

03,11

## Изменение упругих деформаций в пленках SiC в процессе роста методом согласованного замещения атомов на подложках Si

© Ю.А. Еремеев<sup>1</sup>, М.Г. Воробьев<sup>1</sup>, А.С. Гращенко<sup>2</sup>, А.В. Семенча<sup>3</sup>, А.В. Осипов<sup>1</sup>, С.А. Кукушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com, iuriyermeev528@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2022 г.

Принята к публикации 24 сентября 2022 г.

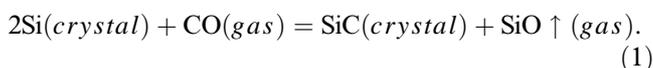
Методами рентгеновской дифракции (XRD) и комбинационного рассеяния света (КРС) исследованы последовательные стадии синтеза в смеси газов монооксида углерода и силана, эпитаксиальных пленок SiC на поверхностях Si(111) *n*- и *p*-типов проводимости. Обнаружено, что в пленках SiC, выращенных на Si(111) *n*-типа в процессе синтеза упругие деформации практически отсутствуют, а в пленках, выращенных на подложках Si *p*-типа проводимости, формируются упругие деформации, полностью релаксирующие к 40 min синтеза. Обнаружено, что на 3 min роста происходит резкое изменение структуры пленки, что связано с образованием и ростом пор в слое SiC. Определены отличия в постоянных решеток пленок SiC, выращенных на подложках Si *p*- и *n*-типов проводимости, что подтверждено путем анализа изменения кривизны пластин SiC/Si.

**Ключевые слова:** карбид кремния на кремнии, упругие деформации, наноструктуры, эволюция микроструктуры.

DOI: 10.21883/0000000000

### 1. Введение

В работе [1] методом рентгеноструктурного анализа (XRD) и методом полного внешнего отражения рентгеновских лучей (ПВО) была исследована эволюция кристаллической структуры и поверхностной морфологии пленок SiC, синтезированных на поверхности Si методом согласованного замещения атомов. Подробное изложение метода согласованного замещения атомов можно найти в обзорах [2,3]. Суть метода заключается в том, что замещение атомов Si в кремнии на атомы C осуществляется при помощи реакции (1):



Эта реакция, как показано в [2,3], протекает в две стадии. На первой стадии формируется упорядоченный ансамбль упруго взаимодействующих углерод-вакансионных дефектов названных в [2] дилатационными диполями. Дилатационные диполи ориентированы вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  Si. На первой стадии образуется промежуточное состояние в кремнии (аналог активированного комплекса при химических реакциях) „кремниевая вакансия–атом углерода–матрица кремния“ (C–V<sub>Si</sub>). Атомы углерода на этой стадии располагаются в межузельных позициях кремниевой матрицы. Можно сказать, что образуется метастабильная сверхрешетка

вблизи кремниевой поверхности. В кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации (атом углерода и кремниевая вакансия) упруго взаимодействуют друг с другом. Если дилатационные диполи расположены перпендикулярно плоскости (111) кремния, то они притягиваются друг к другу [2,3]. При этом практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует [2,3]. Отметим, что именно упругое взаимодействие между парами точечных дилатационных дефектов C и V<sub>Si</sub> и определяет кинетику реакции (1). На втором этапе реакции атомы углерода смещаются в кремниевые вакансии. В результате подрешетка, образованная дилатационными диполями и, часть кремниевой решетки, переходят в карбид кремния, а освободившиеся вакансии сливаются в поры, образующиеся под слоем карбида кремния. Переход атомов углерода на место кремниевых вакансий осуществляется за счет согласованного смещения атомов, т.е. разрыв старых связей между атомами и образование новых связей протекают одновременно и согласованно. Именно это, фактически, и обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленки карбида кремния.

