

Научная статья

УДК 539.234:546.261

DOI 10.18101/2306-2363-2024-3-11-19

СУБСТРУКТУРА ПЛЁНОК β -SiC, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ СКОЛА МОНО-Si В ВАКУУМЕ И НА ВОЗДУХЕ

© Солдатенко Сергей Анатольевич

кандидат физико-математических наук, доцент,
Воронежский государственный технический университет
Россия, 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84
cossack408@mail.ru

© Текутьева Вероника Олеговна

научный сотрудник,
Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина
Россия, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а
vk15011991@mail.ru

Аннотация: Методами ПЭМ, ДБЭ, АСМ, РЭМ и ЭОС исследованы структурно-фазовые превращения при карбидизации поверхности (111) Si, созданной расколом в процессе конденсации углерода (ювенильная поверхность), и поверхности, полученной предварительно расколом на воздухе в диапазоне температур от 1073 до 1173 К. Выявлен эффект ювенильной поверхности в процессе ее карбидизации при температурах 1123 и 1173 К, проявляющейся в том, что в этом случае формируется сплошная текстурированная пленка β -SiC с низким значением шероховатости. В случае неювенильной поверхности карбидная фаза образуется локально в местах пробоя естественного оксида.

Ключевые слова: карбид кремния, ювенильная поверхность, структура, субструктура, морфология, тонкие пленки.

Для цитирования

Солдатенко С. А., Текутьева В. О. Субструктура плёнок β -SiC, синтезированных на поверхности скола моно-Si в вакууме и на воздухе // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2024. Вып. 3. С. 11–19.

Введение

Карбид кремния — один из наиболее перспективных материалов для высокотемпературной, мощной, быстродействующей и радиационноустойчивой электроники. Высокая стоимость и сложность технологии получения монокристаллических пластин карбида кремния сдерживают массовое применение карбидкремниевой электроники [1]. Как альтернатива предполагаются эпитаксиальные гетероструктуры β -SiC/Si, хорошо совместимые с кремниевой технологией [2]. Но вследствие большого размерного несоответствия кристаллических решеток β -SiC и Si эпитаксиальным пленкам β -SiC на кремниевой подложке свойственна высокая плотность дефектов. И приборы, созданные на основе гетероструктур β -SiC/Si, уступают в качестве приборам, созданным на монокристаллических подложках SiC [3]. Для формирования гетероструктур β -SiC/Si с толщиной слоя карбида кремния 1–10 мкм широко используются различные химические и физические методы синтеза. В [4] показано, что вне зависимости от метода синтеза SiC на Si

наилучшее совершенство эпитаксиальных слоев β -SiC достигается с использованием предварительной карбидизации поверхности подложки, то есть создание эпитаксиального буферного слоя β -SiC толщиной 20–50 нм на поверхности Si. Функционально этот слой необходим для последующей гомоэпитаксии, а также для релаксации напряжений, возникающих вследствие большого размерного несоответствия сопрягающихся структур (20%) и большого различия коэффициентов термического расширения (8%) [5]. Карбидизацию поверхности проводят при температуре в диапазоне от 1123 до 1273 К, что на 200 градусов ниже температуры синтеза рабочего слоя β -SiC [6]. Температурный диапазон синтеза обусловлен требованиями к ориентации, субструктуре и морфологии буферного слоя, то есть этот слой должен иметь строгую ориентацию, наследуемую от подложки кремния, и морфологию с низкой шероховатостью.

Предназначение буферного слоя β -SiC на исходной подложке определило исследовательский интерес к его формированию. К настоящему моменту исследованы закономерности ориентированного роста (основное ориентационное соотношение отвечает принципу параллельности плотноупакованных направлений); типы дефектов (дефекты упаковки, микродвойниковые прослойки, антифазные границы, дислокации несоответствия); кинетика роста (установлено, что лимитирующей стадией является диффузия атомов кремния по границам зерен слоя β -SiC).

