

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИФИ»

На правах рукописи

**Султанов Азрет Оюсович**

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РОСТА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК  $\beta$ -SiC НА  
КРЕМНИИ С НАНОПОРИСТЫМ БУФЕРНЫМ СЛОЕМ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор,

член-корреспондент РАН Г.К. Сафаралиев

Научный консультант:

кандидат физико-математических наук А.С. Гусев

Москва - 2019

## Содержание

Введение.....	3
Глава 1. Обзор научной литературы.....	10
1.1 Постановка задачи.....	10
1.2 Кристаллическая структура и основные свойства карбида кремния .....	11
1.3 Методы получения эпитаксиальных структур карбида кремния .....	15
1.4 Получение эпитаксиальных пленок полупроводниковых соединений на пористых подложках.....	19
1.5 Карбидизация подложек монокристаллического кремния.....	30
1.6 Буферные слои на основе пористого кремния.....	32
Выводы по главе 1 .....	34
Глава 2. Физико-технологические особенности получения гетероструктур SiC/Si и формирования мезопористого кремния .....	38
2.1 Методика химического осаждения слоев SiC из газовой фазы .....	38
2.2 Влияние температуры подложки и процессного давления на рост гетероструктур SiC/Si .....	40
2.3 Влияние соотношения атомов [Si]/[C] в газовой фазе на рост гетероструктур SiC/Si .....	45
2.4 Методика получения экспериментальных образцов пористого кремния.....	57
Выводы по главе 2.....	67
Глава 3. Моделирование процессов карбидизации пористого кремния .....	69
3.1 Процесс карбидизации подложек кремния.....	69
3.2 Получение и исследование экспериментальных образцов.....	70
3.3 Диффузия Кнудсена .....	80
3.4 Механизм карбидизации пористого кремния .....	83
Выводы по главе 3.....	89
Глава 4. Релаксация механических напряжений в эпитаксиальных пленках кубического карбида кремния на кремниевых подложках с буферным пористым слоем .....	90
4.1 Распределение напряжений в гетероструктурах 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si.....	91
4.2 Дислокации несоответствия в напряженных пленках SiC и расчет критической толщины.....	100
4.3 Определение величины остаточных напряжений в пленках карбида кремния методом рентгенофазового анализа .....	106
4.4 Релаксация напряжений несоответствия пористым слоем.....	109
Выводы по главе 4.....	111
Заключение .....	112
Литература .....	113

## Введение

### Актуальность темы

Среди множества политипов карбида кремния особое место занимает 3C-SiC. Подвижность носителей заряда в 3C-SiC достигает  $1000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$  и не зависит от кристаллографического направления, что представляет интерес для изготовления на его основе изделий силовой электроники. Кроме того, одним из перспективных способов реализации потенциала кубического карбида кремния является применение темплейтов 3C-SiC/Si в технологии нитридов III группы [1]. Слой 3C-SiC снижает деформацию несоответствия между подложкой Si и пленками AlN и GaN. Поэтому получение низкодефектных гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC большой площади на поверхности пластин монокристаллического кремния является, по всей видимости, ключом к формированию компонентной базы силовой, СВЧ- и оптоэлектроники нового поколения. Однако кристаллическое совершенство эпитаксиальных слоев 3C-SiC на кремниевых подложках лимитируется высоким уровнем рассогласования параметров решеток ( $\sim 19,72\%$ ) и величин температурных коэффициентов расширения ( $\sim 8\%$ ), что предопределяет возникновение большой плотности дислокаций (до  $10^9 \text{ см}^{-2}$ ), и даже растрескивание слоев при толщине 300 нм [2-6]. С целью устранения дефектов несоответствия при гетероэпитаксиальном выращивании 3C-SiC необходимо использовать буферные слои.

Возможность эффективной релаксации упругих напряжений, вызванных разностью параметров кристаллических решеток и температурных коэффициентов расширения, позволяет рассматривать пористый кремний как чрезвычайно привлекательный материал буферного слоя [4, 5]. В этом случае податливый остов пористого материала должен подстраиваться под параметры синтезируемой пленки 3C-SiC, уменьшая величину внутренних напряжений. Таким образом, теоретическое и экспериментальное исследование закономерностей роста слоев 3C-SiC на подложках мезопористого кремния является важной научной задачей. В том числе большой интерес представляет изучение процессов карбидизации мезопористого кремния как

детерминированных диффузионных процессов, протекающих на начальных стадиях роста слоя из газовой фазы. Подавляющее большинство работ, посвященных карбидизации пористого кремния, связаны с численным моделированием процесса на основе метода Монте-Карло. Экспериментальные данные о кинетике диффузионных процессов при карбидизации пористого кремния, о структуре и морфологии карбидизированного слоя в литературе практически отсутствуют.

