

Гетероепітаксійний ріст SiC на підкладках поруватого Si методом заміщення атомів

В.В. Кідалов¹, С.А. Кукушкін^{2,3,4,5}, А.В. Осіпов^{2,3,4,5}, А.В. Редьков^{2,5}, А.С. Гращенко²,
І.П. Сошніков^{5,6}, М.Е. Бойко⁶, М.Д. Шарков⁶, А.Ф. Дяденчук¹

¹ Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

² Інститут проблем машинознавства РАН, пр. Великий, 61, 199178 Санкт-Петербург, Росія

³ ITMO Університет, пр. Кронверкський, 49, 199178 Санкт-Петербург, Росія

⁴ Російський державний педагогічний університет імені О. І. Герцена, наб. ріки Мойки, 48, 191186 Санкт-Петербург, Росія

⁵ Санкт-Петербурзький національний дослідний академічний університет РАН, вул. Хлопіна, 8/3, 194021 Санкт-Петербург, Росія

⁶ Фізико-технічний інститут імені А. Ф. Іоффе, вул. Політехнічна, 26, 194021 Санкт-Петербург, Росія

(Одержано 26.03.2018, опубліковано online 25.06.2018)

У роботі розглянуто властивості плівок карбїду кремнію, отриманих на поруватих підкладках кремнію методом заміщення атомів. На макропоруватих підкладках Si (100) отримано плівки карбїду кремнію, що «огортають» порувату поверхню. Дана структура може знайти застосування при виготовленні електродів суперконденсаторів. На мезопоруватих підкладках Si (100) отримано полікристалічні плівки карбїду кремнію 3С-SiC з розміром зерен 27 нм. Монокристалічні епітаксійні плівки карбїду кремнію 3С-SiC, отримані на мезопоруватих підкладках Si (111), володіють малою площею контакту між Si та SiC, що дозволяє ефективно «відв'язати» механічні напружки, які виникають внаслідок відмінностей у коефіцієнтах термічного розширення і параметрах ґраток кремнію і карбїду кремнію. Виявлено, що наявність пор у приповерхневих шарах Si призводить до значної релаксації напружень у плівках SiC, що відкриває шлях до вирощування товстих шарів GaN на темплейті SiC/porous Si/Si.

Ключові слова: Метод заміщення атомів, Поруватий буферний шар, SiC, Поруватий Si, Si, Епітаксійні плівки, 3С-SiC.

DOI: [10.21272/jnep.10\(3\).03026](https://doi.org/10.21272/jnep.10(3).03026)

PACS numbers: 78.30Fs, 78.55m, 61.43Gt, 81.65.Cf

1. ВСТУП

Широкозонні напівпровідники GaN, AlN та ZnO є найбільш привабливими матеріалами для створення світлодіодів, лазерних діодів, сонячних елементів, польових транзисторів [1, 2]. Зазвичай плівки цих з'єднань отримують на підкладці сапфіру, але висока розбіжність параметрів ґраток між підкладкою та плівкою потребує використання буферних шарів [3, 4]. Таким шаром може бути плівка SiC. Однак комерційна вартість виготовлення монокристалічних плівок SiC дуже висока. Рішенням цієї проблеми стало б створення монокристалічних плівок SiC з низькою щільністю дислокацій на поверхні пластин Si. Підкладка Si може бути кандидатом для подальшого зниження вартості виготовлення плівок SiC великої площі. Перевагою є також те, що при використанні підкладки Si, наприклад, для виготовлення світлодіодів на основі GaN або ZnO, плівки можуть бути сумісні й інтегровані з Si для формування всіх оптоелектронних пристроїв на основі Si. Спроби створення карбїд кремнієвого шару на кремнієвій підкладці робилися неодноразово [5, 6], однак до теперішнього часу в SiC/Si структурах не вдалося створити шари карбїду кремнію з низькою щільністю дислокацій. Основними причинами цього є: велика різниця в структурі кристалічних ґраток SiC і Si. Протягом останнього часу були перевірені найрізноманітніші способи усунення таких неузгодженостей. Однак існуючі методи вирощування плівок SiC на Si, не дозволяють отримувати досконалі за своєю

структурою плівки карбїду кремнію.

У цій статті для отримання плівок SiC на монокристалічних підкладках кремнію пропонується використовувати нанопоруватий шар Si, який відіграє роль м'якої підкладки та підлаштується під структуру плівки SiC, зменшуючи механічні напруження, викликані невідповідністю ґраток SiC і Si.

