

НАНОСБОРКА ПЛЕНОК – НОВЫЙ МЕТОД ВЫРАЩИВАНИЯ БЕЗДЕФЕКТНЫХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР

С. А. Кукушкин

Институт проблем машиноведения Российской академии наук, Санкт-Петербург

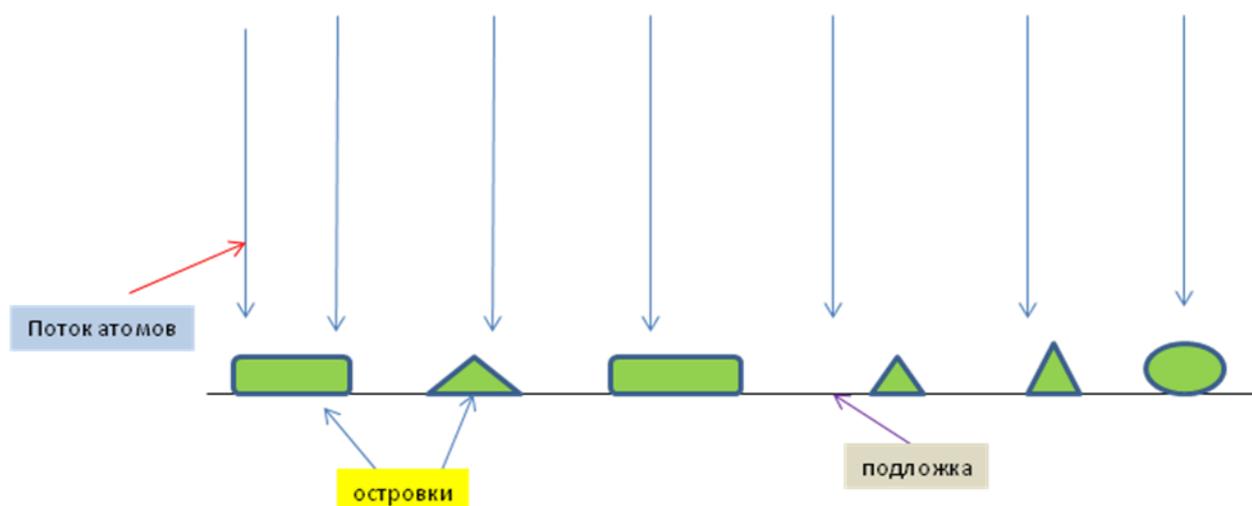
199178, Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, д.61, ИПМаш РАН

e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Интенсивное развитие нано-микроэлектроники в последние годы требует появления новых свойств полупроводников со значительно более высокими, чем у кремния Si и арсенида галлия GaAs пробивными электрическими полями, большой подвижностью электронов и скоростью насыщения носителей, более высокой теплопроводностью. Наиболее перспективными материалами, обладающими подобными свойствами считаются, на сегодняшний день, такие широкозонные полупроводники как: карбид кремния SiC, нитрид галлия GaN, нитрид алюминия AlN, нитрид бора BN, оксид цинка ZnO. Для развития промышленных технологий ключевую роль играет интеграция этих материалов в кремниевую электронику, поэтому чрезвычайно важно выращивать эпитаксиальные пленки этих материалов на кремнии. Однако, из-за очень большой разности в параметрах решеток кремния и всех указанных широкозонных полупроводников (~ 20%) при гетероэпитаксии, т.е. при упорядоченном росте этих материалов на поверхности монокристаллов кремния нарастает упругая энергия, которая приводит к появлению огромного количества дислокаций несоответствия решеток и, даже к появлению трещин в пленках. На дислокациях происходит рассеяние носителей заряда, что не позволяет использовать такие образцы в полупроводниковых приборах. До настоящего времени проблема получения ненапряженных пленок широкозонных полупроводников на кремниевых подложках не решена.

В связи с этим встает следующий вопрос. Можно найти ли общий подход, позволяющий выращивать низкодефектные пленочные слои при большой разнице между параметрами решетки пленки и подложки без создания промежуточного буферного слоя другого материала? Для ответа на этот вопрос рассмотрим, прежде всего, существующие на сегодняшний день способы выращивания пленок. Таких способов существует достаточно много. Это и методы выращивания пленок из растворов и расплавов, испарение и конденсация, методы твердофазного роста, методы химических транспортных реакций (CVD и MOCVD), методы молекулярной лучевой эпитаксии, катодного и ионного распыления, различные электрохимические методы осаждения и ряд других методов. Общей чертой всех перечисленных методов является то, что компоненты, образующие пленку, поступают на поверхность подложки из внешней среды. Исключением является, пожалуй, метод твердофазного диффузионного спекания. В процессе роста данным методом пленка растет посредством взаимной диффузии компонентов, движущихся навстречу друг другу. При взаимодействии компонентов образуются либо твердые растворы, либо химические соединения. Эти методы хорошо известны специалистам и подробно описаны не только в специальной научной литературе, но и в учебных пособиях. На рис.1 представлена типичная схема выращивания пленок посредством напыления из газовой фазы. В зависимости от соотношения между параметрами решетки пленки и подложки, пленки вырастают либо поликристаллическими, либо

эпитаксиальными. Пленки называются эпитаксиальными, если они имеют упорядоченную структуру близкую к монокристаллу. Эпитаксиальные пленки часто повторяют структуру подложки. Обычно считается, что если разница в параметрах решеток подложки и пленки не превышает 4%, то пленки растут эпитаксиальными. При разнице в параметрах решеток подложки и пленки превышающей 4%, как правило, на начальной стадии образуются трехмерные островки. Эти островки могут иметь разнообразные формы от полусферы до плоского ограненного зародыша (см. рис.1). На начальной стадии роста островки имеют маленькие размеры, но высокую плотность распределения по поверхности подложки. Затем они сливаются друг с другом, вырастают в размерах и, в конечном счете, образуют сплошную пленку. Если кристаллографическая симметрия материала подложки близка к симметрии материала пленки, то даже в том случае, если параметры решеток пленки и подложки превышают 4% пленки, все равно, могут вырасти эпитаксиальными, однако, они будут содержать много различных дефектов роста, таких как дислокации, двойники и т.п. Таких дефектов часто, бывает достаточно, чтобы электронные приборы, изготовленные на основе данных пленок, не обладали нужными техническими параметрами. На рис.2. приведены микрофотографии, полученные при помощи электронного микроскопа на просвет, этапов роста эпитаксиальной пленки, параметр решетки которой меньше параметра решетки подложки, а относительная разница этих параметров незначительно превышает 4%. Из фотографии видно, что вначале зарождаются маленькие островки, сферической формы. Плотность этих островков высока. Затем, с течением времени, размеры островков растут, а их плотность падает. Часть островков имеет оgranенные формы, а часть неупорядоченные. На последующих этапах роста пленки, островки сливаются с образованием разветвленной структуры. В конечном счете, вырастает эпитаксиальная пленка, имеющая огранку, слегка отличную от равновесной морфологии. Только в том случае, если параметры решетки пленки и подложки не значительно отличаются друг от друга и, это различие не превышает 4%, пленки можно вырастить с минимальным содержанием дефектов.



На рис.1. Типичная схема выращивания пленок посредством напыления из газовой фазы.

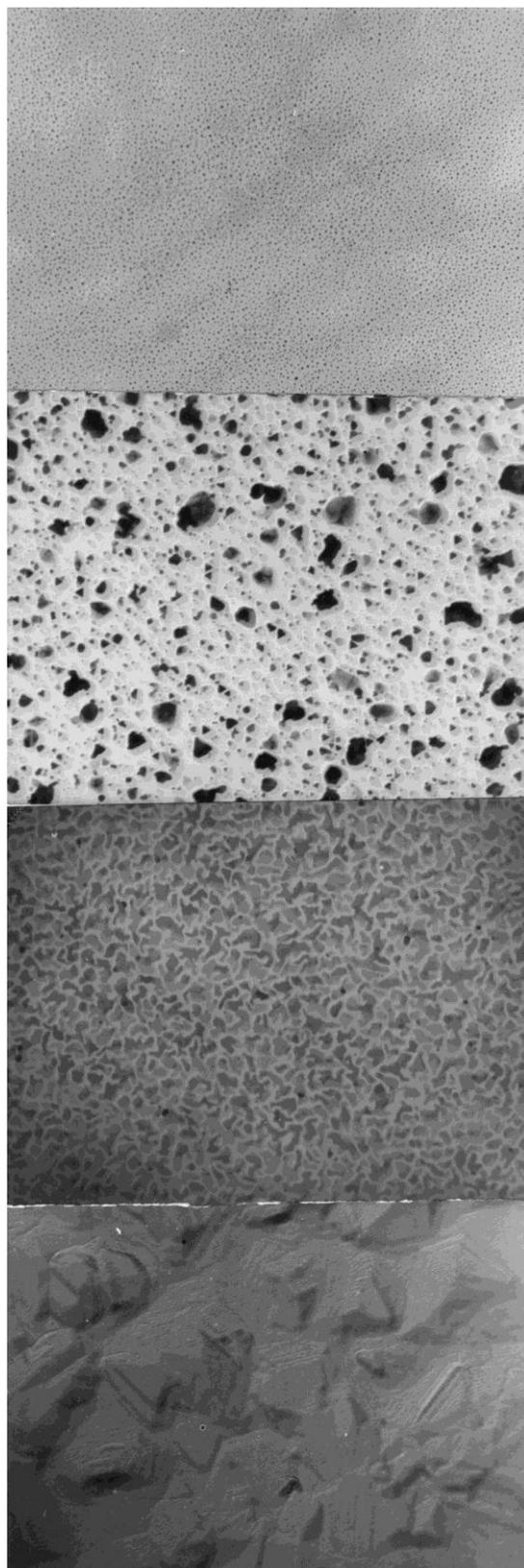


Рис. 2. Различные этапы роста пленок при вакуумном напылении.