Превращение промежуточной структуры в SiC сопровождается образованием пустот, так как объем ячейки Si в два раза больше объема ячейки SiC. Длина всех связей уменьшается на 20%, а именно с 2.35 до 1.88 nm. Смещение протекает послойно, т.е. одновременно пре-

вращаются в SiC несколько слоев предкарбидного кремния со сдвигом пленки перпендикулярно поверхности подложки. В результате пленка SiC образуется достаточно однородной по толщине и без заметных пустот. Все пустоты оказываются в кремнии под пленкой SiC [2,3]. Любопытно отметить, что расстояние между атомами С, лежащими вдоль плоскости (111), в проекции на плоскость (112), в SiC равно 3.08 Å. Таким образом, расстояние между плоскостями пяти ячеек в SiC ~ 15.4 Å с точностью до первого знака после запятой совпадает с расстоянием между плоскостями четырех ячеек SiC ~ 15.4 Å. Это означает, что при превращении промежуточного вещества в карбид кремния разрываются не все связи, а только несовпадающие со связями в Si [2]. При этом, под тем местом, где произошел разрыв связей, а именно под слоем Si, образуется пустое пространство. Именно по этой причине практически полностью отсутствуют упругие деформации в слое SiC [2,3]. Однако, поскольку процесс превращения Si в SiC протекает во времени, то на разных этапах превращения могут возникать деформации и может меняться морфология поверхности SiC. Кроме того, как показано в [2], поскольку верхний слой плоскости подложки Si при превращении в SiC претерпевает усадку, то на поверхности могут образоваться усадочные поры. Последние влияют на распределение упругих деформаций в пленке SiC в процессе роста. Для „залечивания“ усадочных пор в [2] было предложено в зону реакции к газу CO добавлять силан (SiH<sub>4</sub>). Кроме того, на морфологию и напряжения в SiC оказывают влияние температура, давление в реакторе, проводимость и ориентация подложки Si [4].

В работе [1] решалась задача обнаружения эволюции упругих деформаций, возникающих в пленке SiC в процессе роста в отсутствие SiH<sub>4</sub>, т.е. рост пленок осуществлялся только в атмосфере CO. В результате методами XRD и ПВО обнаружено, что на 10 min роста SiC происходит смена знака деформаций с растягивающих на сжимающие, а также ряд других особенностей роста.

Цель настоящей работы — продолжить исследования, начатые в [1], и проследить за эволюцией упругих деформаций в пленке SiC, выращенной методом замещения атомов в смеси газов CO и SiH<sub>4</sub>.

## 2. Метод подготовки образцов и методы измерения упругой деформации

Образцы SiC выращены на поверхности грани (111) Si *p*- и *n*-типа проводимости при следующих временах синтеза: 1, 3, 5, 20 и 40 min. Температура синтеза всех образцов равна 1270°C. Давление газовой смеси CO и SiH<sub>4</sub> в процессе роста поддерживалось на уровне  $P_{CO+SiH_4} = 360$  Па. Поток CO был равен  $Q(CO) = 12$  см<sup>3</sup>/min, а поток SiH<sub>4</sub> —  $Q(SiH_4) = 4$  см<sup>3</sup>/min. Перед ростом SiC пластины Si проходили специальную обработку с целью удаления оксида кремния и пассивации водородом по методике [5].

Для исследования упругих деформаций использовались следующие методики и приборы: рентгеновские дифрактограммы снимались при помощи рентгеновского дифрактометра Bruker Advance D8; спектры комбинационного рассеяния (КРС) (рамановские спектры) — при помощи конфокального рамановского микроскопа Wites Alpha 300R; анализ изменения кривизны пластин проводился при помощи измерителя упругих напряжений Toho FLX-2320.