Використання поруватих шарів для зменшення пружних деформацій, що виникають у гетероструктурі, були розглянуті нами на прикладі структури GaN/porous-GaAs/GaAs [7, 8].

Плівку карбїду кремнію в даній роботі отримано методом хімічного заміщення атомів [9], який дозволяє успішно поєднати переваги як карбїду, так і кремнію, і отримувати тонкі плівки монокристалічного SiC на підкладках Si у відносно низькотемпературних процесах (1200-1350 °C), які не потребують великих енерговитрат. Відмінною особливістю цього методу є те, що плівка карбїду кремнію утворюється безпосередньо в приповерхневому об'ємі підкладки і з її матеріалу - кремнію, шляхом заміщення частини атомів Si на C [9]. Властивості плівок SiC охарактеровано за допомогою кількох методів. Скануюча електронна мікроскопія (SEM) використовувалася для вивчення поверхневої морфології вирощених плівок. Для дослідження гетероструктури SiC/porous-Si/Si використано SEM поперечного перерізу. Раманівська спектроскопія – для визначення фазового складу отриманих плівок. Кристалічність та орієнтація вирощених плівок визначалися рентгенівською дифракцією (XRD).

2. ПЛІВКА КАРБІДУ КРЕМНІЯ НА МАКРОПОРУВАТОМУ КРЕМНІЇ (100)

2.1 Отримання макропоруватого Si (100)

Як підкладки для вирощування SiC було використано пластини кремнію Si *n*-типу провідності орієнтації (100) з питомим опором 1,0-1,5 Ом·см, на які було нанесено систему періодичних макропор.

Для нанесення впорядкованої макропоруватої структури було використано технологію електрохімічного травлення [10]. На першому етапі на поверхні кремнієвої пластини *n*-типу створюється плівка SiO₂, в якій методом фотолітографії формується сітка правильних отворів (вікон). Далі у вікнах створюються ямки травлення у вигляді перевернутих пірамід. Після цього проводиться електрохімічне травлення при додатковому підсвічуванні з тильного боку [11].

На рис. 1 наведено мікрофотографію поверхні профільованого Si орієнтації (100) з ансамблем макропор зняті за допомогою растрового електронного мікроскопу (РЕМ).

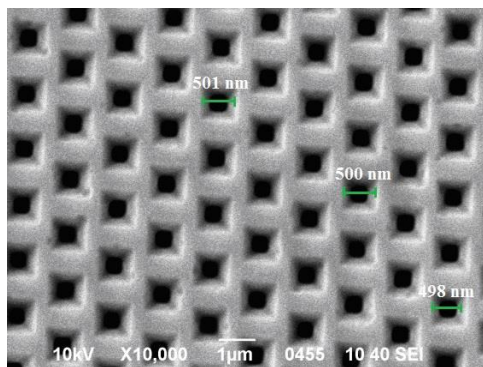


Рис. 1 – РЕМ-зображення поверхні макропоруватого Si (100)

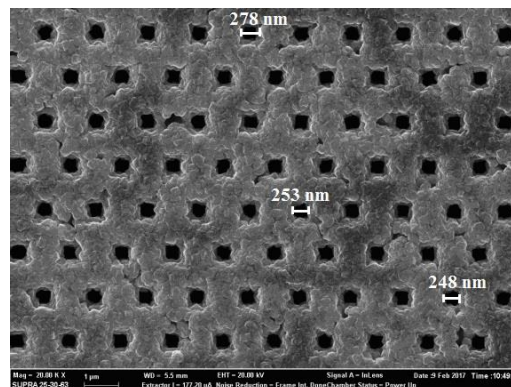
Пори в Si (100) розташовані перпендикулярно поверхні Si. Діаметр пор досліджуваних зразків становить близько ~500 нм, середня глибина поруватого шару ~150 мкм, відстань між центрами пор ~1,4 мкм.