В последние годы резко вырос интерес к тугоплавким широко зонным полупроводникам, таким как SiC, GaN, AlN, BN, ZnO. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими характеристиками обуславливают огромные перспективы использования этих материалов для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения. Однако,

реализация высоких потенциальных возможностей этих материалов тормозится из-за отсутствия качественных эпитаксиальных слоев данных материалов. Для того, что бы получить данные материалы необходимо иметь подложки, у которых бы параметры решеток не только отличались бы менее чем на 4%, но и сам процесс производства таких подложке был бы рентабельным. Это означает, что подложки должны быть дешевыми, а их изготовление должно быть технологичным. Подложек удовлетворяющих этим качествами на сегодняшний день нет. Самой технологической подложкой является кремниевая подложка. Однако, параметры решетки кремниевой подложки и параметры решеток данных материалов отличаются более чем на 19%. Более того, кремний – кубический кристалл, а большинство материалов, например GaN, AlN, ZnO, имеют гексагональную решетку. Естественно, возникает вопрос. Как вырастить низкодефектную монокристаллическую пленку широкозонного полупроводника на кремниевой подложке? Ответ на этот вопрос напрашивается сразу. Необходимо вырастить высококачественный слой пленки карбида кремния (SiC) на кремниевой подложке (Si). Кристаллы карбида кремния обладают параметрами решетки близкими к параметрам решеток таких материалов, как GaN, AlN, ZnO. Однако, между карбидом кремния и кремнием разница в параметрах решеток достигает 19%. Коэффициенты термического расширения этих материалов различаются, поэтому при охлаждении подложки в пленке возникают трещины. Более того, на кремниевых подложках можно вырастить пленки карбида кремния только кубической модификации. И это понятно, поскольку кремниевая подложка, самая обладающая кубической симметрией, задает, при стандартном способе роста пленок (рис.1), подобную себе кубическую симметрию пленке карбида. Но для роста пленок GaN, AlN, ZnO нужна решетка гексагональной симметрии! В последнее время стали придумывать разнообразные хитроумные способы, чтобы нивелировать разницу в параметрах решеток пленки и подложки. Кратко обсудим эти методы. Основная идея этих методов – внедрение пор в приповерхностный слой подложки. Действительно, с одной стороны, поры могут играть роль “демпфера” напряжений возникающих, из-за разницы в коэффициентах термических расширений пленки и подложки, поскольку уменьшается площадь контакта пленки с кристаллической поверхностью подложки. С другой стороны, поры являются интенсивным стоком материала пленки, поскольку, как хорошо известно, согласно термодинамике, энергетически выгодно зарождение новой фазы во всякого рода впадинах. Делая ставку на подобные методы роста, исследователи, однако, попадают в своеобразную “западню”. Она заключается в следующем. Для получения совершенных по структуре слоев необходимо с одной стороны, чтобы пленки были ориентированными, а с другой стороны не напряженными. При обычном способе роста очень сложно удовлетворить этим двум условиям. Ориентацию пленки задает кристаллическая структура подложки. Чем больше отличается кристаллическая структура и симметрия пленки от структуры и симметрии подложки, тем более напряженной и более дефектной вырастает пленка. Даже в том случае, если структуры пленки и подложки близки, но поверхность подложки неоднородна и содержит различного рода дефекты, царапины, ямки травления и т.п. качество растущего слоя пленки резко ухудшается. Поэтому внедрение пор в поверхностный слой подложки, несмотря на возможность релаксации механических напряжений, резко снижает ориентационные свойства поверхности подложки. Сложность получения упорядоченного слоя пленки заложена в самой природе фазового превращения первого рода, в результате которого получаются пленки. Процесс фазового превращения – случайный процесс. При гомогенном превращении одной фазы в другую по всему объему старой фазы возникают маленькие зародыши новой фазы. Каждый из них имеет свои размеры. Сливаясь друг с другом, они образуют поликристаллический материал. Именно для уменьшения случайности процесса зарождения при выращивании монокристаллов используют, так называемые затравки – маленькие, специальным образом приготовленные кристаллы, на которые и осаждается материал материнской фазы. При

росте гомогенных кристаллов, условия осаждения подбирают таким образом, чтобы материнская фаза осаждалась только на затравке, а в окружающем пространстве новая фаза не зарождалась бы. При гетероэпитаксиальном росте пленок на кристаллических подложках роль затравки играет подложка. Поскольку кристаллическая структура подложки отличается структуры пленки, площадь поверхности подложки, как правило, большая (При гомогенном выращивании кристаллов на затравках, стараются в начале площадь касания затравки с расплавом сделать как можно меньше. Для этого затравку слегка растворяют.) Поскольку подложки обладают большой площадью поверхности, то процесс зарождения новой фазы, протекает также случайным образом. Роль подложки в данном случае заключается в уменьшении размерности пространства зарождения. При наличии подложки зарождение происходит не во всем объеме старой фазы, а на поверхности подложки. Таким образом, поры, находящиеся на поверхности подложки только увеличивают случайность зарождения и тем самым ухудшают ориентацию слоев. (Отметим, что мы здесь не имеем ввиду специально созданных ямок травления, которые “оттягивают на себя” часть материала островков, имеющих не равновесные формы, а те, в свою очередь, растворяясь, создают более выгодные условия для роста островков с равновесной морфологией.) Таким образом, создание пор в приповерхностных слоях подложки кардинально не решает проблемы получения совершенных по структуре слоев широкозонных полупроводников.

Поэтому, были предложены еще ряд способов получения не напряженных слоев. Это так называемый метод “сверхроста” и метод “Пендео”. Суть этих методов заключается в следующем. Вначале на поверхность подложки, на которой предполагается растить пленку, наносят специальную маску. Затем в тех местах подложки, которые открыты, выращивается островковая структура. В некоторых случаях на поверхность подложки осаждают островки иного материала. В этом случае сам островок является маской. Например, при росте SiC на Si, в начале, осаждают SiO₂. В результате на поверхности подложки образуются “столбы” и “впадины”. Потом эту поверхность вновь покрывают маской, так, чтобы открытыми остались только “столбы”. Далее на эти столбы наносят пленку. При этом на начальной стадии, рост пленки происходит на поверхности столбчатых структур, а затем пленка растет латерально, закрывая пустое пространство, как “мостом”. Этот рост, по этой причине, называют еще “воздушно-мостовым”. При этом упругие напряжения, по утверждению авторов этих работ, концентрируются в области “столбов”, остальная же часть пленки не содержит напряжений. Такой способ роста очень дорог, не технологичен, а сам процесс выращивания занимает длительное время. Более того, на сегодняшний день, этим способом невозможно получать пленки карбида кремния большой площади. И, наконец, самое главное, такие пленки имеют плохую эпитаксиальную ориентацию.

Зная эти методы, нам оставалось только одно - искать абсолютно новый метод выращивания пленок, при котором и упорядочение пленки было бы высоким и упругих напряжений бы не было. И новый метод был открыт. Открыт он был недавно в нашей лаборатории. Причем, первоначально он был предсказан теоретически и только затем, экспериментально подтвержден и технологически реализован. Практическая реализация данного метода была сделана на примере роста пленок карбида кремния (SiC) на кремнии (Si). Данный метод был впервые теоретически предсказан и разработан мною и сотрудником моей лаборатории и моим другом доктором наук Андреем Викторовичем Осиповым. Экспериментальное подтверждение данного метода было выполнено нами совместно с нашим коллегой и товарищем кандидатом наук Николаем Александровичем Феоктистовым. Отмечу, что именно Н.А. Феоктистов, разработал оригинальную экспериментальную установку для роста пленок карбида кремния на кремнии. Здесь необходимо отметить, что данный метод не мог быть реализован без достаточной финансовой поддержки. На наше счастье мой друг, Лукьянов Андрей Витальевич, в прошлом научный сотрудник, кандидат наук, а в настоящее время предприниматель,

проявил интерес к нашей идее и профинансировал эту работу. Широта его взгляда, позволила ему увидеть еще в неоформленной идее перспективы выращивания пленок данным методом. Фундаментальные основы данного метода изложены в работе: Кукушкин С.А., Осипов А.В. *Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент* // ФТТ, т.50, вып.7, С.1188-1195 (2008). Технологические основы данного метода роста описаны патентах: С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *Способ изготовления изделия, содержащего кремневую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности* // Заявка № 2007129834, приоритет от 03.08.2007. Получено положительное решение на выдачу патента. Официальное извещение № 2007129834/28(032493) от 15 сентября 2008 Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *Способ изготовления изделия, содержащего кремневую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности* // Заявка № 2008102398, приоритет от 22.01.2008.