## 3. Экспериментальные результаты и анализ упругих деформаций

Как следует из данных XRD (рис. 1 и 2) рефлекс (111) от слоя SiC, который был синтезирован в течение 1 min, наиболее интенсивен и имеет малое уширение, а рефлекс (220) практически отсутствует. Это наблюдается для пленки SiC, выращенной как на подложке *p*-типа Si, так и на подложке *n*-типа Si. Однако, этот рефлекс смещен вправо для пленок SiC, выращенных на подложке *p*-типа Si, по сравнению с пленкой SiC, выращенной на подложке *n*-типа Si (см. таблицу). Табличное значение рефлекса (111) для SiC соответствует значению  $2\theta = 35.641$ . Сравнивая табличное значение угла  $2\theta$  с данными  $2\theta$  из таблицы, можно показать, что в случае пленки SiC/*p*-Si(111), синтезированной в течение 1 min, упругие деформации в этой структуре имеют порядок  $\varepsilon_{111} \sim -0.6\%$ , а аналогичная величина для пленки SiC/*n*-Si(111) —  $\varepsilon_{111} \sim -0.5\%$ . Таким образом, и в пленке SiC/*p*-Si(111) и в пленке SiC/*n*-Si(111) в начале процесса формируются сжимающие напряжения. Однако, пленка SiC/*p*-Si(111) упруго более напряжена, по сравнению с пленкой SiC/*n*-Si(111), что подтверждает сделанные ранее в [4] выводы. Анализ показал, что уширение и упругие деформации увеличиваются на 20% на этапе 3–5 min синтеза и снижаются к 40 min. Пленки SiC, выращенные в течение 1 min и 40 min обладали наиболее совершенной кристаллической структурой. Следует отметить, что без добавки SiH<sub>4</sub> в зону реакции пленка SiC в первые 10 min роста растянута [1], а не сжата, как в данном случае. При этом остаточная упругая деформация меньше в структурах SiC/*n*-Si.

На рис. 3, *a* и *b* проведены спектры комбинационного рассеяния света от структур SiC/*p*-Si(111) и SiC/*n*-Si(111), синтезированных в течение 40 min. Спектры показывают, что пленка SiC является кубическим политипом 3C-SiC. Обнаружено отличие спектров для

Параметры рефлексов (111) 3C-SiC(111) на спектрах XRD

| Время  | SiC(111)/ <i>n</i> -Si(111) |              | SiC(111)/ <i>p</i> -Si(111) |              |
|--------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|
|        | $2\theta$ , deg             | FWHM, arcmin | $2\theta$ , deg             | FWHM, arcmin |
| 1 min  | 35.857                      | 16.10        | 35.893                      | 15.96        |
| 3 min  | 35.891                      | 18.88        | 35.903                      | 18.98        |
| 5 min  | 35.869                      | 19.65        | 35.863                      | 19.01        |
| 40 min | 35.854                      | 16.19        | 35.857                      | 15.5         |