Сказанное выше свидетельствует о важности и актуальности данной работы, посвящённой закономерностям роста эпитаксиальных пленок  $\beta$ -SiC на кремнии с мезопористым буферным слоем.

Проблемам релаксации напряжений несоответствия с помощью пористых подложек кремния посвящен ряд научных трудов. В значительной части эти исследования охватывают только практическую сторону вопроса, не предлагая ответов на ряд нерешенных вопросов. Один из них – вопрос диффузионных процессов при карбидизации буферного слоя пористого кремния. Предполагается, что карбидизация сопровождается существенной трансформацией пористой системы. Другой не менее важный вопрос – научная модель, отображающая влияние буферного слоя пористого кремния на релаксацию напряжений несоответствия в пленке 3C-SiC. Кроме того, не в полной мере ясно влияние параметров процесса эпитаксии из газовой фазы, таких как температура подложки и соотношение активных элементов в газовой фазе, на кристаллическое совершенство и морфологию поверхности синтезируемых пленок. Исходя из этого была поставлена цель настоящей работы.

### **Объекты исследования**

Объектами исследования в настоящей работе являются слои карбида кремния кубического политипа (3C-SiC), полученные методом осаждения из газовой фазы на подложках монокристаллического и мезопористого кремния.

### **Методы исследования**

Экспериментальные образцы исследовались методами рентгеновской дифрактометрии, спектральной эллипсометрии, ИК-Фурье спектроскопии,

сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), рамановской спектроскопии и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

### **Цель и задачи работы**

Основной целью данной работы являлось исследование процессов формирования буферных слоев на подложках кремния для последующей гетероэпитаксии 3C-SiC и нитридов III группы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать физико-технологические закономерности роста слоев 3C-SiC на подложках монокристаллического кремния в реакторе душевого типа с холодными стенками;
- развить подходы к описанию кинетики карбидизации пористого кремния, как начальной стадии процесса выращивания слоя 3C-SiC из газовой фазы;
- исследовать влияние буферного слоя, состоящего из мезопористого кремния, на релаксацию упругих напряжений в гетероструктурах 3C-SiC/Si.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые изучена кинетика карбидизации мезопористого кремния из газовой фазы, в том числе предложена модель, учитывающая процессы кнудсеновской диффузии, коагуляции и зарастания пор при формировании слоя 3C-SiC.
2. Получено аналитическое выражение для эффективного коэффициента диффузии в системе 3C-SiC/por-Si.
3. Впервые получены аналитические зависимости, отражающие влияние фактора пористости буферного слоя на величину остаточных напряжений в пленке и радиус кривизны гетероструктур 3C-SiC/Si.

### **Практическая значимость**

Результаты работы могут служить основой для выбора оптимальных параметров процесса формирования слоев 3C-SiC на кремниевых подложках с буферным мезопористым слоем.

Результаты диссертационной работы использовались при выполнении НИОКР в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным

направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» по теме: «Разработка технологии производства гетероэпитаксиальных структур на основе карбида кремния и родственных широкозонных полупроводниковых материалов на нанопористых подложках кремния для приборов электроники, микро - и наносистемной техники» (Государственный контракт № 16.523.12.3004 от 13.05.2011).

Работа выполнялась, в том числе, при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ПНИЭР по теме: «Разработка технологий и компонентов интегральной сверхвысокочастотной радиофотоники» (соглашение о предоставлении субсидии №14.581.21.0026 от 03.10.2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58117X0026).

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Кинетика процесса карбидизации мезопористого кремния из газовой фазы как результат связанных между собой диффузионно-детерминированных составляющих: кнудсеновской и твердотельной диффузии, а также процессов коагуляции и зарастания пор при формировании слоя 3C-SiC.

2. Механизм релаксации напряжений несоответствия в гетероструктуре 3C-SiC/Si с буферным слоем мезопористого кремния.

#### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 1st International School and Conference «Saint-Petersburg OPEN 2014» (Санкт-Петербург, 2014), VI Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014), XI Конференция и X Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе КРЕМНИЙ-2016 (Новосибирск, 2016), 20th International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, ICNN 2018 (Япония, г. Осака, 2018), Международная научно-практическая конференция по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения» 2016 – 2018 гг.

## **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статьи и 6 тезисов к докладам на международных и всероссийских конференциях.

## **Личное участие автора**

Результаты, составившие основу диссертации, получены лично автором или при его определяющем участии. Автор лично проводил эксперименты, обработку результатов экспериментов. Ему принадлежит основная роль в проведении анализа полученных результатов и составлении моделей. Постановка задач исследования и их интерпретация проведена совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников».

## **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 127 с. печатного текста. Она состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 155 наименований. Общий объем работы составляет 127 с. (в том числе 54 рисунка, 8 таблиц).