Перейдем к описанию физической сути метода. Я отмечал, что при традиционных методах выращивания пленок, при которых компоненты пленки поступают на поверхность подложки из внешней среды не решаются две основные проблемы роста широкозонных полупроводников на кремнии. А именно, одновременное упорядочение зародышей новой фазы со структурой подложки с одновременной релаксацией упругой энергии. Очень сложно, можно сказать, практически невозможно сделать так, чтобы зарождающиеся случайным образом зародыши новой фазы, одновременно и ориентировались поверхностью подложки и, чтобы упругая энергия границы раздела фаз, хотя бы, частично релаксировала, не ухудшая при этом структурное совершенство осаждающего слоя. А ведь именно так, т.е. случайным образом и происходит любой фазовый переход первого рода, даже если пленка растет послойно. Несмотря на различные сложные ухищрения, не возможно с ювелирной точностью подобрать параметры роста, таким образом, чтобы случайность, заложенная в самой природе фазового превращения, исчезла. Для преодоления влияния случайности, мы решили создать множество “затравок” для роста пленки карбида кремния, но не больших затравок, как это обычно делается, а молекулярных. Причем эти затравки должны были быть жестко закреплены в решетке кремниевой подложки. Этими затравками могли быть только молекулы SiC. Однако, если внедрить молекулы SiC в атомную структуру кремния, то возникнут большие механические напряжения. Действительно, объем приходящийся на один атом Si в ячейке $\text{Si} \quad V \sim 2 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ а, объем приходящийся на молекулу SiC в ячейке SiC - $V \sim 2,07 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ Таким образом, объем приходящийся на молекулу SiC возрастает примерно на 3,38% по сравнению с объемом приходящимся на один атом в Si. Это если к атомам кремния добавить атомы углерода. Если же из объема кристалла Si вынуть часть атомов Si и заменить их на атомы углерода, так, как это показано на рис.3, т.е. превратив кремний в карбид кремния, изменение объема достигнет примерно двух раз.

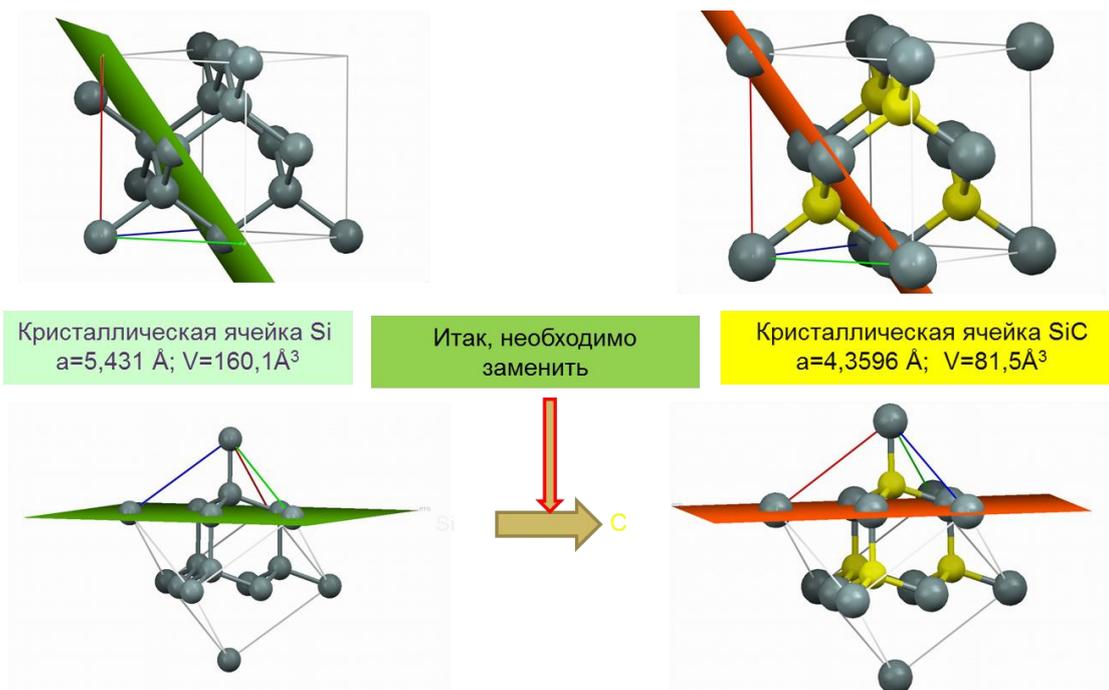


Рис.3 Схема замены атомов Si на C внутри кристаллической ячейки Si.

При этом возникнут огромные механические напряжения. В результате, такая пленка может покрыться трещинами. Для того, чтобы этого избежать, необходимо поступить следующим образом. Расчеты, выполненные нами показали, что если “вынуть” верхний атом Si в кристаллическом кремнии, лежащий вдоль кристаллографического направления (111) и рядом с ним, в межузельной позиции, разместить атом углерода так, как это показано на рис.4, то между вакансией, образованной на месте удаленного атома кремния и атомом углерода возникнет механическое упругое притяжение.

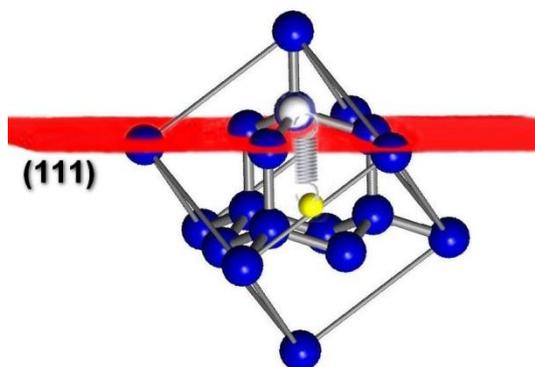


Рис.4. Дилатационный диполь в матрице кремния; \bigcirc - кремниевая вакансия; \bullet - атом углерода в межузельной позиции. “Пружинкой” схематично обозначено взаимодействие между атомом углерода и кремниевой вакансией.

Вакансия кремния и маленький атом углерода сжимают пространство решетки вблизи себя. И, казалось бы, это должно приводить к росту деформации решетки. Однако, расчеты показали, что в кристаллических телах, в частности кристалле кремния, дилатационные центры (вакансия и атом углерода) могут, как притягиваться друг к другу, так и отталкиваться друг от друга. Хорошо известно, что в изотропных телах такие объекты, а их называют дилатациями, не взаимодействуют друг с другом. И, наоборот, в

кристаллических телах дилатации могут, как притягиваться друг к другу, так и отталкиваться. Направление взаимодействия зависит от типа кристаллической решетки, в которой находятся центры дилатации. Для кубических типов кристаллов, к классу которых относится и кремний, данные объекты будут притягиваться, если они лежат вдоль кристаллографического направления (111) (см. рис.4) и отталкиваться, если они расположены вдоль направления (100). Причем энергия притяжения будет порядка - 0,8 эВ, а энергия отталкивания порядка 1,3 эВ. Итак, если вакансия и углеродный атом расположены вдоль направления (111) кристалла кремния, то они образуют устойчивую систему, которую мы назвали упругим дилатационным диполем (Рис. 4) (по аналогии с электрическим диполем). Их взаимодействие обеспечивает наибольшую релаксацию упругой энергии. Если бы между атомом углерода и кремниевой вакансией не было бы притяжения, то в кристалле кремния возникли бы большие упругие напряжения, что привело бы его к растрескиванию. Время жизни дилатационных диполей при температуре 1250 °C оценивается как что на три порядка больше чем время образования первого монослоя SiC, поэтому упругие диполи играют еще и роль упорядочивающих центров эпитаксии. Расчеты, также показали, что если углеродный атом и вакансия находятся рядом друг с другом, на расстоянии равном одному параметру решетки, то упругие напряжения, возникающие при этом, уменьшаются примерно на порядок по сравнению с той величиной напряжений, которая была бы, если бы дилатации не компенсировали друг друга. Это, напоминает внедрение пор в поверхностный слой подложки, о чем говорилось выше. Однако, в отличие от последней вакансии являются атомными образованиями. В связи с этим, возникают три вопроса. 1). Каким образом доставить углерод (C) к Si, ведь коэффициенты диффузии Si в C и, C в Si $\sim 10^{-23}$ ч 10^{-20} м² с⁻¹? Поэтому проникновение C в Si, за обозримое время, практически исключается. 2). Как удалить рядом стоящий атом в тот же момент времени, за который происходит образование молекулы SiC. 3) Как и при каких условиях, молекула SiC и вакансия Si взаимодействуют друг с другом? Последний вопрос особенно важен. Если взаимодействия между этими объектами нет, то нет и релаксации упругой энергии!