Рост слоя β -SiC на Si посредством транспорта кремния из подложки приводит к формированию в ее приграничной области полостей, что уменьшает площадь межфазного контакта SiC-Si и увеличивает шероховатость буферного слоя. Частично подавить развитие полостей позволяет оптимизация процесса карбидизации с использованием химических [7; 8] и физических [9] методов предварительной очистки поверхности кремниевой подложки. Согласно методикам, предложенным в этих работах, между процессами очистки поверхности подложки и последующей карбидизацией проходит временной интервал, достаточный для ослабления эффекта чистой поверхности. Максимальный эффект чистой поверхности может быть достигнут в процессе карбидизации поверхности свежего раскола монокристалла в вакууме (ювенильной поверхности), не только вследствие ее предельной чистоты, но и повышенной плотности ненасыщенных (оборванных) связей, активирующих ювенильную поверхность.

Цель работы: выявление эффекта ювенильной поверхности монокристалла кремния при ее карбидизации в процессе электродугового испарения углерода.

Экспериментальная часть

Синтез β -SiC проводили в процессе электродугового испарения и конденсации углерода на поверхность (111) раскола кристалла в вакуумной установке ВУП-5 с давлением остаточной атмосферы в камере $7 \cdot 10^{-3}$ Па. Время конденсации — 2 с, скорость конденсации — около 5 нм/с.

Для выявления эффекта ювенильной поверхности в синтезе SiC конденсацию углерода проводили в одном цикле на поверхность свежего раскола в вакууме и на поверхность раскола (неювенильная поверхность), произведенного на воздухе при температурах $T = 1073, 1123$ и 1173 К.

Ориентацию, структуру и субструктуру пленок SiC исследовали методом ПЭМ на электронном микроскопе Carl Zeiss Libra 120. Образцы для ПЭМ-

исследования готовили отделением пленки SiC от кремниевой подложки в растворе HF: HNO₃ = 1: 10.

Элементный состав карбидизированной поверхности кремния определяли методом оже-электронной спектроскопии (ЭОС) на спектрометре ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность определения кинетической энергии оже-электронов до 1 эВ. Анализатор — типа цилиндрического зеркала с коаксиальной пушкой. Энергия первичных электронов — 3 кэВ, угол падения — 45°.

Морфологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (NT-MDT) с кантилевером HA_NC Etalon и методом РЭМ на электронном микроскопе Tescan MIRA-3.

1. Результаты и их обсуждение

Ювенильная поверхность

На рисунке 1 представлены ПЭМ-изображение и картина микродифракции, характеризующие структуру и субструктуру пленки, формирующейся на ювенильной поверхности (111) Si при $T = 1073$ К. Отделенная от подложки пленка имеет аморфную структуру, кристаллические фазы не обнаружены. Тем не менее неоднородный контраст на участке с подложкой кремния свидетельствует о начале взаимодействия на межфазной границе пленка-подложка. Этим объясняется и присутствие на электронограмме рефлексов $1/3$ 422, возникающих при дифракции электронов в области межфазной границы кристаллической решетки кремния с нарушенной ABC-упаковкой.

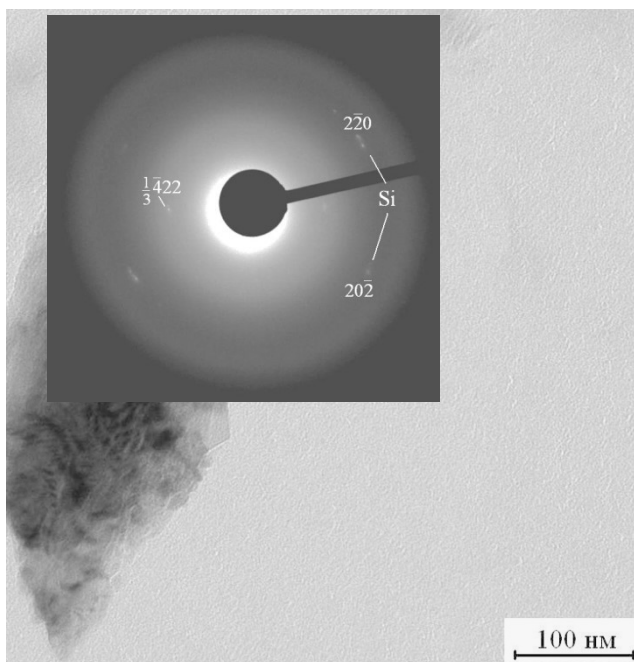


Рис. 1. Картина микродифракции и ПЭМ-изображение от пленки, сформированной на ювенильной поверхности (111)Si при температуре 1073 К

