

УДК 621.315.592:539.216:548.4

КОМПЛЕКСНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ НА КРЕМНИИ В УСТАНОВКАХ ВАКУУМНОЙ ЭПИТАКСИИ ИЗ ГИДРИДОВ И УГЛЕВОДОРОДОВ© 2010 Л.К. Орлов^{1*}, Ю.Н. Дроздов¹, М.Н. Дроздов¹, О.А. Подъячева², В.И. Вдовин³¹Учреждение Российской академии наук Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород²Нижегородский государственный технический университет³Санкт-Петербургский государственный университет

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 15 апреля 2010 г.

Обсуждаются фазовый состав, морфология поверхности и кристаллическая структура углеродсодержащих слоев кремния, выращенных на пластинах кремния различной ориентации методом вакуумной газофазной эпитаксии в различных технологических режимах. Обсуждается возможность фазового перехода твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ —карбид кремния при отжиге структур, полученных в результате низкотемпературной эпитаксии. Анализ пленок проведен с использованием разнообразных методов анализа, таких как электронная, зондовая и интерференционная оптическая микроскопия, электронография, рентгеновская дифракция. Обсуждается влияние германия, вводимого в состав пленки в процессе роста, на морфологию поверхности и кристаллическую структуру углеродсодержащих слоев кремния. Показано, что независимо от характера введения германия в растущий слой максимальная концентрация германия достигается на границе слоя кремния и слоя 3C—SiC . Проведено сопоставление степени шероховатости поверхности пленок 3C—SiC , выращиваемых на $\text{Si}(100)$, при разных температурах и с различным содержанием германия в смеси газов. Методом оптической интерференционной микроскопии изучена морфология поверхности гетероэпитаксиальных структур 3C—SiC/Si в сравнении с характеристиками поверхности буферных структур на основе Si и Ge. Показано, что слои 3C—SiC , выращенные на $\text{Si}(100)$ и $\text{Si}(110)$, имеют довольно низкий уровень шероховатости поверхности, что вполне сопоставимо с характеристиками слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$ и сверхрешеток $\text{CP}(\text{Ge—Si}_{1-x}\text{Ge}_x)/\text{Si}(100)$ при исходной шероховатости подложек $\text{Si} \sim 1\text{—}2$ нм.

Ключевые слова: кремний, карбиды кремния, германий, гетероструктуры, химическая вакуумная эпитаксия, кристаллографическая структура пленок, морфология поверхности, структура гетероперехода.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы гетероструктуры 3C—SiC/Si вызывают повышенный интерес как в качестве подложечного материала, перспективного для выращивания пленок нитрида галлия [1], так и при использовании их в качестве широкозонного эмиттера к кремнию в элементах опто- и СВЧ-электроники [2, 3], обеспечивающих продвижение активных кремниевых элементов в сверхвысокочастотную область спектра. Технология выращивания качественных гетероэпитаксиальных структур с использованием углерода сталкивается, однако, со значительными трудностями, обусловленными плохой растворимостью углерода в Si и Ge, а также с большим несоответствием кристаллических решеток слоев SiC и кремния. Возникающие проблемы за-

* E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

ставляют рассматривать не только всевозможные варианты гетерокомпозиций, пригодных для использования на практике, но и разнообразные способы их формирования.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР

Гетероэпитаксию пленок кубической фазы карбида кремния в основном осуществляют из смеси газов методом химического осаждения [4, 5]. При этом гетерокомпозиции $3C-SiC/Si$ могут быть получены путем непосредственного осаждения пленки карбида кремния на кремний и в результате фазовых превращений тонких углеродсодержащих пленок твердого раствора $Si_{1-x}C_x$ внутри слоя кремния при высокотемпературном отжиге структуры. Рост пленок твердого раствора ведут, как правило, при температуре ниже $700\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием элементоорганических соединений. Значительное внимание при этом уделяется особенностям растворения углерода в слоях кремния и германия [6, 7]. В отличие от твердого раствора карбида кремния имеют более широкую запрещенную зону и обладают повышенной радиационной и химической стойкостью. Выращиванию карбидных пленок на кремнии предшествует предварительная карбидизация поверхности кремния при температуре около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке углеводородов и последующий рост слоя $3C-SiC$ из смеси силана с углеводородами.