Предсказание существования подобного рода объектов дало ключ к пониманию нового метода синтеза пленок. Для этого, в начале, необходимо подобрать такую ориентацию кристаллической поверхности подложки кремния, при которой бы время жизни дилатационных диполей было бы сравнимо со скоростью образования зародышей пленки. В момент их зарождения атомы C должны встать на место кремниевых вакансий и образовать молекулу SiC. Молекулы SiC должны слиться друг с другом в зародыш, а оторвавшиеся от диполя вакансии должны слиться друг с другом с образованием поры. Только в этом случае и происходит одновременное упорядочение, и релаксация упругой энергии. Действительно, вначале диполи жестко закрепляются на атомном остове кремния, что снижает упругие механические напряжения. По мере роста концентрации диполей растет тенденция к объединению атомов углерода с атомами кремния (они стремятся встать на место вакансий) с образованием молекул SiC. При некоторой критической их концентрации происходит образование зародышей SiC и пор из ансамбля вакансий. Таким образом, дилатационный диполь может служить затравкой для дальнейшего роста ориентированного зародыша. Действительно, он закреплен в уже готовой, ориентированной решетке кремния и, в отличие от молекулы, поступившей из газовой фазы на поверхность подложки и диффундирующей по ее поверхности. Более того, упругие напряжения при этом полностью релаксируют.

Когда это стало понятно, необходимо было придумать каким образом внедрит углеродный атом в межузельную позицию кремния с одновременным удалением соседнего атома кремния для образования вакансии. Итак, необходимо было ответить на два вопроса. 1). Каким образом доставить углерод (C) к Si, ведь коэффициенты диффузии C в Si и, Si в C очень малы порядка $\sim 10^{-23}$ ч 10^{-20} м² с⁻¹? Поэтому

проникновение С в Si, за обозримое время, практически исключается. 2). Как удалить рядом стоящий атом в тот же момент времени, за который происходит и внедрение атома С. Мы поняли, что для этого необходимо провести химическую реакцию между кристаллическим кремнием и газом, содержащим углерод. Термодинамические расчеты показали, что наиболее подходящим газом для этой химической реакции является газ монооксида углерода (СО). Между ним и кремнием протекает реакция типа.



В этой реакции одна молекула SiC образуется вместо двух атомов Si, так как один атом Si удаляется из системы посредством газа SiO. До нашей работы было известно, что SiC можно получать за счет реакций между кристаллическим кремнием и газами, содержащим углерод, например, с использованием газов C₄H₄, CH₄ или CCl₄. Однако, во всех этих реакциях не происходит образование одной молекулы SiC вместе с одной вакансией. Ранее не было понимания того, что необходимо образование дилатационных диполей. Именно по этой причине, ранее и не могли получить упорядоченные не напряженные пленки карбида кремния. Оказалось, что константа скорости реакции (1) зависит от величины упругой энергии, которую создают продукты реакции в твердом теле. Поскольку образование диполей вдоль направления (111) ведет к минимальной упругой энергии, то и скорость реакции в данном направлении максимальна.

Итак, на два последних вопроса мы ответили, используя реакцию (1). Теперь осталось подобрать давление СО так, чтобы время зарождения слоя было бы сопоставимо со временем жизни диполя при данной температуре. Такие расчеты были выполнены нами. Если данный процесс реализуется, то процесс релаксации механических напряжений, оставшихся от дилатационных диполей, происходит одновременно с зарождением зародышей SiC и пленка растет ненапряженной и свободной от дислокаций и других дефектов роста. Таким образом, дилатационные диполи “снимают” избыточные механические напряжения в процессе химического превращения Si в SiC, а поры приводят к полной релаксации механических напряжений.

После образования вакансий молекулы СО хорошо диффундируют вглубь монокристаллического кремния, проникая в через вакансии, как “трубам” внутрь тела кремния. Образующиеся в процессе реакции (1) молекулы SiO могут либо двигаться к поверхности подложки, либо частично захватываться порами. В последнем случае это приводит к стабилизации пор. В результате этих процессов толщина пленки растет. Поскольку процесс роста пленки по данному механизму – диффузионный процесс, то с увеличением толщины слоя карбида кремния, скорость роста постепенно затухает. Более того, с образованием пор, т.е. пустот, иссякает и кремний. Это приводит к прекращению роста слоя. На толщине (это зависит от условий проведения эксперимента) 150-200 nm, реакция замедляется и рост пленки останавливается. Схематическое изображение процесса формирования пленки карбида кремния посредством реакции между кристаллическим кремнием и газообразным монооксидом углерода изображено на Рис. 5.

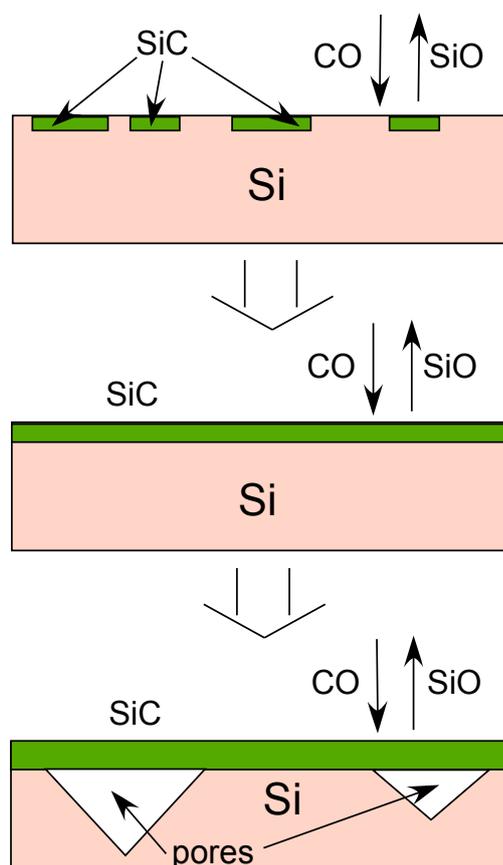


Рис. 5. Схематическое изображение процесса формирования пленки карбида кремния за счет реакции между кристаллическим кремнием и газообразным монооксидом углерода (рис взят из статьи Кукушкин С.А., Осипов А.В. *Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент* // ФТТ, т.50, вып.7, С.1188-1195 (2008).).

В результате данного процесса пленка SiC оказывается "висящей" над полостями подобно мосту над рекой или дому, построенному на сваях. Внутри полостей будет происходить дальнейшее образование SiC. Кристаллики SiC осаждаются с обратной, внутренней стороны пленки, т.е. со стороны полостей. Подобные осадки напоминают "сталактиты" и "сталагмиты", растущие в пещере. Качество верхнего слоя пленки при этом высокое, поскольку упругие напряжения и дефекты роста на поверхности пленки практически отсутствуют. Обратная же сторона пленки, содержит многочисленные неупорядоченные "сталактитоподобные" структуры. Структура верхнего слоя SiC, полученного подобным методом, по качеству приближается монокристаллу. С течением времени, зародыши SiC сливаются в сплошной слой, а нанопоры коагулируя друг с другом, вырастают до микронных размеров. При этом образуется монокристаллическая нанопленка карбида кремния на кремнии.

На рис.6 приведены SEM микрофотографии полученного слоя SiC в различных условиях роста.