## **Список публикаций по теме диссертации**

### **Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

1. N.I. Kargin, A.O. Sultanov, A.V. Bondarenko, V.P. Bondarenko, S.V. Red'ko, A.S. Ionov. Formation and structure of mesoporous silicon // Russian Microelectronics. - 2014. - Т. 43, - № 8, - С. 531-535.

2. А.О. Султанов, Н.И. Каргин, А.С. Гусев, Г.К. Сафаралиев, С.М. Рындя. Получение эпитаксиальных пленок полупроводниковых соединений на пористых подложках (обзор) // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2013, - Том 171, - № 2, - С. 106-112.

3. А.А. Andreev, А.О. Sultanov, А.С. Gusev, N.I. Kargin, Е.Р. Pavlova. Influence of process pressure on  $\beta$ -SiC growth by CVD // Journal of Physics: Conference Series. - 2014. - Т. 541, - № 1, - P. 012010.

4. А.С. Гусев, Н.И. Каргин, С.М. Рындя, Г.К. Сафаралиев, Н.В. Сиглова, А.О. Султанов, А.А. Тимофеев. Исследование процессов карбидизации мезопористого кремния / Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019, - № 4, - С. 17-21.

**Прочие публикации:**

5. А.О. Султанов, Н.В. Сиглова, Г.К. Сафаралиев, Н.И. Каргин, А.С. Гусев. Исследование внедрения углерода в матрицу пористого кремния // Сборник трудов 7-ой Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения», - 2016. - С. 93-94.

6. А.О. Султанов, Г.К. Сафаралиев, Н.И. Каргин, А.С. Гусев, Н.В. Сиглова, Р.В. Рыжук, С.М. Рындя. Исследование процесса карбидизации пористого кремния // Тезисы докладов. XI Конференция и X Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ-2016», Новосибирск. – 2016, - С. 60-61.

7. А.О. Султанов, Н.В. Сиглова, Г.К. Сафаралиев, Н.И. Каргин, А.А. Тимофеев. Исследование карбидизированного пористого кремния методом рамановской спектроскопии // Сборник трудов 8-ой Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения», - 2017. - С. 108-109.

8. N.I. Kargin, G.K. Safaraliev, A.S. Gusev, A.O. Sultanov, N.V. Siglovaya, S.M. Ryndya, A.A. Timofeev. Investigation of Mesoporous Silicon Carbonization Process // International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering, - 2018. – 12. – 3, – pp. 160-163.

9. А.О. Султанов, А.С. Гусев, М.Н. Стриханов, Н.И. Каргин, С.М. Рындя, Г.К. Сафаралиев, Н.В. Сиглова, А.А. Тимофеев. Исследование процессов карбидизации пористого кремния // Сборник трудов 9-ой Международной научно-

практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения», - 2018. - С. 58-59.

10. А.В. Аврамчук, М.М. Михалик, К.А. Нигериш, В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, А.О. Султанов, А.С. Гусев, В.А. Лабунов, И.В. Комиссаров, М.Н. Стриханов, Н.И. Каргин. Исследование процессов графитизации поверхности пленок  $3C-SiC/Si$  при импульсном лазерном отжиге // Сборник трудов 9-ой Международной научно-практической конференции по физике и технологии наногетероструктурной СВЧ-электроники «Мокеровские чтения», - 2018. - С. 100-101.

# Глава 1. Обзор научной литературы

## 1.1 Постановка задачи

Уникальное сочетание механических и электрофизических свойств карбида кремния позволяют рассматривать это полупроводниковое соединение как наиболее предпочтительный материал буферных слоев при гетероэпитаксии нитридов III группы на кремниевых подложках [3, 4, 6, 7].

Однако кристалличность слоя карбида кремния на кремнии ограничена гетероэпитаксиальным характером процесса роста 3C-SiC. Основное препятствие синтеза пленок SiC высокого кристаллического качества связано с деформацией растяжения растущей пленки вследствие несоответствия параметров решеток и коэффициентов теплового расширения сопрягающихся материалов. Возникающие механические напряжения несоответствия приводят к высокой плотности дислокаций (до  $10^{10}$  см<sup>-2</sup>) [8].

Для уменьшения плотности дислокаций несоответствия (ДН), неизбежно возникающих на гетерогранице SiC/Si, в качестве буферного слоя может применяться слой пористого кремния, более пластичный при деформации растяжения-сжатия [9]. Кристаллическая основа пористого кремния путем деформации подстраивается под параметр решетки синтезируемого карбида кремния, что очевидно приводит к релаксации механических напряжений в пленке.