В настоящей работе изучаются свойства углеродсодержащих пленок кремния, осаждаемых в различных температурных режимах ($700\text{ }^\circ\text{C} < T_{oc} < 1000\text{ }^\circ\text{C}$) на подложки Si с ориентацией (100), (110) и (111) вакуумным методом из смеси силана с углеводородами [5, 8]. В процессе исследований наибольшее внимание уделяли изучению кристаллографической структуры выращиваемых пленок и морфологии их поверхности. Некоторые особенности роста пленок $3C-SiC$ на поверхности Si(111) обсуждались в работах [9, 10].

СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК

Фазовый состав выращиваемых слоев контролировали методом рентгеноструктурного анализа (XRD) и методом вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS). Дифракционные пики на кривых качения, подтверждающие формирование текстурированных слоев кубической карбидной фазы в выращенной структуре, изучали в диапазоне углов $2\theta = (25-50)^\circ$. Вид спектров ($\omega-2\theta$)-сканирования для образцов, полученных на подложках кремния различной ориентации, представлен на рис. 1. Спектры сняты на дифрактометре ДРОН-4 на CuK_α -излучении с отклонением от основного пика на угол $\Delta\omega = -0,5^\circ$. В спектрах отчетливо идентифицируются наиболее часто две линии, одна из которых связана с подложкой кремния, другая — с пленкой карбида кремния. При температуре роста пленки выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ в спектрах рентгеновской дифракции стабильно наблюдаются характерные линии, соответствующие отражениям от плоскостей (111) $2\theta_{111} = 35,64^\circ$ (см. рис. 1, а, б, г, кр. 1, 4) либо (200) $2\theta_{200} = 41,5^\circ$ (см. рис. 1, в, г, кр. 2, 3) кубического карбида кремния. В пленках $Si_{1-x}C_x$, выращенных при пониженных температурах ($\leq 700\text{ }^\circ\text{C}$), указанные линии отсутствовали или были очень слабо выражены. Уширенные дифракционные пики в окрестности углов $2\theta \approx 28,5, 33,5$ и $47,2^\circ$ связаны, соответственно, с отражением излучения от плоскостей (111), (200) и (440) нарушенного подслоя кремния. Детальные электронографические исследования (см. вставку на рис. 2, а) структуры гетерокомпозиций $3C-SiC/Si(111)$ показали структуру зерен [10], ориентированных в направлениях [111] и [110].

Дифракционный пик, связанный с отражением от плоскости кубического карбида кремния $3C-SiC$ (200) (см. рис. 1, в, г) и соответствующий углу $2\theta = 41,5^\circ$, вообще говоря, характерен и для всех ромбоэдрических фаз $NR-SiC$ ($N = 1, 15, 21, 33$). Сильные деформации в окрестности гетерограницы вполне могут приводить к искажению кубической решетки карбида кремния, способствуя проявлению на поверхности кремния вместо кубической ромбоэдрической фазы, характеризуемой появлением в XRD спектрах пика $2\theta_{1013} = 40,3^\circ$ (см. рис. 1, в, кр. 1). Снижение ростовой температуры способствовало появлению в спектрах XRD слабо выраженных дополнительных линий, присущих фазам ромбоэдрического карбида кремния при отражении от плоскостей $\{(012), (018), (0021), (1010), (1013), (0114)\}$.