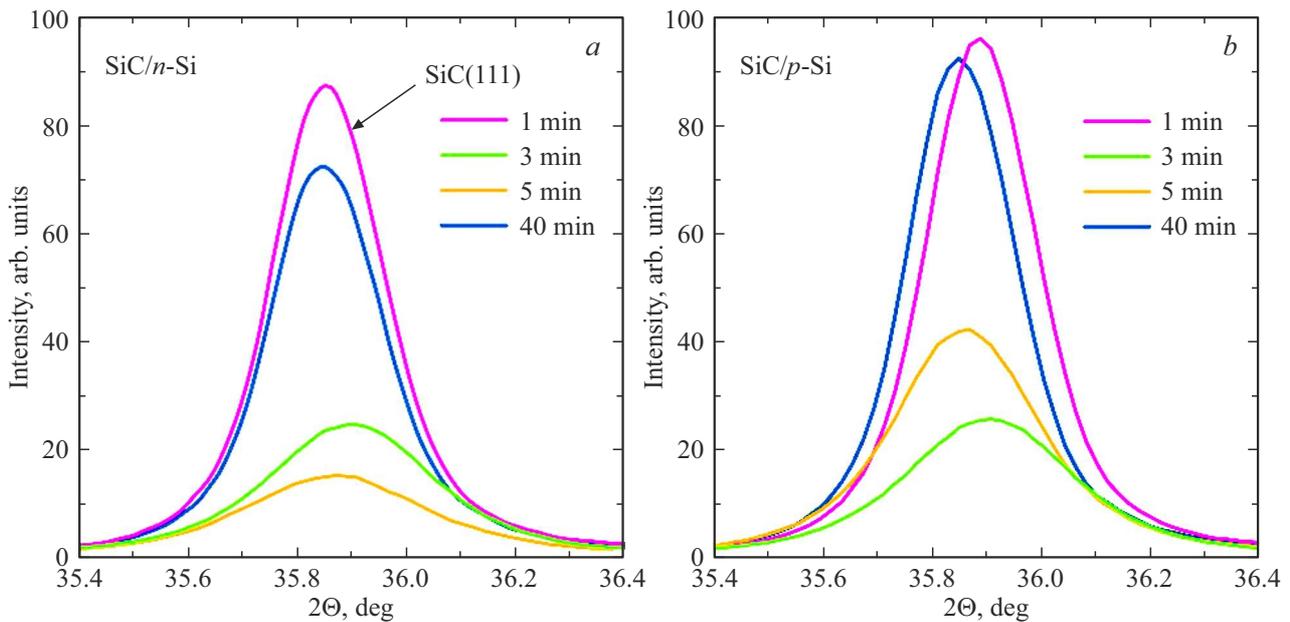


Рис. 1. Пики SiC(111) на спектрах XRD подложек *a* — SiC/*n*-Si, *b* — SiC/*p*-Si.