На рисунке 2 а,б представлены электронограмма общей дифракции и ПЭМ-изображения, характеризующие фазовый состав и субструктуру пленки, сформированной на ювенильной поверхности (111) Si при $T = 1123$ К. Анализ электронограммы показывает, что на ювенильной поверхности образуется ориентированная пленка фазы β -SiC с параметрами кристаллической решетки $a = 0.436 \pm 0.005$ нм. Субструктура пленки — нанокристаллическая с двухосной текстурой, отвечающей основному ориентационному соотношению:

$$(111), [1\bar{1}0] \text{ SiC} \parallel (111), [1\bar{1}0] \text{ Si} \quad (1)$$

в трех симметрично эквивалентных позициях с учетом двойниковых 60° и 180° ориентаций. Наряду с ориентацией (1) определены дополнительные двухосные текстуры по следующим соотношениям.

$$(115), [1\bar{1}0] \text{ SiC} \parallel (111), [1\bar{1}0] \text{ Si}, \quad (2)$$

$$(110), [1\bar{1}0] \text{ SiC} \parallel (111), [1\bar{1}0] \text{ Si}. \quad (3)$$

Азимутальное размытие текстур составляет около 10° .

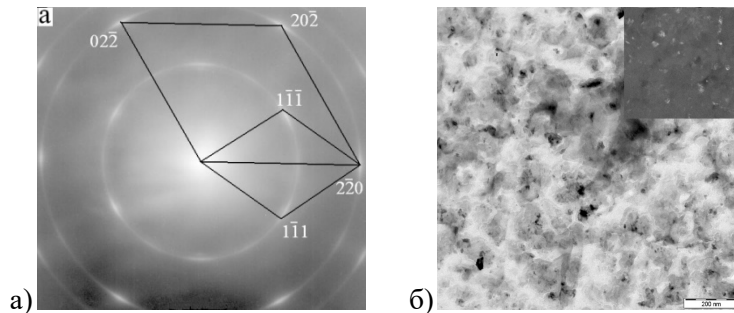


Рис. 2. Электронограмма общей дифракции (а). Светлопольное и темнопольное (в отражении 111) ПЭМ-изображения (б) от пленки, сформированной на ювенильной поверхности (111)Si при $T = 1123$ К.

Повышение температуры синтеза до 1173 К приводит к совершенствованию субструктуры и ориентации пленки β -SiC. Картина микродифракции и ПЭМ-изображения, представленные на рис. 3, иллюстрируют эти изменения. Из картины микродифракции следует, что в пленках карбида, полученных при этой температуре, азимутальное размытие текстуры не превышает 5° . Средний размер зерна составляет 30 нм, размер субзерен — около 7 нм.

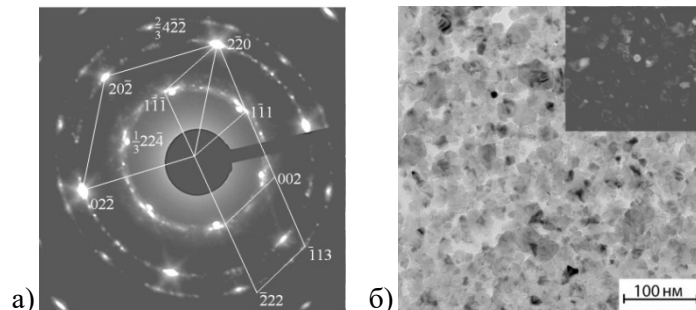


Рис. 3. Картина микродифракции (а), светлопольное и темнопольное в отражении 111 (б) ПЭМ-изображения пленки, сформированной на ювенильной поверхности (111)Si при $T = 1173$ К.