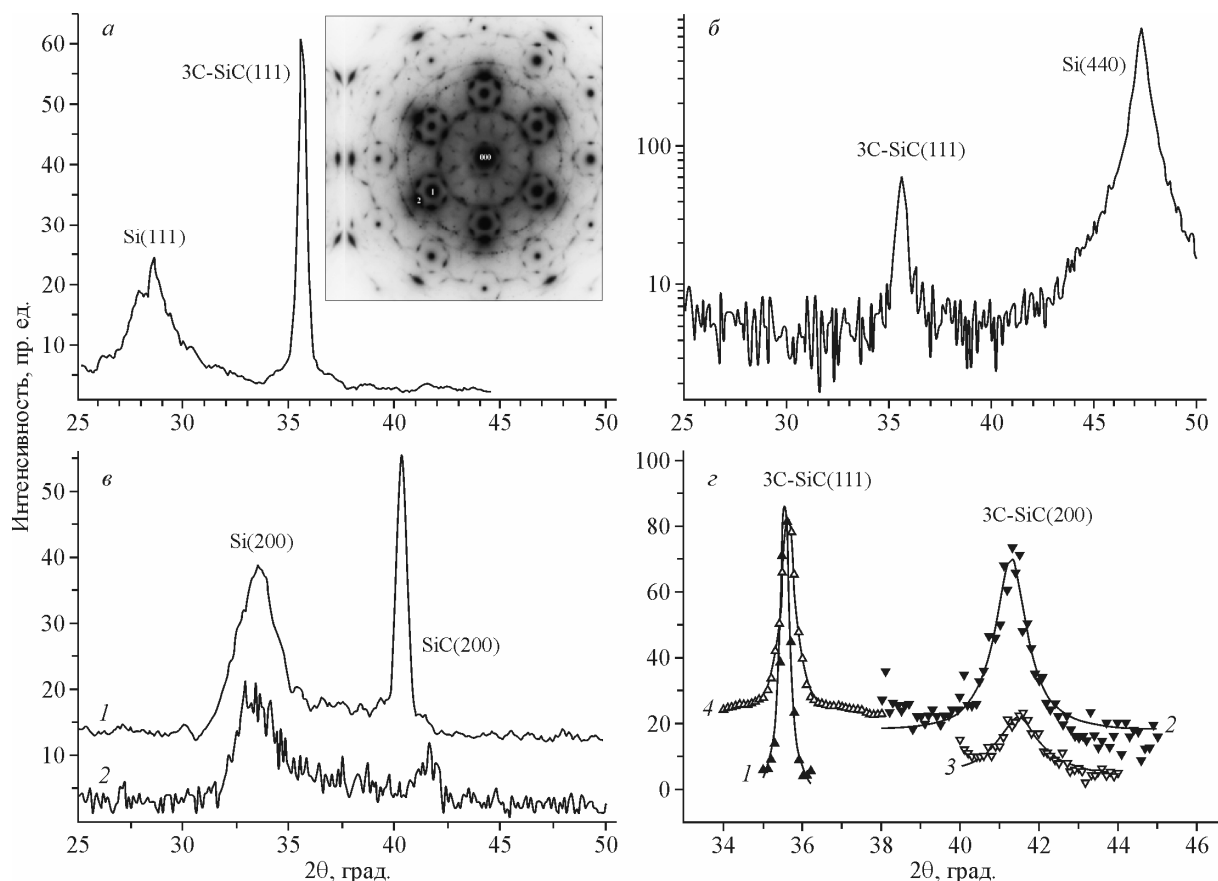


Рис. 1. Рентгенограммы углеродсодержащих слоев кремния, выращенных на Si(111) (*a* — № 808, *z* — № 801, кр. 1, № 808, кр. 4), на Si(110) (*б* — № 905) и на Si(100) (*в* — № 706, кр. 1, № 708, кр. 2, *z* — № 702, кр. 2, № 804, кр. 3)

Анализ распределения компонент состава по толщине структуры методом ионной масс-спектрометрии для нескольких образцов (см. рис. 2) выявил характер распределения атомов кремния, углерода, германия и комплексов SiC по толщине структуры. Во всех структурах максимальное (минимальное) содержание углерода (кремния) наблюдается в окрестности формируемого верхнего слоя карбида кремния. Границу слоя SiC определяли скачком концентрации Si (Ge) на рис. 2, *a*, *в*. Реальный профиль распределения углерода по глубине структуры может оказаться более резким, чем следует из рис. 2, из-за сильного неоднородного растравливания поверхности карбидного слоя ионным пучком. Атомы германия в слое 3C—SiC в образцах 807 и 809, согласно данным ВИМС, отсутствуют, в образце 803 присутствуют в весьма незначительном количестве. Вытеснение основной массы атомов германия в область гетероперехода под карбидный слой происходит, по-видимому, вследствие эффекта гетерирования и плохой растворимости атомов германия в слое SiC. Под карбидным слоем во всех случаях мы наблюдали формирование тонкого слоя твердого раствора SiGeC. Слой с максимальным содержанием германия (до 3 ат.%) наблюдали в образце 803 (см. рис. 2, *в*, кр. 1), выращенном при низкой температуре и низком уровне молекулярных потоков, подаваемых на подложку. Структуру 803 выращивали при температуре ~ 700 °C в течение 2,5 ч в условиях низких потоков рабочих веществ ($P_{\text{SiH}_4} \approx 0,1$, $P_{\text{GeH}_4} \approx 0,01$, $P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \leq 0,003$ мТорр). Толщина поверхностного слоя SiC (см. рис. 2, *z*) соответствовала приблизительно 15 нм. Повышение давления газов в реакторе в условиях низких ростовых температур приводит к заполнению поверхности растущего слоя неразложившимися продуктами распада молекул углеводорода, что препятствует росту слоев как твердого раствора SiGe, так и карбида кремния (образец 809 на рис. 2). Структуру 809 рас-