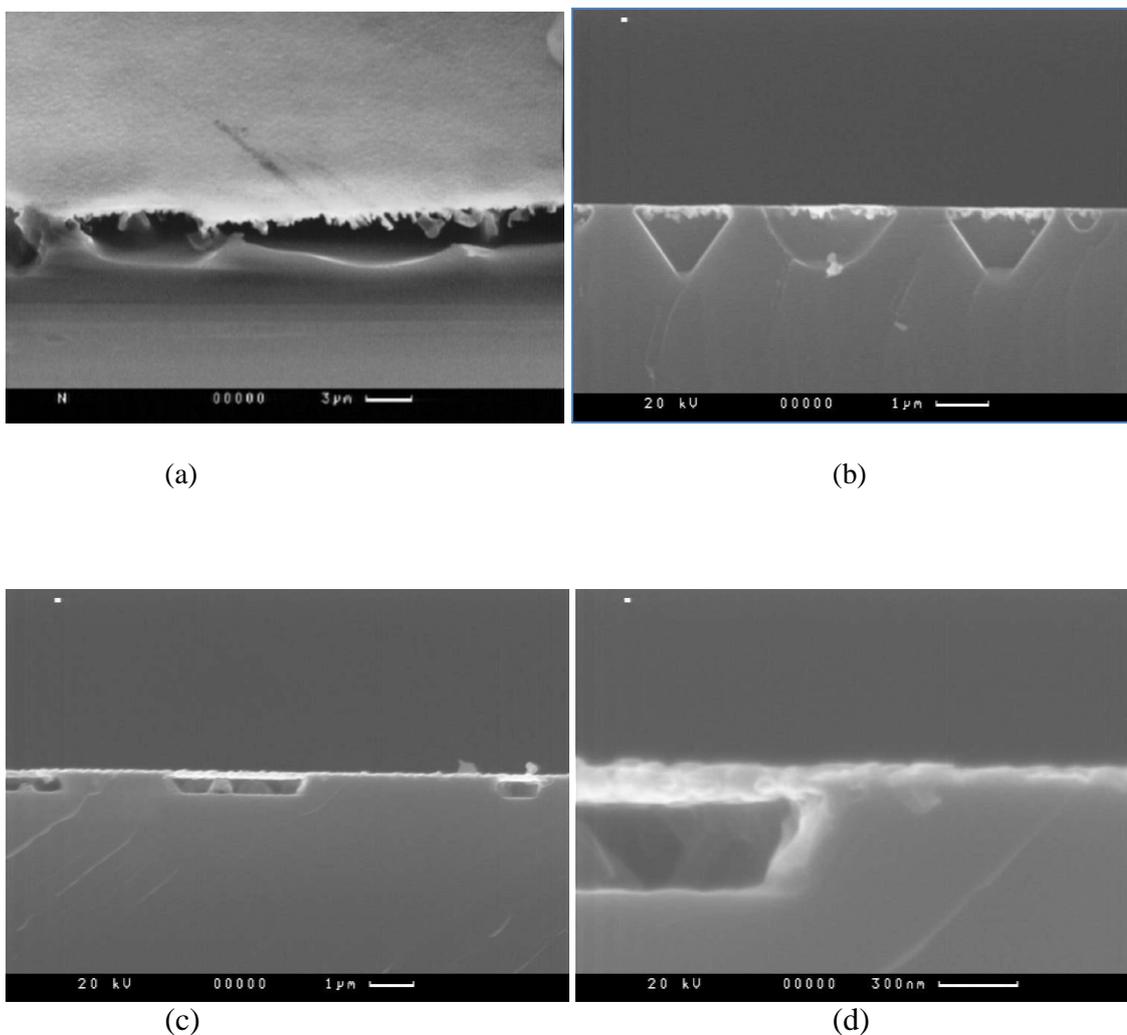


Рис. 6. SEM микрофотографии пленок SiC, выращенных на поверхности монокристаллов Si: 3а - пленка SiC (3C-SiC), полученная на поверхности (111), отклоненной на 4° от базовой плоскости при температуре роста $T=1300^\circ$ (пленка "висящая" над полостями подобно мосту), 3б - пленка SiC (4H-SiC), полученная на поверхности (100) температура роста $T=1250^\circ$; хорошо видна огранка пор, 3с - пленка SiC (3C-SiC), полученная на поверхности (111), отклоненной на 4° от базовой плоскости при температуре роста $T=1200^\circ$, 3д – то же, но в увеличенном масштабе.

Общий вид пленок представлен на рис.7.

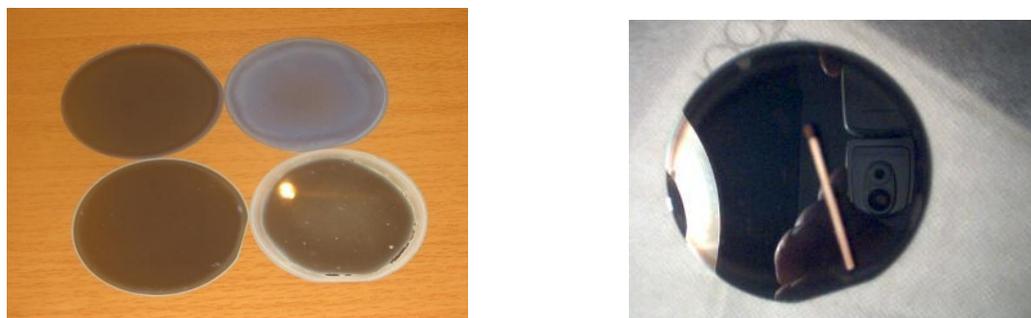


Рис.7. Общий вид пленок карбида кремния на кремнии, полученных новым методом на кремниевых пластинах диаметром 76мм.

Итак, кратко подытожим еще раз основные принципы разработанного нами метода. На начальном этапе роста пленок, углеродный атом встает в межузельную позицию кремния, а соседний с ним атом кремния удаляется, образуя вакансию. Затем эти точечные дефекты сливаются с образованием слоя. При этом выбираются такие кристаллографические плоскости кремния, по направлению к которым, вакансия и молекула притягивались бы друг к другу. Затем, вычисляется энергия взаимодействия молекулы и вакансии (формула выведена нами (см. *С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Гетероэпитаксия тонких пленок за счет формирования ансамбля дилатационных диполей // Доклады Академии Наук, 2012, том 444, № 3, с. 266–269*). В зависимости от технологической необходимости, получения той или иной структуры карбида кремния, выбирается температура роста, обычно она лежит в области 1100-1300⁰С. Затем вычисляется время жизни дилатационного диполя. Определив, эти параметры, в ростовую камеру напускается монооксид углерода при таком давлении, чтобы скорость зарождения зародышей SiC и пор была бы сравнима со временем жизни диполя. Именно таким образом и была осуществлена искусственная “наносборка” пленки SiC на основе кристаллической структуры кремния. Ориентация пленки SiC происходит на основе уже имеющейся и заданной ориентации монокристалла кремния. Постепенно замещая атомы Si на атомы C в центре плоскостей (111) и, оставляя периферийные атомы Si, закрепленными в семействе перпендикулярных (111) плоскостей (110) и (-110). Для образования элементарной ячейки SiC достаточно закрепить лишь два атома Si на одном из участков "стенки" плоскостей (110) и (-110). При этом плоскости (111) в ячейке SiC с уже замещенными атомами кремния будут ограничены движением только вдоль двумерной плоскости стенки. При дальнейшем протекании химической реакции постепенно все атомы кремния в кремнии будут замещаться на атомы кремния в карбиде кремния. Это приведет к планарному продвижению слоя SiC вдоль плоскости подложки Si. Таким, образом, происходит постепенная замена старого "тела матрицы Si", на новое "тело пленки SiC". Этот процесс протекает без разрушения основной структуры подложки, которая. Ориентацию пленке задает в данном случае вся "старая" кристаллическая структура матрицы, а не только поверхность подложки, как это происходит при обычном напылении пленок на поверхность кристаллических подложек. Процесс этот происходит только на основе образования нанобъектов – дилатационных диполей. Таким образом, нами был предложен теоретически и реализован экспериментально принципиально новый метод осаждения карбида кремния на кремний, который заключается в замене атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием молекул карбида кремния. При традиционных способах роста случайны три параметра - зарождение, упорядочение, релаксация упругой энергии. При росте пленок данным методом только один из параметров случаен – зарождение. Естественно, что таким процессом легко управлять, пленки стабильно получают высокого качества, нет необходимость в строгом контроле ряда параметров роста. Отметим, что предложенный способ роста может быть приложен не только к выращиванию пленок SiC на Si, но и получению многих других материалов. Важно лишь правильно подобрать нужную систему кристалл-газ. Данный метод роста позволяет получать высококачественные пленки SiC не только на плоскостях (111) с отклонением от 0⁰ и более, например, 4⁰, 8⁰ и т.д., но на плоскостях (110), (210), (310), соответственно, получая новые и важные для применений ориентации поверхностных слоев SiC. Для получения этих ориентаций на поверхности монокристаллов SiC необходимо их специальным образом распиливать и шлифовать, что достаточно трудоемко и дорого. Для получения качественных слоев SiC, растущих на различных ориентациях Si, авторами построена зависимость времени жизни дилатационных диполей от кристаллографической ориентации кремния, давления газа CO и температуры подложки. Ни один из существующих, на сегодняшний день методов роста SiC на кремнии, не позволят выращивать подобные структуры. Отличительной особенностью роста пленок карбида кремния на кремнии является возможность получения не только карбида кремния кубического политипа (3C-SiC), но и