Ориентация пленки по соотношению (1) очевидна в силу выполнения в этом случае одновременно двух кристаллогеометрических критериев эпитаксии (параллельность плотноупакованных рядов решеток SiC и Si, высокая плотность совпадающих узлов на межфазной границе SiC/Si (рис. 3а)). Ориентация (2), не указанная на электронограмме (рис. 2а и 3а), показана на схеме сопряжения обратных решеток по (1) и (2) (рис.4б). Ориентация (2) образуется в результате двойникования по плоскостям $\{1\bar{1}1\}$ в зернах по (1). Ориентация (3) есть результат двойникования второго порядка, при этом ось $\langle 110 \rangle$ SiC разориентирована от $\langle 111 \rangle$ Si на 3.7° . Схема текстурированной поликристаллической пленки β -SiC в проекции $(1\bar{1}0)$ показана на рис. 4 в. Образование зерен по (1) в параллельной и двойниковых (60° и 180°) позициях обусловлено закономерностями эпитаксиального роста. Образование микродвойников первого и второго порядка по (2) и (3) происходит, по-видимому, вследствие релаксации термических напряжений сжатия.

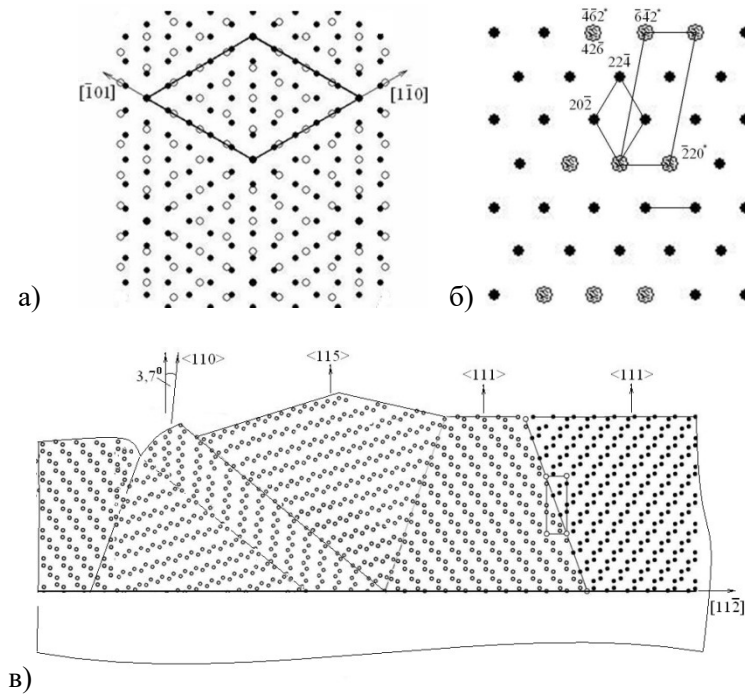


Рис. 4. Схемы сопряжения решеток β -SiC и Si в плоскости (111) (а), сопряжения обратных решеток β -SiC для ориентации (1) и (2) (б) и схема формирования текстурированной поликристаллической структуры пленки β -SiC в проекции $(1\bar{1}0)$ (в)

Согласно ПЭМ-изображениям (рис. 2б и 3б) для пленки β -SiC характерна блочно-мозаичная субструктура с высокой плотностью дефектов упаковки (ДУ) и микродвойниковых прослоек, что отражается на электронограммах появлением запрещенных для пространственной группы β -SiC рефлексов $1/3\ 422$ и тяжей в направлениях типа $\langle 112 \rangle$.

Результаты АСМ-исследования морфологии карбидизированной ювенильной поверхности скола (рис. 5) хорошо согласуются с результатами ПЭМ и показы-

вают, что при $T = 1123$ К на поверхности раскола формируется сплошная пленка со средним перепадом высот 6.5 нм и шероховатостью около 1.8 нм. Одноmodalность распределения высот на гистограмме свидетельствует об однородности морфологии пленки.