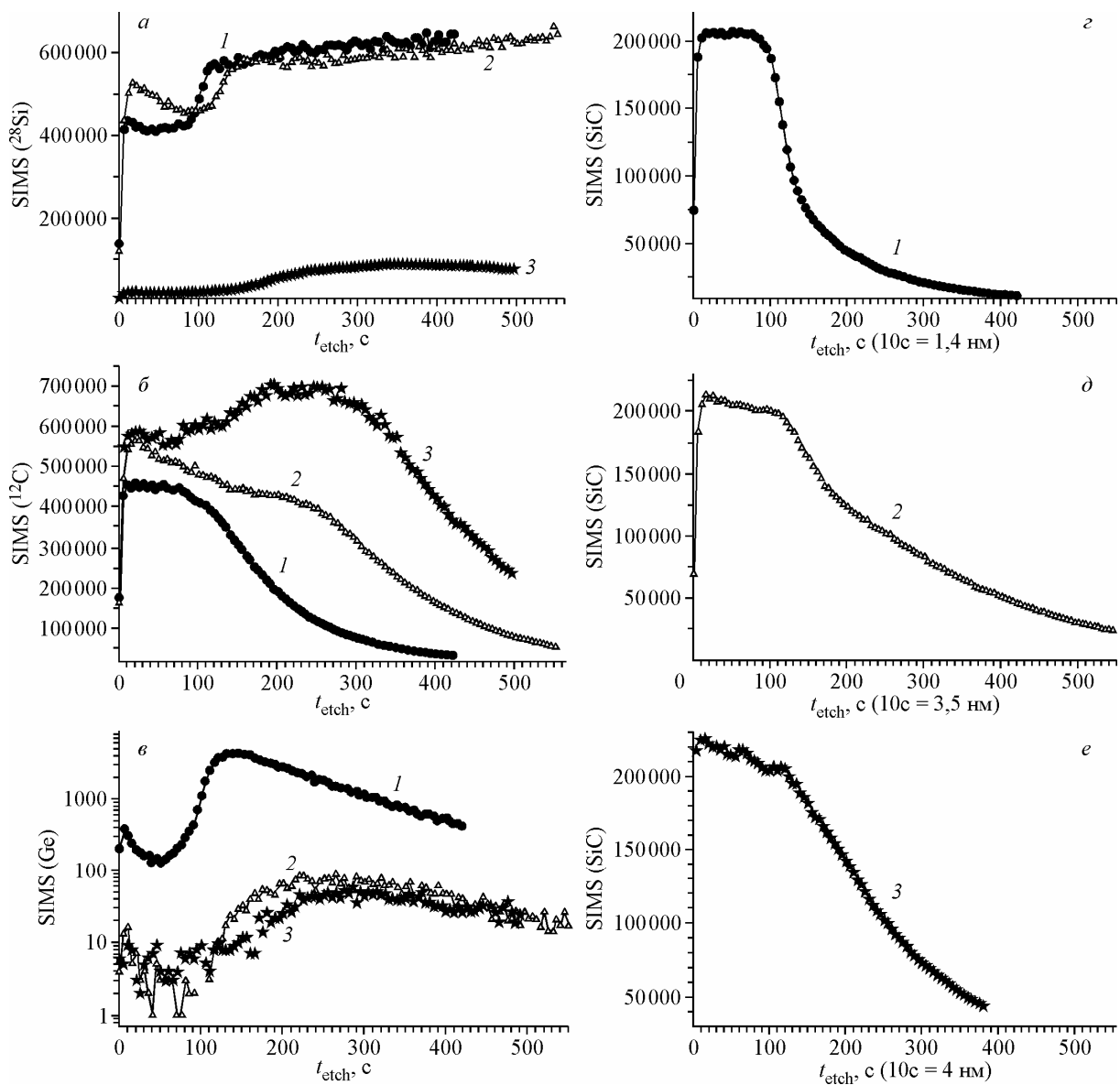


Рис. 2. Распределение Si (а), С (б) и Ge (в) (данные SIMS) по толщине структуры для образцов SiC:Si:Ge/Si(100); кр. 1 соответствует образцу 803 ($t_{\text{etch}} = 100 \text{ с} \approx 14 \text{ нм}$), кр. 2 — 809 ($t_{\text{etch}} = 100 \text{ с} \approx 35 \text{ нм}$), кр. 3 — 807 ($t_{\text{etch}} = 100 \text{ с} \approx 40 \text{ нм}$); распределение SiC (z—e) по толщине структуры: z — образец № 803, $T_{\text{gr}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, d — № 809, $T_{\text{gr}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ и e — образец № 807, $T_{\text{gr}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$

тили при той же температуре ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 3 ч, но в условиях более высокой плотности потоков гидридов и углеводорода ($P_{\text{газ}} \geq 0,3 \text{ мТорр}$).

Оценка глубины ямки травления с использованием оптической интерференционной микроскопии (WLI) и данных SIMS дали толщину слоя карбида кремния $d_{\text{SiC}} \approx 40 \text{ нм}$. Повышение температуры до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ приводило к более эффективному карбидообразованию на поверхности кремния (см. рис. 2, а—в, кр. 3). Рост структур при более высокой температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (см, например, образец 807) позволил вырастить достаточно толстые слои SiC (для данного образца $d_{\text{SiC}} \approx 50 \text{ нм}$) в течение более короткого (около 5 мин) промежутка времени при давлении силана и гексана $P_{\text{газ}} \approx 0,02 \text{ мТорр}$ и давлении германия $P_{\text{GeH}_4} \leq 0,003 \text{ мТорр}$. Из представленных на рис. 2 кривых следует также, что формирование слоя твердого раствора SiGe (образец 803) под слоем карбида кремния приводит к формированию более резкого гетероперехода, что согласо-