2.2 Дослідження плівок SiC на поверхні макропоруватого Si

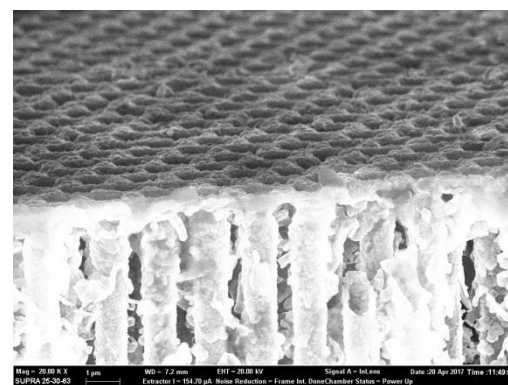
На зразках поруватого Si (рис. 1), методом заміщення атомів [9], на розробленій в [13] установці, були сформовані шари карбиду кремнію. Для цього зразки були піддані відпалу в атмосфері суміші газів монооксиду вуглецю (CO) і силану (SiH₄). Температура росту становила 1290 °С, час відпалу – 20 хвилин, загальний тиск газової суміші – 53 Па.

РЕМ-зображення поверхні і поперечних перерізів структури SiC/porous-Si/Si демонструють істотну зміну морфології поверхні після синтезу. На поверхні спостерігається структура з невеликих, близько десятків-сотні нанометрів, кристалітів. Зразок зберігає вихідну структуру у вигляді сітки. Діаметр пор зменшується практично в 2 рази, від вихідних 500 нм (рис. 1, а) до 250-300 нм (рис. 2, а). На поперечному перерізі цього зразку (рис. 2, б) видно, що простір між порами, раніше зайнятий кремнієм, став порожнім, а стінки, що оточують пори, мають товщину близько 150 нм. Таким чином, з огляду на зменшення діаметру пор, можна зро-

бити оцінку, що звільнений від кремнію об'єм близький до об'єму, який зайнятий карбідом кремнію після процесу росту. Це добре узгоджується з тим фактом, що об'єм кристалічної комірки SiC кубічного політипу (81,5 Å) приблизно в 2 рази менше, ніж об'єм комірки кремнію (160,1 Å) [12]. Глибина, на якій спостерігаються зміни в структурі речовини, за даними РЕМ-вимірювань становить близько 115 мкм.



а



б

Рис. 2 – РЕМ-зображення плівки SiC на поверхні макропоруватого Si (100): а) поверхня плівки; б) поперечний переріз

На рис. 3 представлені раманівські спектри зразків до та після відпалу. Спектри зразків після обробки демонструють наявність ліній карбиду кремнію кубічного політипу в області 794 см⁻¹ і 965 см⁻¹ [12], а також лінії кремнію 521 см⁻¹ [12]. Лінії, що відповідають гексагональним політипам SiC не спостерігалися.

Рентгеноструктурний аналіз зразків також показав однозначну присутність тільки кубічної фази карбиду кремнію за наявністю рефлексів (002), (113), (115) і (224), причому останні повторювалися при азимутному обертанні зразка кожні 90° навколо осі <001>. Таким чином, епітаксійний ріст кубічного SiC був орієнтований вздовж напрямку <001> перпендикулярно фізичній площині підкладки, тобто, збігався з віссю <001> підкладки кремнію.

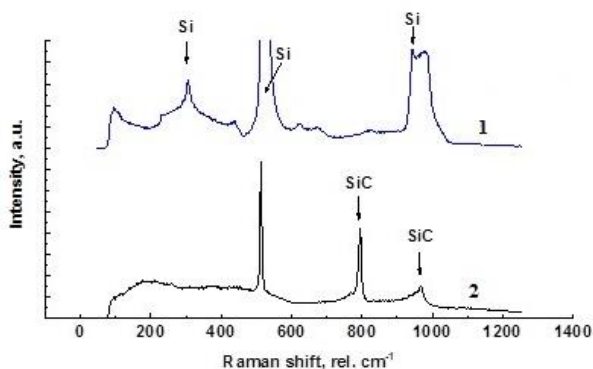


Рис. 3 – Раманівські спектри поверхні вихідного Si (1) та плівки SiC (2)

Для оцінки розмірів частинок кубічного SiC у напрямку <001> використовувалася модель Селякова-Шерера (див., наприклад, [13]):

$$L = \frac{K\lambda}{W \cos \theta},$$

де λ - довжина хвилі, W - FWHM рефлексу в радіанах уздовж 2θ - шкали, θ - утве положення рефлексу, K - безрозмірний параметр, що залежить від форми кристалітів. Оцінка розмірів зерен карбіду кремнію становить 7,70 і 8,65 нм в напрямках <001> і <113> відповідно.