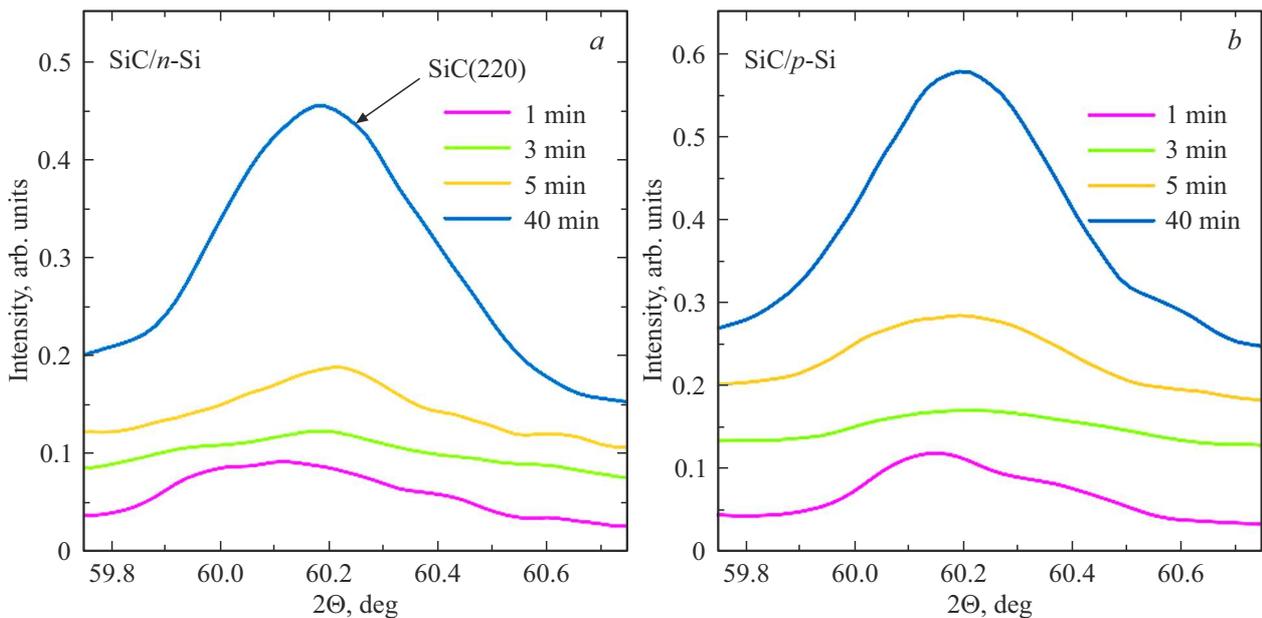


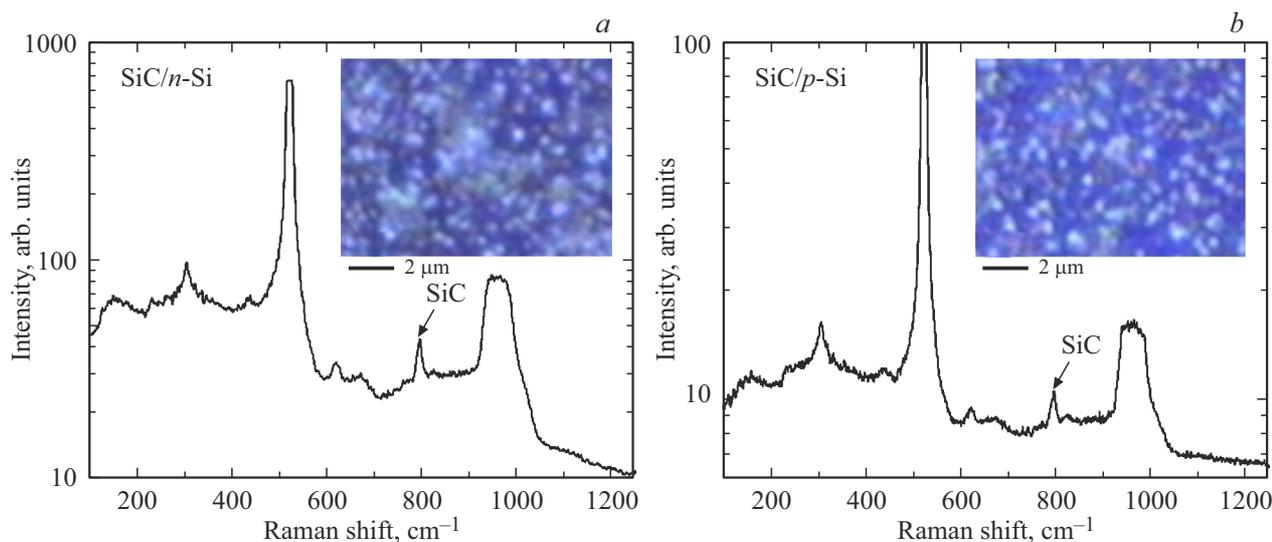
Рис. 2. Пики SiC(220) на спектрах XRD подложек *a* — SiC/*n*-Si, *b* — SiC/*p*-Si.

части пленки SiC, „висящей“ над усадочной порой, и части пленки, соприкасающейся со сплошной поверхностью Si. В области пор интенсивность пиков Si уменьшается, а пиков SiC увеличивается, что объясняется многократными внутренними отражениями в поре [6]. Также отличается положение пика SiC ( $796.5 \text{ cm}^{-1}$ ) для области поры и контакта пленки с подложкой.

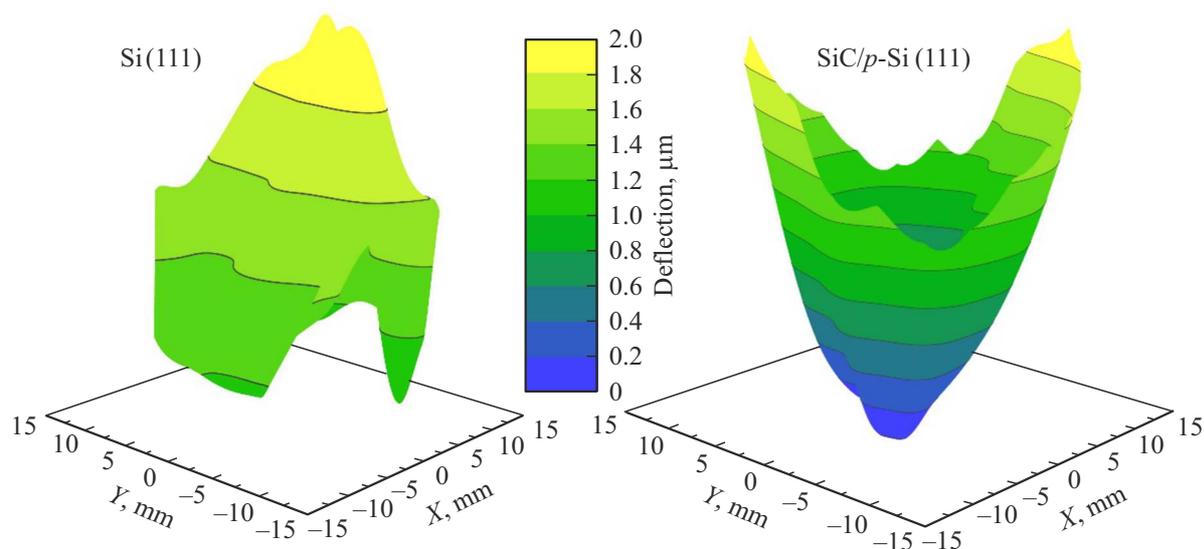
Анализ упругих деформаций в пленке SiC, проведенный в соответствии с моделью [7] показал, что пленка SiC/*p*-Si растянута в области поры на 0.1%. Из спектров комбинационного рассеяния было также