гексагональных политипов, таких как 4H-SiC и 6H-SiC. При выращивании SiC на Si традиционными методиками получается только 3C-SiC. Причина этого заключается в следующем. Возможность выращивания подобного рода политипов напрямую связана с образованием новых нанобъектов - дилатационных диполей. В зависимости от давления газа CO и температуры синтеза можно образовать упорядоченные ансамбли подобного рода диполей. На начальной стадии роста ориентацию диполям задает кубическая матрица кремния. Затем, по мере образования и роста пор, пленка SiC отделяется от основной массы кремния и в ней происходят структурные фазовые переходы. Так в области температур 1100⁰C-1200⁰C и определенных давлений CO образуется только политип 4H-SiC. В области температур 1220⁰C-1240⁰C, образуются политипы 15R-SiC. При температуре свыше 1250⁰C и, повышенном давлении, по сравнению с давлением с CO, которое используется при температуре 1100⁰C-1200⁰C, растет только кубический политип карбида кремния. Поскольку реакция между Si и CO протекает в твердой фазе, то скорость этой реакции определяется скоростью диффузии газов в твердой фазе. Поэтому данный метод позволяет выращивать однородные пленки на больших площадях подложек. Так, нами были получены, высококачественные образцы пленок на пластинах Si диаметром 3Дм и более (см. рис.7). Причем, чем больше площадь пластины, тем образуется более качественный слой SiC. Это факт существенно отличает данный метод от стандартных методик, использующих для роста пленок только газовые смеси, при которых возникают существенные трудности с контролем газовых потоков компонентов и их газодинамических течений.

Пленки карбида кремния были исследованы нами при помощи следующих методик: растровым электронным микроскопом, атомно-силовым микроскопом, оптическими методами, такими как оптический микроскоп, эллипсомер, оптический интерференционный профилометр, а также методом электронографии на просвет и на отражение, методом рентгеновского анализа, методом Раммановской спектроскопии, методом обратного Резерфордского рассеяния, методом ТЕМ (туннельная микроскопия высокого разрешения на просвет), методами фото и катодolumинесценции. Проводились так же и некоторые электрофизические исследования. В целом было исследовано более 10000 образцов пленок, в результате чего была получена достоверная информация о их структуре и свойствах.

В качестве примера, приведем несколько электронно-микроскопических и микродифракционных изображений пленок карбида кремния на кремнии, полученных новым методом. Эти изображения приведены на рис.8. Данные микрофотографии показывают, как изменяется качество слоя SiC по мере приближения к поверхности. На них четко видно, что, чем ближе к поверхности тем выше качество слоя. Это то, чем мы говорили выше. На рис 9, приведено микродифракционное изображение от одного из образцов карбида кремния, которое доказывает, что слой карбида кремния принадлежит политипу 4H-SiC (*Л.М. Сорокин, Н.В. Веселов, М.П. Щеглов, А.Е.Калмыков, А.А. Ситникова, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. Электронно-микроскопическое исследование структуры Si/Si(111), полученной методом твердофазной эпитаксии // Письма в ЖТФ, Т.34, вып.22, С.88-94, (2008).*). На микрофотографии 10 представлено электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения участков карбида кремния 3C-SiC на кремнии

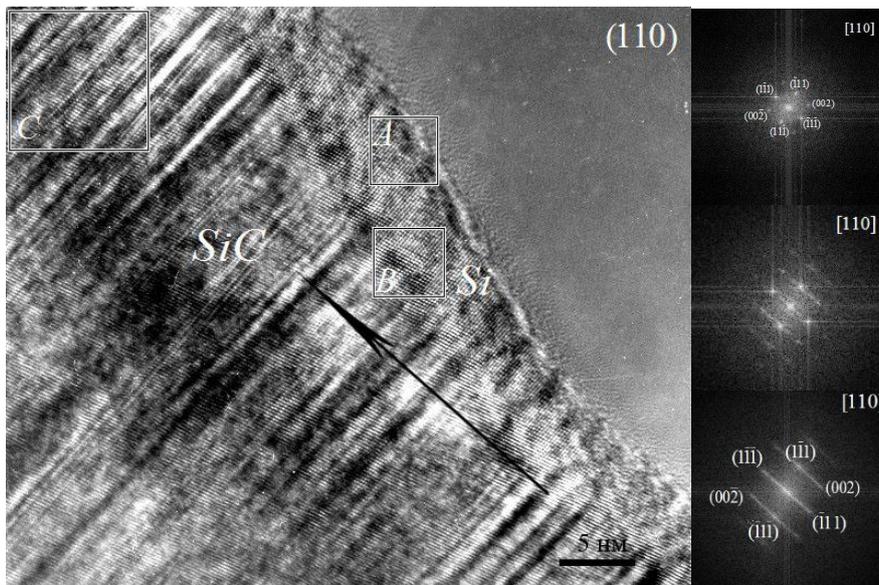


Рис.8а

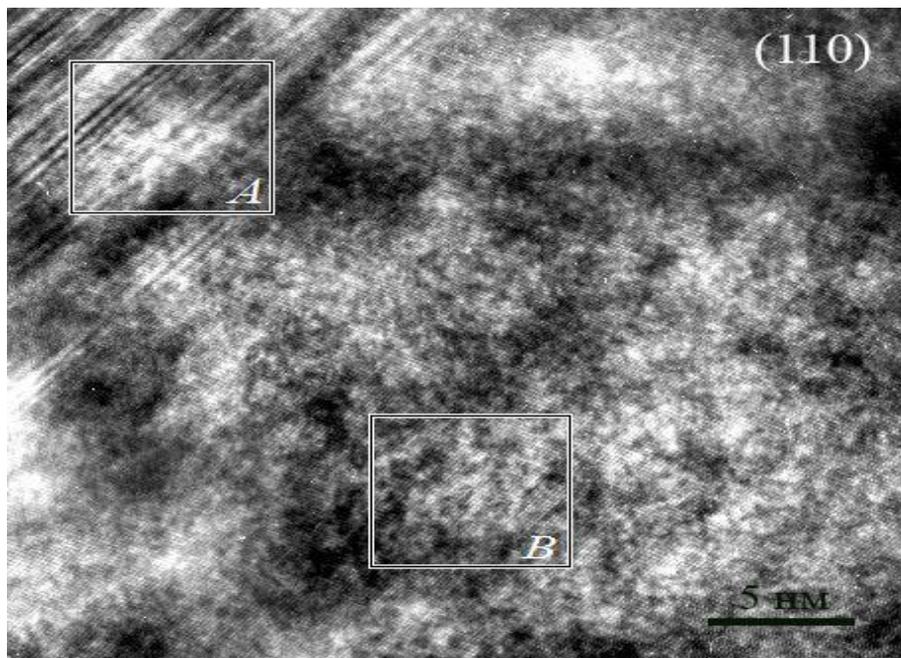


Рис. 8б

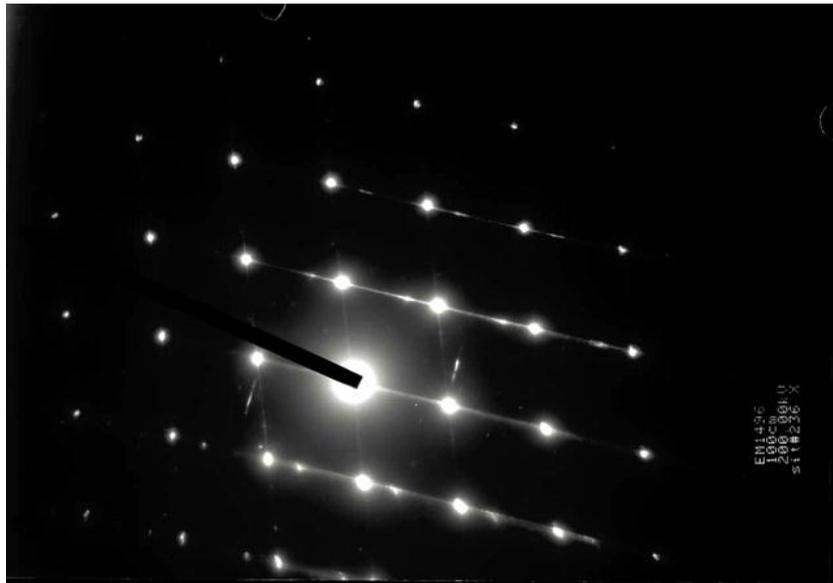


Рис.8с

Рис.8. Поперечное электронно-микроскопическое изображение удалённого от подложки участка образца SiC на Si. Рис.8а. Поперечный срез гетеросистемы SiC/Si. Горизонтальная линия – масштаб: 5nm. Стрелкой указано направление роста $\langle 111 \rangle$. Рис.8б. Изображение дефектной и бездефектной областей гетеросистемы SiC/Si. Измеренные межплоскостные расстояния бездефектной части изображения 8с позволяют однозначно интерпретировать эту область как 3С-SiC. На изображении нет дислокаций, межатомные плоскости не искривлены. Мы имеем уникальный случай, когда видно зарождение монокристаллической эпитаксиальной пленки, а не зеренной структуры.