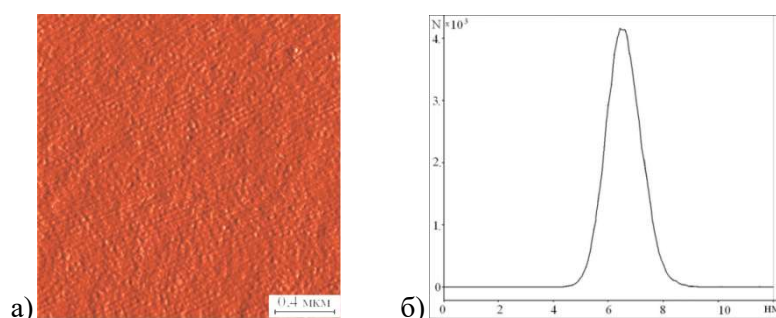


Рис. 5. АСМ-скан (а) и гистограмма распределения высот (б) ювенильной поверхности, карбидизированной при $T = 1123$ К

Неювенильная поверхность

На рисунке 6 представлены РЭМ-изображения, характеризующие морфологию неювенильной поверхности (111) Si, карбидизированной при $T = 1123$ К (а) и $T = 1173$ К.

При $T = 1123$ К карбидная фаза представлена островками с поперечным размером — 150 нм с кристаллографической гранкой (рис. 6а). При $T = 1173$ К размер и плотность островков соответственно выше, чем при $T = 1123$ К, и составляет 700 нм (рис. 6б).

Островки высотой до 110 нм зарождаются на террасах в местах пробоя тонкой пленки естественного оксида (SiO_2). Точки пробоя оксида хорошо проявляются на АСМ-скане в режиме DFL (рис. 7а). Глубина ямок составляет около 2 нм, ширина террас — около 2 мкм, высота террас достигает 18 нм (рис. 7б).

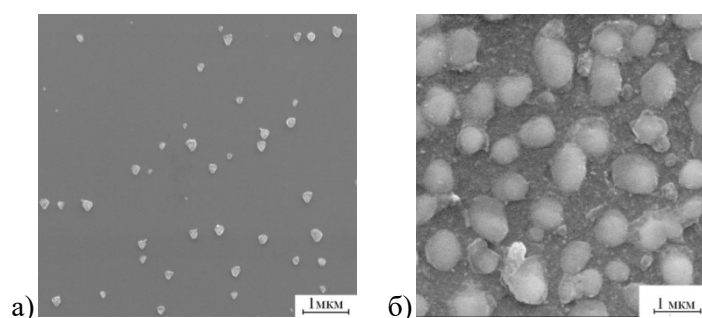


Рис. 6. РЭМ-изображения пленок β -SiC на неювенильной поверхности раскола (111)Si, сформированных при $T = 1123$ К (а) и $T = 1173$ К (б)

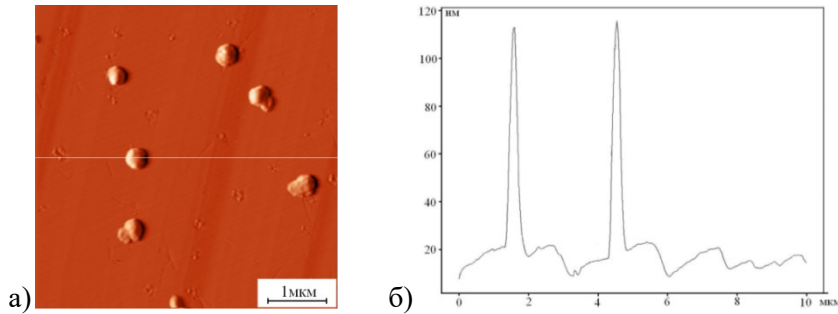


Рис. 7. АСМ-скан в режиме постоянной силы (DFL) (а) и перепад высот по линии скана (б) неювенильной поверхности, карбидизированной при $T = 1123$ К

Присутствие на неювенильной поверхности слоя естественного оксида подтверждается анализом оже-спектра. Так, в приповерхностных слоях (глубина около 1 нм) скола (111)Si содержится 60% углерода, 35% кремния и около 5% кислорода. Пик О KLL (503 эВ) соответствует аморфной форме SiO_2 . Положение и вид пиков С KLL (269 эВ) и Si LMM (93 эВ) — аморфной форме углерода и кремния [10]. Для сравнения в верхней части рисунка 8 представлен эталонный спектр от глубинных слоев пленки β -SiC, полученной на Si в подобных условиях. На эталонном спектре SiC пик электроположительного элемента Si LMM (91 эВ)