обнаружено, что эффективная деформация в структурах SiC/*n*-Si меньше на 30%, чем в SiC/*p*-Si.

Отличие в упругих деформациях пленки SiC на подложках *n*- и *p*-типа проводимости приводит и к разнице в радиусах кривизны пластин SiC/Si. Трехмерный профиль пластины SiC/*p*-Si до и после роста изображен на рис. 4. Гибридная структура SiC/*p*-Si вогнута относительно исходной подложки Si, при этом изменение радиуса кривизны составляет  $\sim 100$  метров. Значение упругой деформации по формуле Стони  $-0.1\%$  [8], что соответствует относительной разнице постоянных решеток



**Рис. 3.** Спектры КРС структур в области поры после 40 min роста и микрофотографии образцов *a* — SiC/*p*-Si(111) и *b* — SiC/*n*-Si(111). Светлые пятна соответствуют порам.



**Рис. 4.** 3D-профиль подложки *p*-Si(111) и вогнутой пластины SiC/*p*-Si(111) после 20 min роста.

SiC на подложках *p*- и *n*-типа полученных нами из данных XRD измерений. Изменение кривизны пластин SiC/*n*-Si(111) в процессе роста не наблюдается. Таким образом, подтверждается вывод о меньших остаточных деформациях в структурах SiC/*n*-Si(111) относительно SiC/*p*-Si(111).

## Заключение

Обнаружено, что в процессе синтеза пленок SiC на Si(111) методом согласованного замещения атомов в смеси газов CO и SiH<sub>4</sub> формирование пленки SiC начинается на 1 min синтеза и заканчивается к 40 min. Показано, что формирующиеся в пленках упругие де-

формации в начале синтеза нарастают, а затем, к 40 min синтеза полностью релаксируют. Процесс развития деформаций в слоях SiC идет различным образом на подложках Si *n*- и *p*-типов проводимости. Деформации пленок SiC/*n*-Si оказались меньше, чем SiC/*p*-Si. Данный результат подтвержден путем анализа кривизны пластин SiC/Si. Метод комбинационного рассеяния света показал неоднородность распределения упругих напряжений пленки над порой и пленки, лежащей на сплошной поверхности подложки.

## Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия

и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

### Финансирование работы

Ю.А. Еремеев, С.А. Кукушкин, М.Г. Воробьев, и А.В. Осипов выполняли свою часть работы в рамках госзадания ФГУП ИПМаш РАН № FFNF-2021-0001 Министерства науки и высшего образования РФ. А.С. Гращенко выполнял свою часть работы при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания по контракту СПбГУ № 75746688. А.В. Семенча выполнял свою часть работы в рамках государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, В.М. Стожаров. ФТТ **64**, 3 (2022)
- [2] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313001 (2014).
- [3] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Inorgan. Mater. **57**, 13, 1319 (2021).
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, I.P. Soshnikov. Rev. Adv. Mater. **52**, 29 (2017)
- [5] С.А. Кукушкин, И.П. Калинин, А.В. Осипов. ФТП **52**, 6 (2018).
- [6] J. Wasyluk, T.S. Perova, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, N.A. Feoktistov, S.A. Grudinkin. Mater. Sci. Forum **645–648**, 359 (2010).
- [7] D. Olego, M. Cardona, P. Vogl. Phys. Rev. B **25**, 6, 3878 (1982).
- [8] L.B. Freund, S. Suresh. Thin film materials. stress, defect formation and surface evolution. Cambridge University Press, Cambridge (2003). 802 p.

*Редактор Ю.Э. Китаев*