плоскостей (111) и (222)  $\beta$ -SiC при углах  $2\theta$  35,5 и 75,3° соответственно. Межплоскостные расстояния для этих рефлексов составляют 0,2520 и 0,1260 нм, что хорошо согласуется с данными табл. 2. На вставке к рис. 9 показана кривая качания от плоскостей (111), полученная в высоком разрешении (шаг сканирования 0,002° с экспозицией в каждой точке 4 с). Ширина кривой качания на половине высоты составляет  $\sim 0,56^\circ$ .

## Заключение

Методом вакуумного лазерного испарения керамической мишени получены тонкие субмикрометровые пленки карбида кремния на монокристаллическом кремнии. Изучено влияние температуры подложки на структурные свойства и морфологию поверхности экспериментальных образцов. Установлено, что при температуре выше 500 °С на Si (111) и (100) начинает формироваться кристаллическая фаза  $\beta$ -SiC. Обнаружено формирование текстурированных гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC при температуре подложки 950 °С.

### Библиографический список

1. Nishino, S. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductors / S. Nishino, J. Powell, H. Will // Appl. Phys. Lett. — 1983. — V. 42, Iss. 5. — P. 460—462.
2. Кукушкин, С. А. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // Физика твердого тела. — 2008. — Т. 50, вып. 7. — С. 1188—1195.
3. Fissel, A. MBE-growth of heteropolytypic low-dimensional structures of SiC / A. Fissel, U. Kaiser, B. Schröter, J. Kräußlich, W. Richter // Thin Solid Films. — 2000. — V. 380. — P. 89—91.
4. Vendan, M. Ultra-short pulsed laser deposition and patterning of SiC thin films for MEMS fabrication / M. Vendan, P. Molian, A. Bastawros // Mater. Sci. in Semiconductor Processing. — 2005. — V. 8, Iss. 6. — P. 630—645.
5. Кукушкин, С. А. Светодиод на основе III-нитридов на кремниевой подложке с эпитаксиальным нанослоем карбида кремния / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, С. Г. Жуков, Е. Е. Заварин, В. В. Лундин, М. А. Сеницын, М. М. Рожавская, А. Ф. Цацульников, С. И. Трошков, Н. А. Феоктистов // Письма в ЖТФ. — 2012. — Т. 38, вып. 6. — С. 90—95.
6. Ghica, C. Growth and characterization of  $\beta$ -SiC films obtained by fs laser ablation / C. Ghica // Appl. Surf. Sci. — 2006. — V. 252, Iss. 13. — P. 4672—4677.
7. Ristoscu, C. Femtosecond pulse shaping for phase and morphology control in PLD: Synthesis of cubic SiC / C. Ristoscu // Ibid. — 2006. — V. 252, Iss. 13. — P. 4857—4862.
8. Borman, V. D. Roughening of a Si(100) surface induced by the adsorption of oxygen near the solidoxide nucleation threshold / V. D. Borman, Yu. Yu. Lebedinskii, V. I. Troyan // J. Experimental and Theoretical Phys. — 1998. — V. 87, N. 1. — P. 133—145.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ с применением оборудования центра коллективного пользования «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников» НИЯУ МИФИ.