Таким образом, основными задачами работы являются:

- изучение физико-технологических основ синтеза эпитаксиальных пленок карбида кремния на кремнии;
- разработка модели, описывающей кинетику карбидизации пористого кремния.
- предложение научного обоснования применимости пористых слоев для релаксации упругих напряжений в синтезируемых пленках, возникающих вследствие рассогласования параметров кристаллических решеток;

## 1.2 Кристаллическая структура и основные свойства карбида кремния

Карбид кремния – широкозонное полупроводниковое соединение элементов IV группы таблицы Менделеева. Одной из важнейших особенностей карбида кремния является полиморфизм, то есть способность кристаллизоваться во множестве структур, которые различаются порядком чередования набора идентичных атомарных слоев. Период повторяемости в направлении, перпендикулярном слоям, зависит от последовательности наложения слоев, но всегда в целое число раз больше толщины одного слоя [10, 11, 12, 13]. В настоящее время известно две модификации карбида кремния: кубическая  $\beta$ -SiC и гексагональная  $\alpha$ -SiC, последняя состоит из сотен полиморфов.  $\beta$ -SiC представляет собой низкотемпературную метастабильную модификацию, переходящую в гексагональную при нагреве выше  $2000^\circ\text{C}$ . Обратный переход  $\alpha$ -SiC  $\rightarrow$   $\beta$ -SiC наблюдается при высоких давлениях ( $> 3$  ГПа) и температуре  $T > 1200^\circ\text{C}$ . В гексагональных модификациях элементарная ячейка имеет постоянный параметр  $a = 3,078 \text{ \AA}$ , тогда как переменный параметр  $c$  всегда кратен толщине элементарного слоя (см. рисунок 1.1). Поэтому высота элементарных ячеек различных полиморфов SiC изменяется от  $c = 5 \text{ \AA}$  у двухслойного полиморфа  $2H$  до  $c = 1500 \text{ \AA}$  у 594-слойного ромбоэдрического полиморфа  $594R$ . Наиболее распространена шестислойная гексагональная модификация  $6H$ .

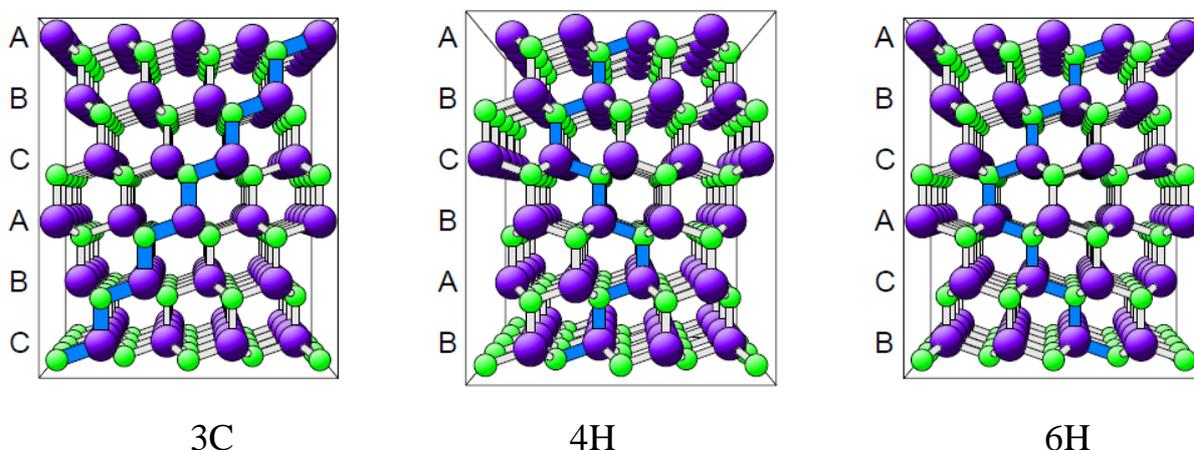


Рисунок 1.1 – Порядок чередования атомарных плоскостей в различных полиморфах SiC [13, 14]

Узлы кристаллической решетки карбида кремния можно разделить на «кубические» и «гексагональные» (см. рисунок 1.2). Расположение атомов только в «кубических» узлах реализует 3С-политип. Аналогично в случае присутствия только «гексагональных» узлов формируется 2Н-политип. Остальные политипы содержат атомы в узлах обоих типов. Поэтому для характеристики политипов часто используется специальный параметр – степень гексагональности кристалла ( $D$ ), определяющийся как отношение числа атомов в «гексагональных» узлах к общему числу атомов в элементарной ячейке. Параметр  $D$  меняется от 0 (для 3С-SiC) до 100% (для 2Н-SiC) [15, 16, 17]. Для 6Н политипа  $D = 33\%$ .