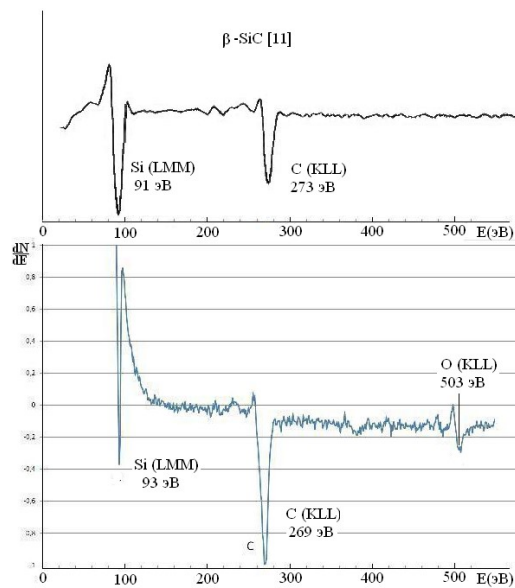


Рис. 8. Дифференцированный оже-спектр с карбидизированной при $T = 1123$ К неювенильной поверхности (111) Si. Эталонный оже-спектр от пленки SiC (сверху) [11]

сдвинут в низкоэнергетическую сторону, а пик С KLL (273 эВ), напротив, сдвинут в сторону более высоких энергий. Таким образом, по данным оже-спектроскопии, неювенильная поверхность покрыта слоем естественного оксида, аморфным углеродом и аморфным кремнием. Последний, вероятно, поступает из окон пробоя оксида кремниевой подложки.

ПЭМ-изображение и электронограмма, представленные на рисунке 9, характеризуют субструктуру островков β -SiC, образованных при $T = 1173$ К. Субструктура островков β -SiC — поликристаллическая с размерами зерен от 20 до 40 нм и субзерен около 10 нм. Для субзерен характерна высокая плотность ДУ и микродвойниковых прослоек, чем и объясняются запрещенные рефлексy 1/3 422 и 200 на электронограмме (рис. 9а). Пучности на кольце 220 дают текстурированные зер-

на, расположенные вблизи ямок пробоя естественного оксида SiO₂. Зерна вдали от ямок не ориентированы, что обусловлено латеральным ростом островков β-SiC на слое оксида за счет диффузии атомов Si из точек пробоя.

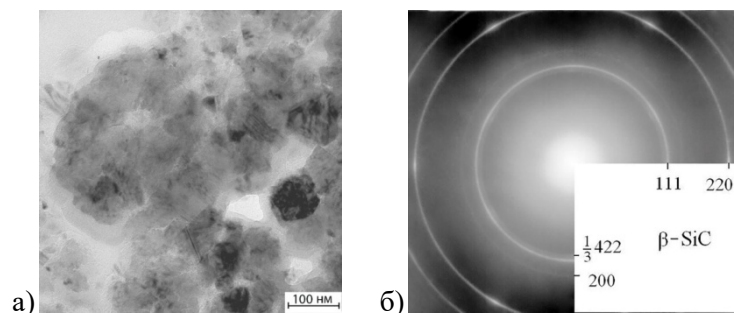


Рис. 9. ПЭМ-изображение (а) и электронограмма общей дифракции (б) пленки β-SiC на неювенильной поверхности Si(111) при $T = 1173$ К

Заключение

Эффект ювенильной поверхности кремниевой подложки в процессе ее карбидизации при температуре в диапазоне от 1123 до 1173 К проявляется в том, что в этом случае формируется сплошная текстурированная пленка β-SiC с низким значением шероховатости. В случае неювенильной поверхности карбидная фаза образуется локально в местах пробоя естественного оксида. Увеличение размеров островков карбидной фазы осуществляется за счет латеральной диффузии кремния из точек пробоя оксида.