ется с данными работы [11]. Согласно современным представлениям растворимость углерода повышается в сильно напряженных слоях твердого раствора SiGe [12]. В нашем случае под слоем карбида кремния формируется твердый раствор SiGeC, содержание углерода в котором, однако, понижается с ростом концентрации германия в слое. Это можно видеть, например, сравнивая кривые на рис. 2.

Поверхностные слои SiC по данным рентгеноструктурного анализа и электронографических исследований обладают хорошо выраженной кристаллической текстурой и по оценкам диаметров колец на картинках электронной дифракции соответствуют межплоскостным расстояниям кубического карбида кремния. Более детальную информацию о структуре выращенных нанокристаллических пленок и возможности проявления в них эффекта упорядочения кристаллической структуры дает анализ снимков просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) в проходящем пучке. В работе [10], в частности, изучена с использованием различных методов реальная форма и структура островков, формируемых на поверхности структуры 3С—SiC/Si(111), обладающих текстурированной поликристаллической плотноупакованной структурой. В островках наблюдается упорядоченная структура зерен с размерами 30—50 нм.

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК

Основной целью настоящей работы являлось изучение влияния условий роста на морфологию поверхности выращиваемых слоев. Внешний вид поверхности и основные ее показатели (шероховатость S_q , размах S_t и перекося S_{sk}) для структур SiC/Si (см. таблицу) получены с помощью оптического интерференционного микроскопа Taylor Hobson CCI 2000 A [13]. Величина шероховатости поверхности S_q , оцененная с помощью данного метода, согласно [10, 13] соответствует результатам сканирующей зондовой микроскопии. Несмотря на значительное (~ 20 %) несоответствие решеток исходной гетеропары параметр шероховатости поверхности пленки SiC остается довольно низким. Для большинства выращенных гетероструктур SiC/Si(100) величина S_q не превышала 4 нм при шероховатости подложек $S_q \approx 1,5$ нм (см. таблицу).