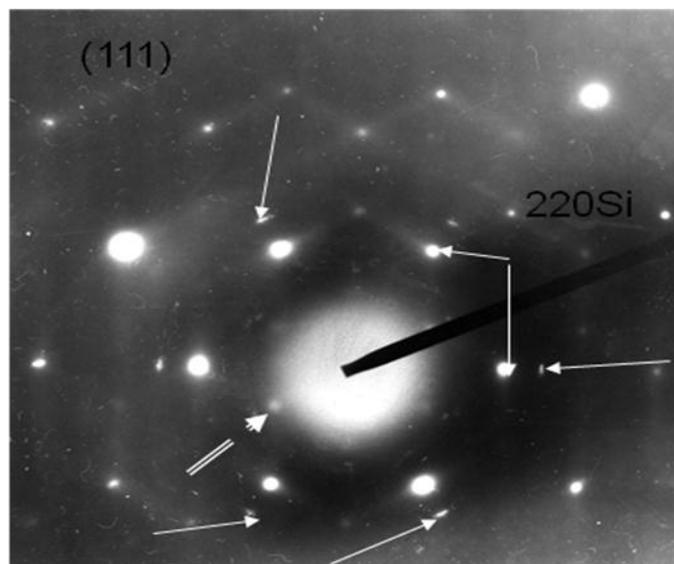


Рис.9. Микродифракционная картинка с одного из образцов 4H-SiC. Сильные рефлексы относятся к кремнию. Ближайшие к первичному пучку сильные рефлексы образуют правильный гексагон. Это рефлексы типа 220SiC и обозначены длинными стрелками. За этими сильными рефлексами на линии, проходящей через кремниевый рефлекс 220 SiC и центр электронограммы (след первичного пучка) имеются рефлексы меньшей интенсивности. Если быть корректным, то эти рефлексы можно интерпретировать как рефлексы 220 от 3C-SiC и, как рефлексы от 4H-SiC, поскольку межплоскостные

расстояния отличаются только во втором знаке после запятой. Из-за малого угла дифракции ($\sim 1^\circ$) электронов точность определения межплоскостного расстояния недостаточна, чтобы различить эти фазы. Однако, на нашей микродифракции имеются еще два типа рефлексов, обозначенные двойной стрелкой. Рефлексы, обозначенные двойной стрелкой, образуют внутренний малый гексагон и интерпретируются как рефлексы, принадлежащие политипу 4H-SiC, поскольку у карбида кремния политипа 3C-SiC данные межплоскостные расстояния отсутствуют.

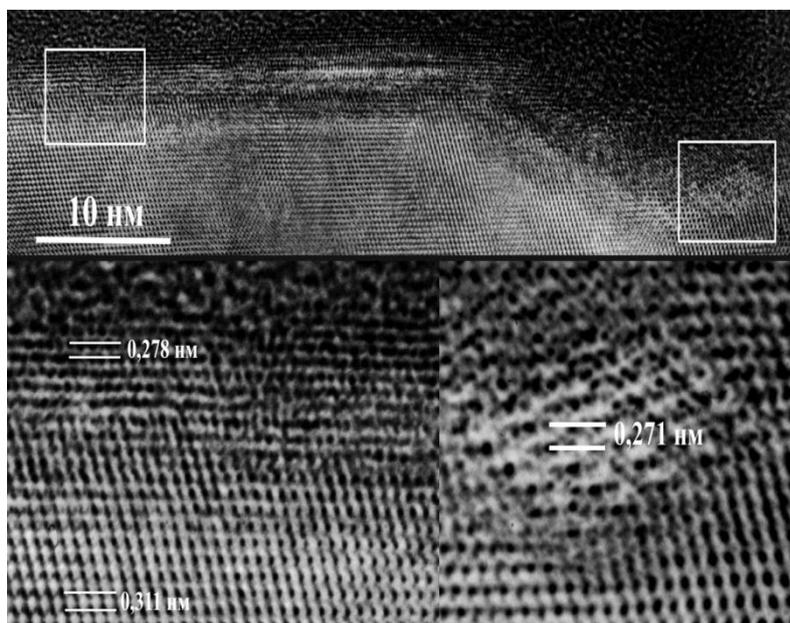


Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения участков карбида кремния 4H-SiC на кремнии. Хорошо различаются атомные слои Si с межплоскостным расстоянием 0.311 nm и межплоскостным расстоянием в верхней части (бездефектной) пленки SiC 0.278nm и межплоскостным расстоянием в нижней части (дефектной части, собственно в поре) пленки SiC 0.271nm (Снимок выполнен к.ф.-м.н. Ситниковой А.А.).

Полученные по данной технологии пленки карбида кремния могут быть использованы для различных приложений в микро- и оптоэлектронике. Например, их можно дорастить по стандартной технологии и использовать для создания различного рода электронных приборов. На их поверхности можно вырастить ряд широкозонных полупроводников, таких как AlN, GaN. Ведь уже нет различия в параметрах решеток - на поверхности кремния лежит слой ненапряженного карбида кремния! Отмечу, что мы уже с успехом такие структуры выращиваем. Например (Л.М. Сорокин, А.Е. Калмыков, В.Н. Бессолов, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин, Н.В. Веселов. Структурная характеристика эпитаксиальных слоев GaN на кремнии: влияние буферных слоев // Письма в ЖТФ, (2011), т.37, вып.7, с.72-79.) нами, впервые были методом хлорид-гидридной эпитаксии (HVPE) были получены слои GaN на пленках nano-SiC на Si с подслоем AlN. Исследования проводились на предмет изучения количества и характера дислокаций в слое нитрида галлия толщиной 20 микрон, полученного методом хлоридной эпитаксии на подложке с нанослоем карбида кремния на кремнии с промежуточным слоем нитрида алюминия (см. рис.11). На рисунке представлена электронно-микроскопическая микрофотография структуры GaN//AlN//nanoSiC//Si, снятая с использованием просвечивающего микроскопа PHILIPS EM420 с ускоряющим напряжением 100kV. Для получения поперечного изображения образцы распиливались алмазной пилой вдоль направления $\langle 110 \rangle_{Si}$, склеивались эпоксидной смолой слоями GaN

внутри, механически утоньшались до толщины $20\mu\text{m}$ на трипode и, затем, травились ионами аргона с энергией 4kV на установке PIPS (Gatan precision ion polishing system). Анализ микродифракционных картин, снятых с области интерфейсов показал, что слои эпитаксиальны и между ними выполняются следующие соотношения: $(0001)\text{GaN}||(\text{111})3\text{C-Si}||(\text{111})\text{Si}$ и $[1\ 1\ -2\ 0]\text{GaN}||[1\ -1\ 0]3\text{C-Si}||[1\ -1\ 0]\text{Si}$.

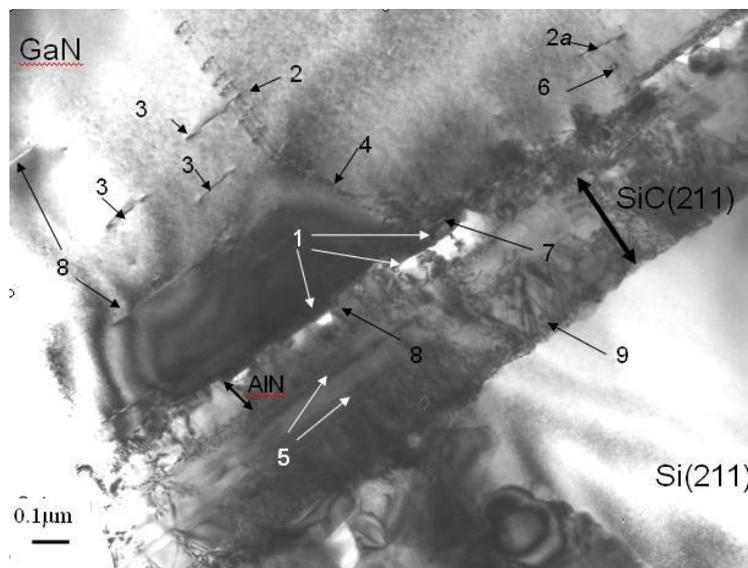


Рис.11. Микрофотография скола пластины GaN/AlN/наноSiC/Si. Номерами обозначены: 1- слой AlN, состоящий из фигур похожих на пирамиды; 2, 2a – полосы скольжения дислокаций; 3 – отдельно лежащие дислокации с локальной плотностью $8\cdot 10^8\text{ cm}^{-2}$; 4 – малоугловая дислокационная граница; 5 - плоские дефекты упаковки в карбиде кремния. 6 – дислокационная петля; 7 – зона повышенной ПД; 8 – дефекты упаковки нитрида галлия.