Литература

1. Дубневский А. Электроника на карбиде кремния: мощнее, быстрее, надежнее. *Электротехнический рынок*. 2021. № 4–5(100–101). С. 14–17. Текст: непосредственный.
2. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния // *Физика твердого тела*. 2014. № 56(8). С. 1457–1485. Текст: непосредственный.
3. Via F. La, Severino A., Anzalone R. et al. From thin film to bulk 3C-SiC growth: Understanding the mechanism of defects reduction. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018; 78: 57–68.
4. Severino A., D'Arrigo G., Bongiorno C. et al. Thin crystalline 3C-SiC layer growth through carbonization of differently oriented Si substrates. *Journal of Applied Physics*. 2007; 102: 023518-1–023518-10.
5. Severino A. 3C-SiC epitaxial growth on large area silicon: Thin films. *Silicon Carbide Epitaxy. Research Signpost*. 2012: 145–191.
6. Ferro G. C-SiC Heteroepitaxial Growth on Silicon: The Quest for Holy Grail. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2015; 40(1): 56–76.
7. Massoubre D., Wang L., Chai J. et al. Single-crystalline 3C-SiC thin-film on large Si substrate for photonic applications. *Nanotechnology: MEMS, Fluidics, Bio Systems, Medical, Computational & Photonics*. 2014; 2: 416–419.
8. Wijesundara M. B. J. and Azevedo R. *Silicon Carbide Microsystems for Harsh Environments*. Springer, 2011, XVI. 232 p.
9. Mishra N., Hold L., Iacopi A. et al. Controlling the surface roughness of epitaxial SiC on silicon. *Journal of Applied Physics*. 2014; 115: 203501-1–203501-8.

C. A. Soldatenko, V. O. Tekutyeva. Субструктура плёнок β -SiC, синтезированных на поверхности скола моно-Si в вакууме и на воздухе

10. Miyoshi K., Buckley D. H. Surface chemistry and friction behavior of the silicon carbide (0001) surface at temperatures to 1500 deg C. *NASA Technical Paper-1813*. 1981: 1–10.

11. Beisenov R., Ebrahim R., Zommodian A. et al. AES Studies of Heteroepitaxial SiC Films Deposited on Si and on Sapphire Substrates by MOCVD. *Eurasian Chemical-Technological Journal*. 2013; 15: 259–263.

Статья поступила в редакцию 08.09.2024; одобрена после рецензирования 23.10.2024; принята к публикации 28.10.2024.

SUBSTRUCTURE OF β -SiC FILMS SYNTHESIZED ON THE CLEAVAGE SURFACE OF MONO-Si IN VACUUM AND IN AIR

Sergey A. Soldatenko

Cand. Sci. (Phys. and Math.), A/Prof.,
Voronezh State Technical University
84 20-letiya Oktyabrya St., Voronezh 394006, Russia
cossack408@mail.ru

Veronika O. Tekutyeva

Researcher,
Professor Zhukovsky and Gagarin Air Force Academy
54a Starykh Bolshevikov St., Voronezh 394064, Russia
vk15011991@mail.ru

Abstract. We have studied the structural and phase transformations during carbidization of the (111) Si surface created by cleavage during carbon condensation (juvenile surface) and the surface obtained by preliminary cleavage in air in the temperature range from 1073 to 1173 K using ARM, HEED, AFM, SEM and EOS methods. It has been revealed that during carbidization of the juvenile surface at temperatures of 1123 and 1173 K, a continuous textured β -SiC film with a low roughness value is formed. In the case of a non-juvenile surface, the carbide phase is formed locally at the sites of native oxide breakdown.

Keywords: silicon carbide, juvenile surface, structure, substructure, morphology, thin films.

For citation

Soldatenko S. A., Tekutyeva V. O. Substructure of β -SiC Films Synthesized on the Cleavage Surface of Mono-Si in Vacuum and in Air. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics*. 2024; 3: 11–19 (In Russ.).

The article was submitted 08.09.2024; approved after reviewing 23.10.2024; accepted for publication 28.10.2024.