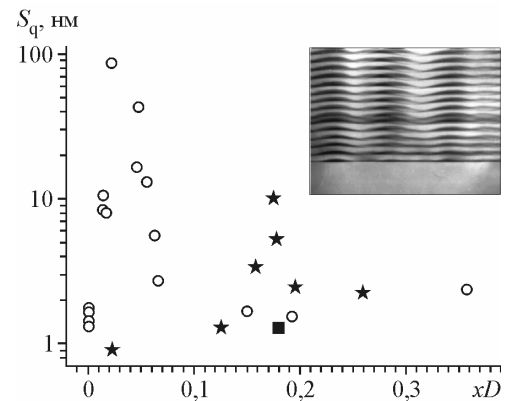
Структура образцов и характеристика морфологии поверхности

№	Структура	t_{gr} , мин	T_{gr} , °C	S_q , нм	S_t , нм	S_{sk}
Подложка	Si(100)			1,434	13,26	-0,005
508	Si/Si(111)	240	500	1,646	19,52	0,0426
384	SL(Ge—Si _{0,89} Ge _{0,11})/Si(100)	110	650	5,249	32,86	0,703
388	SL(Ge—Si _{0,9} Ge _{0,1})/Si(100)	150	650	2,253	24,72	0,0666
412	(Si—Si _{0,8} Ge _{0,2})/Si(100)	170	700	1,285	9,58	-0,0901
702	SiC/Si(100)	120	900	1,57	14,75	-0,087
705	SiC/Si(100)	110	870	3,669	23,99	0,164
706	SiC/Si(100)	60	920	2,264	18,89	-0,009
707	SiC/Si(100)	180	950	1,477	14,81	-0,169
708	SiC/Si(100)	120	1050	2,76	19,39	0,234
803	SiC/Si(100)	150	700	1,35	11,53	-0,41
804	SiC/Si(100)	220	700	41,15	372,4	-3,965
807	SiC/Si(100)	5	1000	1,332	10,92	0,0118
905	SiC/Si(110)	150	900	3,047	16,9	-0,0671
906	SiC/Si(110)	30	900	1,265	10,72	0,1877
801	SiC/Si(111)	60	900	132,8	657,2	-0,2727
808	SiC/Si(111)	200	800	134,3	1049	0,6677

Примечание. S_q — шероховатость, S_t — размах, S_{sk} — перекося поверхности, t_{gr} — время, T_{gr} — температура роста пленки.

Рис. 3. Зависимость шероховатости (S_q) поверхности структур $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$ (круг), электронной ($\text{Si}-\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$)/ $\text{Si}(100)$ (№ 412) транзисторной структуры (квадрат) и $\text{CP}(\text{Ge}-\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)/\text{Si}(100)$ (звезда) от величины xD , где D (мкм) — толщина структуры, x — среднее содержание состава по структуре.

На вставке: ТЕМ сечения $\text{CP}(\text{Ge}-\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)/\text{Si}(100)$ (№ 384), полученной методом $\text{Si}-\text{GeH}_4$ МВЕ [14, 15]



Наибольшая шероховатость S_q и наибольший перепад высот S_t поверхности, определяемый разностью амплитуд наиболее высокого пика и наиболее низкой впадины на поверхности сканируемой области, наблюдался для структур, выращенных на поверхности $\text{Si}(111)$. Использование подложек кремния, вырезанных в направлении (111), приводит к формированию на поверхности фигур роста и их разрастанию в плоскости пленки в процессе рекристаллизации. Шероховатость пленок составляет несколько сотен нанометров.

При росте пленок на подложках $\text{Si}(100)$ шероховатость поверхности достигала нескольких нанометров. В частности, для образца № 707 (см. таблицу), выращиваемого в течение 3 ч при температуре $T_{\text{gr}} \approx 950$ °С в парах гексана при давлении 0,1 мТорр, разница между максимальными положительным и отрицательным пиками в плоскости пленки (амплитуда размаха поверхности) достигала величины $S_t = 14,81$ нм при перекосе $S_{\text{sk}} = -0,169$. Шероховатость образца по данным оптической интерференционной микроскопии составляла величину $S_q = 1,477$ нм. Аналогичные значения параметров для исходной неотожженной подложки $\text{Si}(100)$ были равны: $S_q = 1,434$ нм, $S_t = 13,26$ нм, $S_{\text{sk}} = -0,005$. Значения указанных величин для серии образцов, полученных в несколько иных технологических условиях, приведены в таблице. Видно, что как шероховатость, так и размер поверхности зависят от направления, времени и температуры роста.

Так как целью настоящей работы являлось показать принципиальную возможность использования промежуточных карбидных слоев в качестве эффективного буфера между кремниевой подложкой и другими материалами, то интересно провести сопоставление морфологии получаемой карбидизированной поверхности кремния с характеристиками поверхности более традиционных буферов. В качестве таковых в кремниевых системах наиболее часто используют однородные и градиентные слои твердого раствора $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и согласующие сверхрешетки на основе Si и Ge.