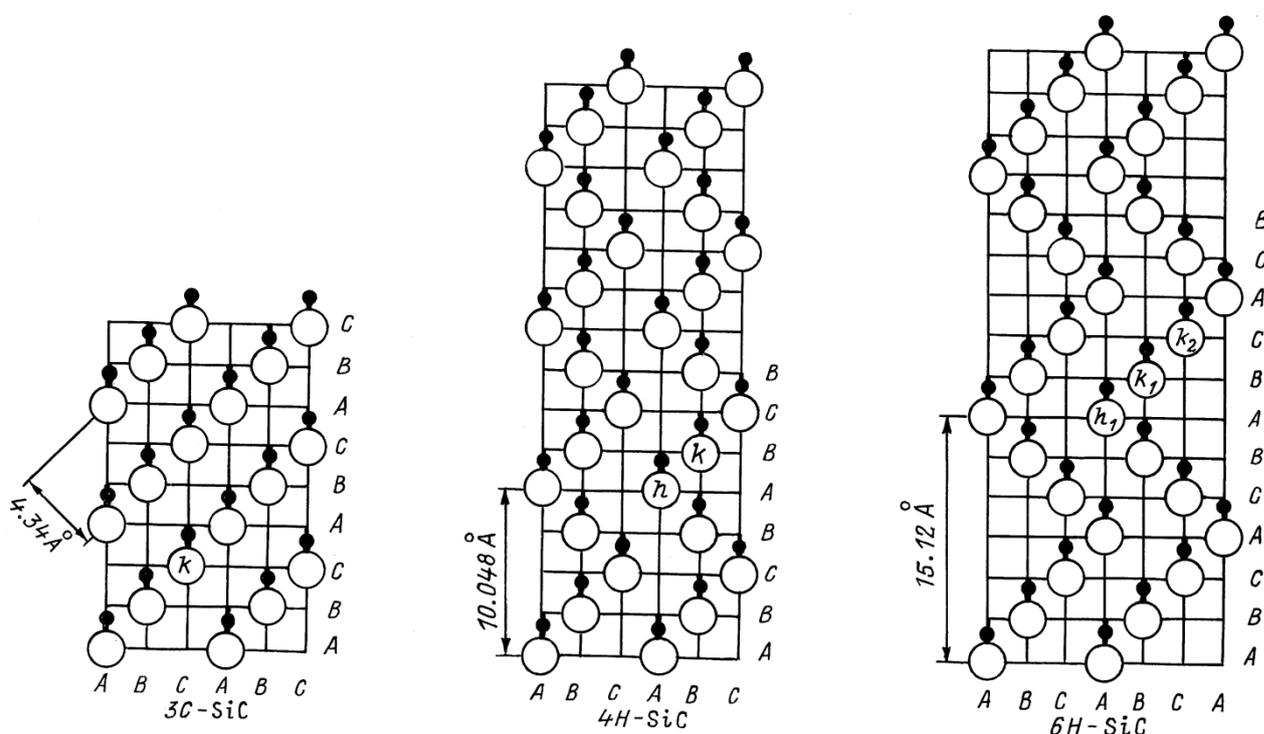


Рисунок 1.2 – Расположение атомов Si и C (светлые и темные кружки соответственно) в плоскости (11 $\bar{2}$ 0). Значки  $h$  и  $k$  отмечают гексагональные и кубические положения атомов в решетке [17]

При нормальных условиях для SiC наблюдается линейная зависимость межслоевых расстояний от степени гексагональности. Наименьшее межслоевое расстояние 0,2517 нм наблюдается для политипа 3С, а наибольшее для модификации 2Н (0,2524 нм). Таким образом, область устойчивого образования политипов, по-видимому, определяется соответствующей областью значений межатомных расстояний. В поле температуры, вследствие теплового расширения,

межатомные расстояния в кристалле увеличиваются. Следовательно, при низких температурах должен формироваться 3С политип, обладающий степенью гексагональности  $D=0$ , затем политипы  $\alpha$ -SiC с более высоким значением  $D$  [18]. Данная зависимость формирования политипов от межслоевых расстояний не является строгой. В работе [15] выявлено возникновение политипа 3С при температурах более  $2000^{\circ}\text{C}$ , что видимо связано с наноразмерностью зародышей кристаллов SiC, в которых межслоевые расстояния меньше, чем в объемном материале.

В таблице 1.1 представлены параметры наиболее распространенных политипов карбида кремния и их сравнение с наиболее распространенными полупроводниковыми материалами [19]. Как следует из данных таблицы, по таким параметрам, как напряженность поля пробоя и теплопроводность карбид кремния значительно превосходит классические полупроводниковые материалы (Si и GaAs). Достаточно широкая запрещенная зона, высокие значения подвижности и теплопроводности дают возможность использовать карбид кремния в экстремальных условиях с точки зрения термического, химического и радиационного воздействия, например в ядерных реакторах или космосе.