З рис. 2, а видно, що шар SiC вздовж напрямку (001) складається з дископодібних «пластинок», що лежать один на одному. Приблизна оцінка їх товщини, при порівнянні з масштабною лінійкою, наведеною на рисунку, показує, що їх товщина дійсно знаходиться в межах 20-60 нм. Таким чином, отримані оцінки розмірів частинок кубічного SiC узгоджуються з припущенням про форму частинок. Слід, однак, враховувати, що в розширення рефлексів рентгенівських спектрів вагомий внесок робить не тільки ефект, обумовлений просторовими розмірами зерен (Селякова-Шерера), але і мікродеформації в атомній матриці зразка, а також апаратні чинники. Тому реальні розміри нанокластерів, що складаються з конгломератів частинок, можуть бути значно більші, ніж значення, обчислені за оцінкою півширини піків (FWHM) відповідно до моделі Селякова-Шерера [13].

3. ПЛІВКА КАРБІДУ КРЕМНІЮ НА МЕЗОПОРУВАТОМУ КРЕМНІЇ (100)

3.1 Отримання мезопоруватого Si (100)

Для росту SiC як підкладки були використані пластини Si (100), на які була нанесена система періодичних мезопор. Мезопоруватий кремній було отримано методом електрохімічного травлення монокристалічних пластин Si (100) *p*-типу провідності.

Діаметр пор цього типу зразків за даними електронної мікроскопії становив близько 17 нм, глибина поруватого шару ~ 240 нм.

3.2 Отримання та дослідження властивостей плівок SiC на поверхні мезопоруватого Si

(100)

Плівку SiC було сформовано методом заміщення атомів на поверхні мезопоруватого Si (100) (рис. 4). Зразки піддавалися відпалу в атмосфері суміші газів монооксиду вуглецю (CO) і силану (SiH₄) за тих самих умов, що і зразки мезопоруватого кремнію ($t = 1290$ °C, $\tau = 20$ хвилин, $P = 53$ Па).

На рис. 4 представлено мікрофотографію поперечного перерізу структури SiC/porous-Si/Si.

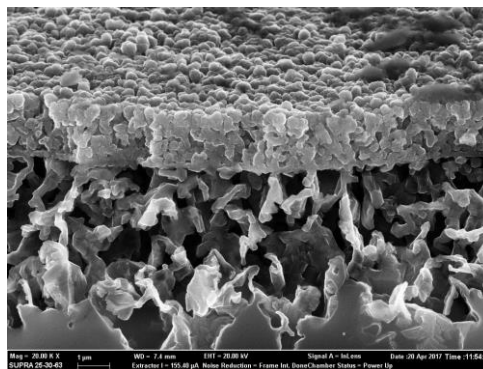


Рис. 4 – РЕМ-зображення поперечного перерізу плівки SiC на поверхні мезопоруватого Si (100)

На зразку вихідна структура пор не збереглася і його поверхня однорідно покрита кристалітами. Глибина формування карбіду кремнію становить порядку одиниць мікрон. РЕМ-зображення (рис. 4) демонструє, що плівка практично «висить» над підкладкою Si.

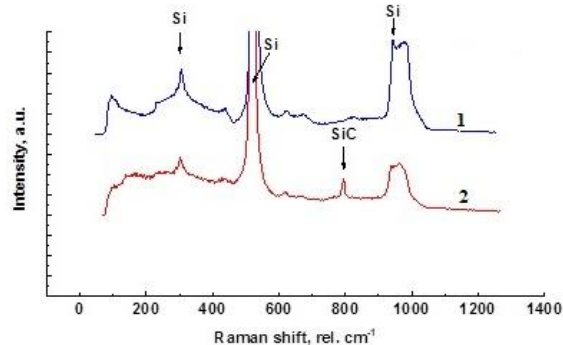


Рис. 5 – Раманівські спектри поверхні вихідного Si (1) та плівки SiC (2)

На рис. 5 представлені раманівські спектри зразків до та після обробки. Спектри зразків після обробки демонструють наявність ліній карбіду кремнію кубічного політипу в області 794 см⁻¹ і 965 см⁻¹ [12], а також лінії кремнію 521 см⁻¹ [12]. Лінії, що відповідають гексагональним політипам SiC не спостерігалися.

Аналізуючи результати представлені на рис. 3 і 5, можна помітити, що інтенсивність ліній SiC є значно вищою на зразку з макропорами. Ймовірно це пов'язано з товщиною плівки.