В настоящей работе морфология поверхности выращенных карбидных пленок (см. таблицу) сопоставляется с морфологией поверхности эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и сверхрешеток $\text{Ge}/\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, осажденных на кремниевые подложки $\text{Si}(100)$. Структуры выращивали методом молекулярно-пучковой эпитаксии ($\text{Si}-\text{GeH}_4$ МВЕ) с комбинированными источниками [14, 15]. Слои германия и сплава в периодической структуре с периодом $d_{\text{SL}} \sim 20-22$ нм вследствие роста по механизму Странского—Крастанова промодулированы по толщине, как показано на вставке к рис. 3. Несмотря на заметно выраженную модуляцию толщины отдельных слоев в сверхрешетке степень шероховатости внешней поверхности большинства исследованных структур лежит в пределах допустимой нормы (см. таблицу), т.е. составляет $S_q \sim 2-5$ нм. В то же время для однородных эпитаксиальных слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ наблюдается хорошо выраженная зависимость S_q от величины xD , где D (мкм) — полная толщина пленки (см. рис. 3, кружки). Шероховатость поверхности пленки максимальна для докритической толщины слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, $D < D_{\text{cr}}$, соответствующих минимальной для данного x толщине слоя, при которой начинается пластическая релаксация упругих напряжений в структуре. Введение релаксации напряжений (сетки дислокаций несоответствия) в упругонапряженную систему приводит к сглаживающему эффекту, т.е. к снижению степени шероховатости поверхности пленки. Наилучший эффект достигается для толстых буферных слоев градиентного состава (образец № 412), обычно используемых при изготовлении транзисторных гетероструктур $\text{Si}-\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с двумерным электронным каналом в слоях кремния [16].

Работа выполнена в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-02-97017-р_а (Поволжье) и 08-02-00065-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei C.H., Xie Z.Y., Li L.Y. et al. // J. Electr. Mat. – 2000. – **29**, N 3. – P. 317.
2. Hsieh W.T., Fang Y.K., Lee W.J. et al. // Electr. Lett. – 2000. – **36**, N 22. – P. 1869.
3. Sugii T., Ito T., Furumura Y. et al. // Electr. Dev. Lett. – 1988. – **9**, N 2. – P. 87.
4. Dhanaraj G., Dudley M., Chen Yi. et al. // J. Cryst. Growth. – 2006. – **287**, N 2. – P. 344.
5. Simon L., Kubler L., Bischoff J.L. et al. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**, N 15. – P. 10559.
6. Seal C.K., Samara D.S., Banerjee S.K. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – **71**, N 24. – P. 3564.
7. Benzi P., Bottizzo E., Demaria C. et al. // J. Appl. Phys. – 2007. – **101**, N 12. – P. 124906.
8. Орлов Л.К., Дроздов Ю.Н., Шевцов В.Б. и др. // Физика тверд. тела. – 2007. – **49**, № 4. – С. 596.
9. Орлов Л.К., Дроздов Ю.Н., Алябина Н.А. и др. // Физика тверд. тела. – 2009. – **51**, № 3. – С. 446.
10. Орлов Л.К., Дроздов Ю.Н., Вдовин В.И. и др. // Физика тверд. тела. – 2009. – **51**, № 5. – С. 1018.
11. Zgheib Ch., Mcneil L.E., Marsi P. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2006. – **88**, N 21. – P. 211909.
12. Osten H.J., Bugiel E., Zaumseil P. // J. Cryst. Growth. – 1994. – **142**, N 3. – P. 322.
13. Blunt R.T. // Proceed. CS MANTECH Conf. – Vancouver, Canada, 2006. – P. 59.
14. Orlov L.K., Tolomasov V.A., Potapov A.V. et al. // IEEE SIMC – 9. – Proceed. 9th Int. Conf. on Semicond. & Insulating Materials. – Toulouse, France, 1996. – P. 215.
15. Толomasов В.А., Орлов Л.К., Светлов С.П. и др. // Кристаллография. – 1998. – **43**, № 3. – С. 535.
16. Орлов Л.К., Horvath Zs.J., Орлов М.Л. и др. // Физика тверд. тела. – 2008. – **50**, № 2. – С. 317.