Среди множества политипов карбида кремния 3С-SiC занимает особое место (см. таблицу 1.1). По причине более высокой симметрии, чем у остальных политипов, 3С-SiC имеет меньшее рассеяние фононов, что обеспечивает подвижность носителей заряда до  $1000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ , не зависящую от кристаллографического направления, что сильно упрощает применение в технологии приборов силовой электроники [19, 20].

Карбид кремния имеет преимущественно ковалентный тип химической связи и тетраэдрическую пространственную конфигурацию, что обеспечивает ему высокую механическую прочность. Карбид кремния имеет низкий коэффициент теплового расширения ( $3,8 - 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ ) и высокую теплопроводность (см. таблицу 1.1). Удельное сопротивление для кубического карбида кремния варьируется в диапазоне от  $10^{-3}$  до  $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Величина удельного сопротивления и тип проводимости определяются уровнем легирования и типом легирующей

примеси (N<sub>2</sub>, Al, B, Ga, In), а также дополнительными факторами, такими как отжиг и облучение.

Таблица 1.1

Сравнение параметров политипов карбида кремния и наиболее распространенных полупроводниковых материалов.

Материал	3C-SiC	4H-SiC	6H-SiC	GaN	Si	GaAs
Удельная плотность [г·см <sup>-3</sup> ]	3,21	-	3,21	6,1	2,33	5,32
Постоянная решетки [Å]	4,36	3,07	3,08	3,19	5,43	5,65
Ширина запрещенной зоны (E <sub>g</sub> ) [эВ] 300 К	2,41	3,26	3,02	3,39	1,12	1,43
T <sub>max</sub> [К]	1200	-	1580	1100	600	760
Температура плавления [К]	3000	3000	3000	1123	1690	1510
Механическая стабильность	Высокая	Высокая	Высокая	Высокая	Высокая	Средняя
Подвижность электронов [см <sup>2</sup> (В·с) <sup>-1</sup> ]	1000	460	600	900	1400	8500
Подвижность дырок [см <sup>2</sup> (В·с) <sup>-1</sup> ]	40	115	50	150	600	400
Напряженность поля пробоя (E <sub>b</sub> ) [10 <sup>6</sup> В·см <sup>-1</sup> ]	2,2	4	2,4	5	0,3	0,4
Теплопроводность [W·(см·К) <sup>-1</sup> ]	4,9	3,7	4,9	1,3	1,45	0,46
Диэлектрическая постоянная	9,7	-	9,66	9	11,8	12,8

Карбид кремния характеризуется термомеханической совместимостью с рядом материалов, обладающих полупроводниковыми, диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами.

### 1.3 Методы получения эпитаксиальных структур карбида кремния

Для эпитаксиального выращивания пленок SiC в настоящее время используются следующие основные методы (см. рисунок 1.3):



Рисунок 1.3 – Основные методы получения эпитаксиальных слоев SiC

Среди перечисленных на рисунке 1.3 методов эпитаксии SiC самым распространенным на сегодня является метод **химического осаждения из газовой фазы** (Chemical Vapor Deposition, CVD). При химическом осаждении из газовой фазы летучие соединения осаждаемых элементов подаются к подложке, где подвергаются термическому разложению и вступают в химическую реакцию, при этом нелетучие продукты реакции осаждаются на поверхность подложки. Метод позволяет с высокой точностью контролировать состав газовой фазы, скорость роста, выращивать слои как с толщинами в несколько моноатомных слоев, так и толстые эпитаксиальные пленки. Производительность данного метода высока, поэтому в настоящее время это основная технология получения эпитаксиальных слоев SiC при производстве микроэлектронных устройств.

Впервые CVD метод для выращивания слоев  $\beta$ -SiC на кремнии был применен С. Нишино (*S. Nishino*) [45]. Вскоре после этого были отработаны и режимы гомоэпитаксиального роста для пленок 6H-SiC. Для эпитаксиального роста SiC обычно используется система пропан – силан – водород ( $C_3H_8 - SiH_4 - H_2$ ). Однако могут применяться и другие кремний- и углеродсодержащие реагенты, например:  $Si_2H_6$ ,  $SiCl_4$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_7H_8$ ,  $C_6H_{14}$ ,  $CH_3Cl$  и  $CCl_4$ .

В настоящее время существует большое многообразие исследовательских и промышленных реакторов, позволяющих проводить газофазную эпитаксию SiC. Однако все они представляют собой модификации, основанные на двух концепциях: реакторы с «горячими» (HW CVD) и с «холодными» (CW CVD) стенками. Стенки считают «горячими» или «холодными» относительно температуры подложки. В реакторе с «холодными» стенками подложка нагревается непосредственно с помощью специального нагревателя. Преимущество реактора с холодными стенками заключается в том, что на стенках нет паразитного роста, и соответственно никакие частицы не могут попасть с арматуры реактора на растущий слой. В реакторах с «горячими» стенками, как правило, подложка, на которой идет осаждение из газовой фазы, нагревается за счет теплопередачи от стенок реактора. Таким образом, в системе с «горячими» стенками газовая смесь попадает в нагретый объем, где располагается подложка, и газы-прекурсоры, проходящие через реактор, разлагаются более эффективно.