4. ПЛІВКА КАРБІДУ КРЕМНІЮ НА МЕЗОПОРУВАТОМУ КРЕМНІЇ ОРІЄНТАЦІЇ (111)

4.1 Отримання мезопоруватого Si (111)

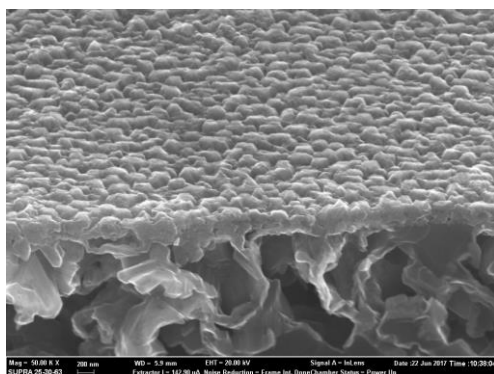
Для вирощування плівок SiC як підкладки було використано пластини Si *n*-типу провідності орієнтації (111), на які методом електрохімічного травлення нанесено систему періодичних мезопор.

Пори на Si (111) *n*-типу провідності мають діаметр ~ 10 - 15 нм і проникають у підкладку Si на глибину приблизно рівну ≈ 220 нм.

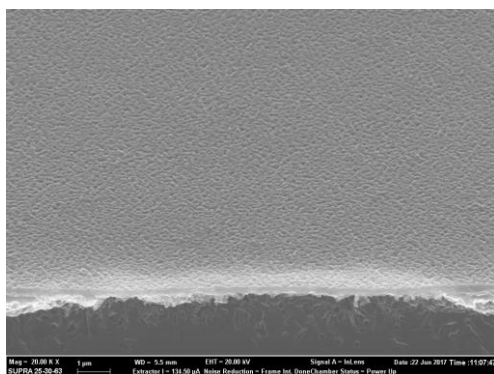
Пори в Si (111) розташовані під кутом до поверхні. Пов'язано це з тим, що швидкість травлення в напрямку $\langle 111 \rangle$ найповільніша. Вона приблизно на порядок менше швидкості травлення в напрямку $\langle 100 \rangle$.

4.2 Отримання та дослідження властивостей плівок SiC на поверхні мезопоруватого Si (111)

Плівку SiC сформовано методом заміщення атомів на поверхні мезопоруватого Si (111). Частину зразків було піддано відпалу в атмосфері суміші газів монооксиду вуглецю (CO) і силану (SiH₄) за тих самих умов, що і зразки макро- та мезопоруватого Si (100): $t = 1290$ °C, $\tau = 20$ хвилин, $P = 53$ Па. Решта зразків піддавалася відпалу при тиску $P = 133$ Па.



а



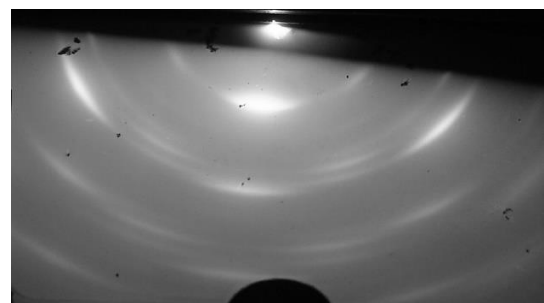
б

Рис. 6 – РЕМ-зображення плівки SiC на поверхні мезопоруватого Si (111) вирощеної при тиску 53 Па (а) та 133 Па (б)

На рис. 6 представлено РЕМ-зображення гетероструктури SiC/porous-Si/Si. Поверхня плівки SiC, вирощеної при невеликому тиску CO (рис. 6, а) є досить шорсткою та покритою пірамідальними виступами, а шар SiC, синтезований при більшому тиску, є більш гладким (рис. 6, б). За невеликого

тиску CO об'єм порот в Si під плівкою SiC стає більшим (рис. 6, а), ніж у випадку росту SiC при тиску CO $P = 133$ Па (рис. 6, б).