Показано полное отсутствие дислокации ориентированных параллельно (дислокаций несоответствия) оси роста. Получена рекордно низкая, для кремниевых подложек, плотность дислокаций, ориентированных перпендикулярно (ростовые дислокации) оси роста слоя нитрида галлия. Плотность дислокаций, перпендикулярных оси роста в слоях нитрида галлия, составила $8\cdot 10^8\text{ cm}^{-2}$. Указанная величина значительно ниже плотности дислокаций в слоях нитрида галлия, выращенных на кремнии с промежуточным слоем нитрида алюминия, методом МВЕ и конкурирует с плотностью дислокации в слоях нитрида галлия, выращенных на сапфире методом CVD. Следует отметить, что именно дислокации, ориентированные параллельно оси роста и наклонные дислокации (в меньшей степени), оказывают существенное влияние на электрофизические характеристики полученных структур. Эти дислокации уменьшают электрическую проводимость слоя и соответственно увеличивают тепловыделение, что, в частности, уменьшает КПД изготовленных на таких структурах светодиодов. На образцах нитрида галлия, полученных на подложках с нанослоем карбида кремния на кремнии, подобные дислокации практически не наблюдались. Для изготовления светодиодов в настоящее время используются материалы с количеством дислокаций смешанного типа порядка 10^{10} cm^{-2} . Таким образом, в структуре системы GaN//AlN//3C-SiC//Si, выращенной методом [8], выявлены следующие особенности. В слое GaN не обнаружено дислокаций несоответствия ориентированных параллельно оси роста $c!$ В нем обнаружены только дислокации, ориентированные исключительно перпендикулярно оси $c!$ В результате, получен слой нитрида галлия хорошего структурного качества с ПД, ориентированных перпендикулярно оси роста, равной $8\cdot 10^8\text{ cm}^{-2}$. В кремниевой подложке и на границе GaN/AlN присутствуют поры, способствующие снятию напряжений, что улучшает

качество эпитаксиальных слоев. Мы уже отмечали выше, что ПД в нитриде галлия, выращенном методом газотранспортных реакции на подложках сапфира, колеблется в зависимости от условий их выращивания от $\approx 1,1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\approx 1,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, метод использования нанокарбида кремния на кремнии в качестве буферного слоя уникален. Используя подобный буферный слой, даже применяя HVPE, в качестве метода выращивания нитридных структур, становится возможным, выращивать слои нитрида галлия с низким содержанием ростовых дислокаций и практически полным отсутствием дислокаций несоответствия. Для исследования эпитаксии широкозонных полупроводников на кремнии с буферным нанослоем SiC и изучения перспектив их использования в микроэлектронике на подложках Si(111) с нанесенными на них эпитаксиальными нанослоями ($\sim 50\text{-}200 \text{ nm}$) SiC нами были выращены светодиодные гетероструктуры на основе GaN методом MOCVD. Такие структуры представляют собой следующую последовательность слоёв. Сначала на SiC/Si темплейт осаждался зародышевый слой AlN, затем выращивался переходный слой твёрдого раствора $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ с переменным содержанием Al от $x=1$ до $x=0$ вдоль направления роста. Далее выращивался слой GaN, обеспечивающий планарность поверхности структуры. После этого выращивалась стандартная светодиодная структура содержащая слои GaN n- и p- типа и активную область на основе 5 квантовых ям InGaN, разделённых барьерными слоями GaN. Для предотвращения трещин общая толщина светодиодной структуры была ограничена $2,5 \text{ mkm}$ (рис.12). На Рис. 13 приведена фотография работающей светодиодной структуры (С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Г. Жуков, Е.Е. Заварин, В.В. Лундин, М.А. Синицын, М.М. Рожавская, А.Ф. Цацульников, С.И. Трошков, Н.А. Феоктистов Светодиод на основе III-нитридов на кремниевой подложке с эпитаксиальным нанослоем карбида кремния // Письма в ЖТФ, 2012, том 38, вып. 6, с90-95).

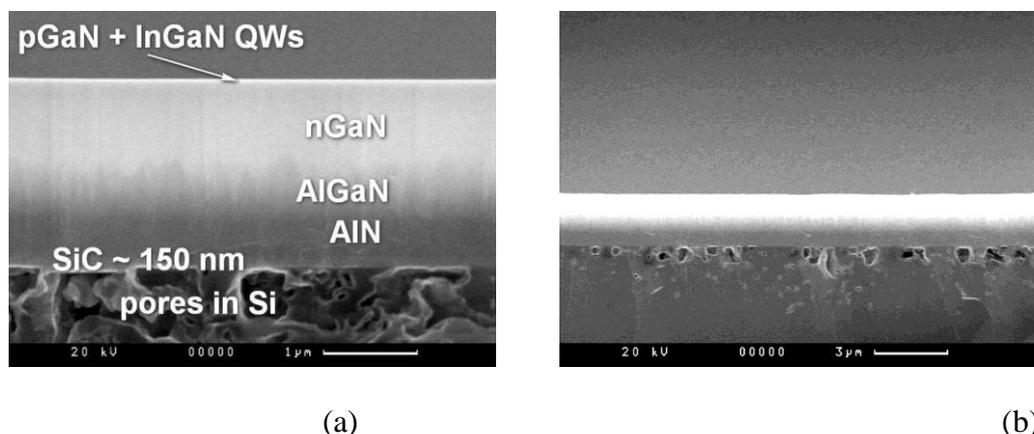


Рис. 12. SEM изображение скола светодиодной структуры на темплейте SiC/Si, полученном методом твердофазной эпитаксии (а); то же при меньшем увеличении (b).

Таким образом, нами был открыт новый механизм релаксации упругой энергии за счет образования дилатационных диполей. Открытие данного механизма позволило впервые вырастить светодиодную эпитаксиальную структуру на кремниевой подложке и сделать работающий лабораторный макет светодиода. Использование данного механизма позволяет получать гетероэпитаксиальные пленки широкозонных полупроводников (таких как SiC, AlN, GaN, AlGaN) на кремнии без дислокаций несоответствия и трещин и с качеством, достаточным для изготовления многих приборов микро- и оптоэлектроники. За цикл работ, выполненных по теме данного исследования «Химическая самосборка кристаллической поверхности: новый метод направленной нуклеации эпитаксиальных

пленок», научному руководителю Кукушкину С.А. была присуждена премия Президиума РАН за 2010 год им. П.А. Ребиндера

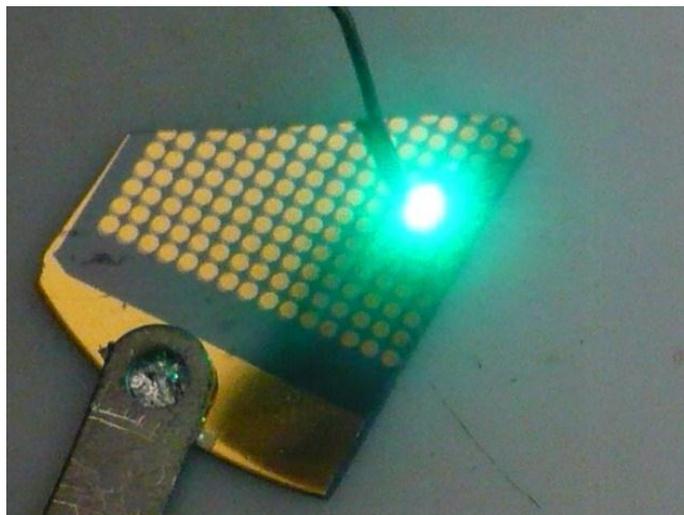


Рис. 13. Работающая светодиодная структура на основе GaN, выращенная на темплекте SiC/Si с дилатационными диполями.

В заключении хотел бы отметить, что все основные теоретические результаты и планирование экспериментальных исследований мы проводили совместно с А.В. Осиповым. Разрабатывал и собирал экспериментальную установку, а также планировал и выполнял экспериментальные исследования Н.А. Феоктистов большую работу по выращиванию пленок SiC на Si провел С.Г. Жуков. Химическую подготовку поверхности кремния к росту проводил И.П. Калинин. Электронно-микроскопические и электронографические исследования проводили В.П. Рубец и Л.М. Сорокин, различные оптические исследования проводились М.Е. Компаном. Рост слоев AlN и GaN, осуществляли сотрудники лаборатории ФТИ им. А.Ф. Иоффе Ю.В. Жилиева, а также В.Н. Бессолов. Ряд исследований был выполнен сотрудниками центра коллективного пользования ФТИ ИМ. А.Ф. Иоффе, возглавляемого рост светодиодных структур, осуществлялся в лаборатории В.М. Устинова ФТИ РАН группой А.Ф. Цацульникова.

Особо хочу высказать глубокую признательность моему другу А.В. Лукьянову за безвозмездную многолетнюю финансовую помощь и поддержку данных исследований.