Главные преимущества метода CVD:

- высокая производительность;
- возможность проводить процесс роста SiC при давлениях газов близких к атмосферному;
- возможность эпитаксиального роста SiC при  $T < 1400^{\circ}\text{C}$ ;
- возможность автоматизации производства,
- хорошая воспроизводимость получаемых структур;
- возможность получения слоев с равномерной толщиной на подложках с большой площадью поверхности.

В качестве основного конкурента метода эпитаксии SiC из газовой фазы необходимо рассмотреть сублимационный сэндвич-метод. Механизм и принципы сублимационной эпитаксии подобны сублимационному росту объемных кристаллов SiC. Однако сублимационная эпитаксия обычно осуществляется при более низких температурах с меньшими скоростями роста и за более короткий период времени. Особенность «сублимационного сэндвич-метода» заключается в том, что процесс роста ведется при сближении источника и подложки, которые

разделяет узкий зазор порядка 0,02 – 3 мм [38]. Поскольку перепад температуры между источником и подложкой небольшой ( $< 20^{\circ}\text{C}$ ) из-за маленького зазора между ними, то состав пара в отсутствие потерь из ячейки роста оказывается близким к равновесному. При этом локализуется зона роста и тем самым сводится к минимуму влияние конструкции ячейки, а также достигается эффективный массоперенос вещества через паровую фазу. В результате могут быть достигнуты очень высокие скорости роста монокристаллических слоев ( $\sim 10^3$  мкм /час). Выращивание слоев возможно в широком интервале температур, давлений и составов паровой фазы.

Сублимационный сэндвич-метод позволяет выращивать слои SiC высокого кристаллического качества толщиной до 100 мкм в диапазоне температур 1600 – 2100 $^{\circ}\text{C}$ . Однако он не позволяет оперативно контролировать состав парогазовой смеси. Наряду с химическим осаждением из газовой фазы перспективным в этом плане является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – метод эпитаксиального роста, основанный на взаимодействии атомных или молекулярных пучков компонентов соединения с кристаллической поверхностью нагретой подложки в условиях сверхвысокого вакуума. МЛЭ позволяет выращивать эпитаксиальные слои высокой чистоты, с прецизионной точностью контролировать их состав и толщину (вплоть до долей монослоя).

Для получения слоев SiC методом МЛЭ могут использоваться как твердофазные, так и газофазные источники компонентов. В первом случае пиролитический углерод и поликристаллический кремний испаряются при помощи электронного луча. Процесс осуществляют при температурах от 800 $^{\circ}\text{C}$  до 1000 $^{\circ}\text{C}$  и скоростях роста порядка 0,03 нм/мин. В работе [42, 43] эпитаксиальные слои 3C-SiC выращивались методом МЛЭ с использованием газофазных источников. Источниками кремния и углерода служили пучки  $\text{Si}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$ , соответственно. Слои 3C-SiC выращивались на (0001) пластинах SiC при температурах подложки в диапазоне от 700 $^{\circ}\text{C}$  до 1150 $^{\circ}\text{C}$ .

Преимущества метода МЛЭ – это низкая температура роста и возможность выращивать различные политипы SiC в одном технологическом цикле, что

позволяет формировать композиции, состоящие из слоев разных политипов с различными значениями ширины запрещенной зоны, например 4H/3C/4H-SiC (0001) или 6H/3C/6H-SiC (0001). На рисунке 1.4 приведен пример ПЭМ изображения гетерополитипной структуры, полученной методом МЛЭ.