На рис. 7, а приведено електронограму зняту з поверхні плівки, вирощеної при тиску $P_{CO} = 53$ Па, на рис. 7, б – електронограму зняту з поверхні плівки, вирощеної при $P_{CO} = 133$ Па. Добре видно, що електронограма на першому рисунку відповідає полікристалічному, а на другому - епітаксійному монокристалічному шару карбиду кремнію високої якості. Це пов'язано з тим, що з підвищенням тиску CO збільшується швидкість утворення суцільного шару SiC, який обмежує доступ газу CO вглиб підкладки Si і не призводить до її травлення під шаром SiC. Отже, експеримент показав, що наявність пор у приповерхневих шарах Si призводить до значної релаксації механічних напружень у плівках SiC, викликаних відмінностями в коефіцієнтах термічного розширення між SiC і Si і плівки карбиду кремнію є монокристалічними.



а



б

Рис. 7 – Електронограми плівок SiC отриманих на поверхні Si з впорядкованою системою мезопор орієнтації (111) вирощеної при тиску 53 Па (а) та 133 Па (б)

5. ВИСНОВКИ

Таким чином, у ході роботи було досліджено процес формування плівки карбиду кремнію методом заміщення атомів на макропоруватій підкладці Si орієнтації (100) та мезопоруватих підкладках Si орієнтації (100) та (111).

При використанні як підкладки макропоруватого Si (100), шар SiC складається з дископодібних «пластинок», глибина, на якій спостерігаються зміни в структурі речовини, за даними РЕМ-вимірювань, становить близько 115 мікрон, з теоретичних розрахунків і результатів рентгеноструктурного аналізу випливає, що розмір кристалітів знаходиться в межах 20-60 нм.

При нанесенні плівки SiC на мезопоруваті підкладки Si (100) вихідна структура пор не зберігається і його поверхня однорідно покрита кристалітами кулястої форми, глибина формування шару карбиду кремнію становить порядку одиниць мікрон, а плівка практично «висить» над підкладкою Si.

Дослідження показали, що в разі присутності пор

на поверхні, кремній цілком перетворюється в карбід кремнію до глибин, що відповідають глибині вихідних пор, до того ж здатні значно релаксувати механічні напруження в плівках SiC, викликані відмінностями КТР між SiC та Si. Раманівський і рентгеноструктурний аналіз свідчать про те, що плівка складається з карбиду кремнію кубічного політипу.

Гетероэпитаксиальный рост SiC на подложках пористого Si методом замещения атомов

В.В. Кидалов¹, С.А. Кукушкин^{2,3,4,5}, А.В. Осипов^{2,3,4,5}, А.В. Редьков^{2,5}, А.С. Гращенко²,
И.П. Сошников^{5,6}, М.Е. Бойко⁶, М.Д. Шарков⁶, А.Ф. Дяденчук¹

¹ Бердянский государственный педагогический университет, ул. Шмидта, 4, 71100 Бердянск, Украина

² Институт проблем машиноведения РАН, пр. Большой, 61, 199178 Санкт-Петербург, Россия

³ ИТМО Университет, пр. Кронверкский, 49, 199178 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, наб. реки Мойки, 48, 191186 Санкт-Петербург, Россия

⁵ Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет РАН, ул. Хлопина, 8/3, 194021 Санкт-Петербург, Россия

⁶ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

В работе рассмотрены свойства пленок карбида кремния, полученных на пористых подложках кремния методом замещения атомов. На макропористых подложках Si (100) получены пленки карбида кремния, «обволакивают» пористые поверхности. Данная структура может найти применение при изготовлении электродов суперконденсаторов. На мезопористых подложках Si (100) получено поликристаллические пленки карбида кремния 3C-SiC с размером зерен 27 нм. Монокристаллические эпитаксиальные пленки карбида кремния 3C-SiC, полученные на мезопористых подложках Si (111), обладают малой площадью контакта между Si и SiC и позволяют эффективно «отвязать» механические напряжения, возникающие вследствие различий в коэффициентах термического расширения и параметрах решетки кремния и карбида кремния. Выявлено, что наличие пор в приповерхностных слоях Si приводит к значительной релаксации напряжений в пленках SiC, что открывает путь к выращиванию толстых слоев GaN на темплайте SiC/porous-Si/Si.

Ключевые слова: Метод замещения атомов, Пористый буферный слой, SiC, Пористый Si, Si, Эпитаксиальные пленки, 3C-SiC.

Heteroepitaxy Growth of SiC on the Substrates of Porous Si Method of Substitution of Atoms

V.V. Kidalov¹, S.A. Kukushkin^{2,3,4,5}, A.V. Osipov^{2,3,4,5}, A.V. Redkov^{2,5},
A. S. Grashchenko², I.P. Soshnikov^{5,6}, M.E. Boiko⁶, M.D. Sharkov⁶, A.F. Dyadenchuk¹

¹ Berdyansk State Pedagogical University, 4, Shmidt Str., 71100 Berdyansk, Ukraine

² Institute of Problems of Mechanical Engineering, 61, Bolshoj Pr., 199178 Vas. Ostrov, St. Petersburg, Russia

³ ITMO University, 49, Kronversky Pr., 197101 St. Petersburg, Russia

⁴ Herzen State Pedagogical University of Russia, 48, Moika Nab., 191186 St. Petersburg, Russia

⁵ Saint Petersburg National Research Academic University, 8/3 Khlopin, 194021 St. Petersburg, Russia

⁶ Ioffe Institute, 26, Politekhnikeskaya, 194021 St. Petersburg, Russia

In this paper, the properties of silicon carbide films obtained on porous silicon substrates by the substitution method of atoms are considered. Silicon carbide films are obtained on macroporous Si (100) substrates, and porous surfaces «envelop». This structure can find application in the manufacture of electrodes for supercapacitors. Polycrystalline 3C-SiC silicon carbide films with a grain size of 27 nm were obtained on mesoporous Si (100) substrates. Single-crystal epitaxial 3C-SiC silicon carbide films obtained on mesoporous Si (111) substrates have a small contact area between Si and SiC and can effectively «untie» mechanical stresses arising from differences in the thermal expansion coefficients and parameters of the silicon and silicon carbide lattice. It was found that the presence of pores in the near-surface Si layers leads to considerable stress relaxation in SiC films, which opens the way to the growth of thick GaN layers on the SiC/porous-Si/Si template.

Keywords: Method of substitution of atoms, Porous buffer layer, SiC, Porous Si, Si, Epitaxial film, 3C-SiC.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. C. Y. Liu, C. C. Lai, J. H. Liao, L. C. Cheng, H. H. Liu, C. C. Chang, G. Y. Lee, J.-I. Chyi, L. K. Yeh, J. H. He, T. Y. Chung, L. C. Huang, K. Y. Lai, *Sol. Energ. Mater.* **Sol. C. 117**, 54 (2013).
2. Houqiang Fu, Xuanqi Huang, Hong Chen, Zhijian Lu, Yuji Zhao, *J. Electron Dev. Soc.* **5** No6, 518 (2017).

3. V.A. Kharchenko, *Modern Electron. Mater.* **3** No 4, 154 (2017).
4. E. Lampin, C. Priester, C. Krzeminski, L. Magaud, *J. Appl. Phys.* **107**, 103514 (2010).
5. Naoki Kubo, Takeshi Kawase, Shuichi Asahina, Nobuyuki Kanayama, Hiroshi Tsuda, Akihiro Moritani, Kuninori Kitahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (1) No11A, 7654 (2004).
6. A. Severino, C. Locke, R. Anzalone, M. Camarda, N. Piluso, A. La Magna, S.E. Saddow, G. Abbondanza, G. D'Arrigo, F. La Via, *ECS Transact.* **35** No 6, 99 (2011).
7. V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.O. Petukhov, A.S. Revenko, E.P. Potapenko, *J. Lumin.* **104-103**, 712 (2003).
8. В.В. Кидалов, Г.А. Сукач, А.С. Ревенко, Е.П. Потапенко, *Фізика і техніка напівпровідників* **37** No 11 1303 (2003) (V.V. Kidalov, G.A. Sukach, A.S. Revenko, Ye.P. Potapenko, *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* **37** No 11 1303 (2003)) [In Russian].
9. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Physica B: Cond. Matter.* **512**, 26 (2017).
10. S.L. Khrypko, V.V. Kidalov, *J. Nano- Electron. Phys.* **8** No 4, 04071 (2016).
11. S. Michaelis, C.E. Romme, J. Endell, P. Göring, R. Wehrspohn, C. Steinem, A. Janshoff, H.-J. Galla, J. Wegener, *Lab Chip* **12**, 2329 (2012).
12. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, A.V. Red'kov, *Semiconductors* **51**, 396 (2017).
13. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Phys. Solid State* **58**, 747 (2016).
14. А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Физматлит: 2005) (A.I. Gusev, *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* (Fizmatlit: 2005)) [In Russian].