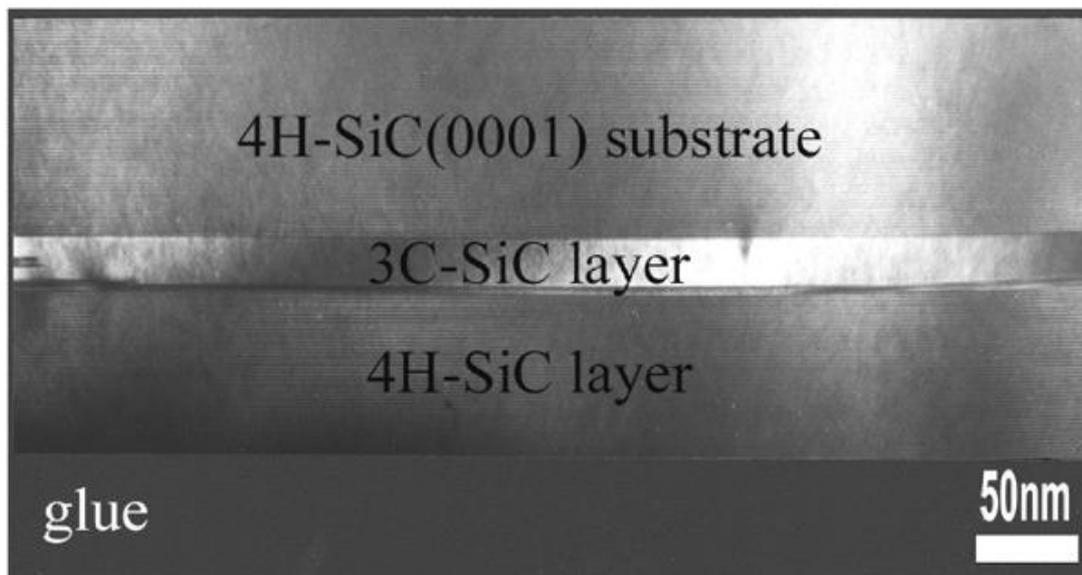


Рисунок 1.4 – ПЭМ изображение поперечного среза 4H/3C/4H-SiC (0001) гетероструктуры, полученной методом МЛЭ

Гетерополитипные структуры основаны на контактах различных кристаллических политипов карбида кремния. В силовой электронике гетерополитипные структуры SiC обладают следующими преимуществами:

- отсутствие взаимной диффузии компонент гетеропар;
- пренебрежительно малое рассогласование параметров решетки;
- одинаковые химические свойства [40].

Помимо перечисленных выше методов синтеза пленок карбида кремния используются также:

- 1) метод магнетронного распыления [46-49];
- 2) метод импульсного лазерного осаждения в вакууме [50, 51];
- 3) жидкофазная эпитаксия из расплава Si+C [52].

Однако, ввиду различных причин, широкого распространения в технологии карбида кремния они не получили.

## 1.4 Получение эпитаксиальных пленок полупроводниковых соединений на пористых подложках

В технологии гетероэпитаксии полупроводниковых материалов для устранения напряжений несоответствия и улучшения кристаллического совершенства растущего слоя на поверхности исходной подложки создается тонкий сильно дефектный слой, который выполняет функцию буфера [53]. Как было отмечено выше, перспективны в роли буферных слоев материалы с пористой структурой, поскольку в этом случае «податливая» подложка подстраивается под постоянную решётки растущего кристалла и уменьшает механические напряжения несоответствия.

Наиболее распространенным методом получения пористого материала является электрохимическое травление в электролитах на основе плавиковой кислоты. В результате электрохимического травления в приповерхностном слое подложки образуется система пор, приводящая к изменению механических параметров системы. Морфология пор зависит от плотности тока, протекающего через ячейку, химического состава электролита и ориентации поверхности подложки [30, 54, 55, 56].

В связи с этим большой интерес представляет изучение возможностей использования пористых подложек для эпитаксиального наращивания гетероструктур приборного качества в условиях их размерных несоответствий с решетками наращиваемых материалов.

### *Соединения $A^{III}B^V$*

В настоящее время GaAs стал основным подложечным и функциональным материалом для изготовления фотопреобразователей. Также, структуры на основе GaAs могут использоваться в преобразователях лазерного излучения в электроэнергию. Эффективность фотопреобразователей на основе GaAs может достигать 85-87 % при мощности падающего излучения  $100 \text{ Вт/см}^2$ .

В работе [57] разработана технология получения каскадных монолитных фотопреобразователей на основе GaAs. Авторами определено, что разработка

фотопреобразователей на пористых подложках GaAs приводит к уменьшению внутренних механических напряжений и увеличению коэффициента поглощения фотонов, что в итоге снижает величину оптических потерь при фотопроводимости. Эпитаксиальные слои GaAs и AlGaAs были синтезированы на пористом GaAs, полученном электрохимическим травлением. Подложки GaAs с ориентацией поверхности (111) и (100) обрабатывались в водном растворе HF [58]. Напряжение смещения (8 – 14 В) подавалось на электрохимическую ячейку в импульсном режиме с частотой  $\sim 2$  Гц. Плотность тока в максимуме составляла  $\sim 0,6 - 1$  А/см<sup>2</sup>. Образовавшиеся поры имели выраженную анизотропию распространения в направлениях {111}. Для оценки качества слоев, выращенных методом газофазной эпитаксии, были проведены исследования экспериментальных образцов методами растровой электронной микроскопии и дифрактометрии в двухкристальном варианте. Исследования показали высокое качество слоев, синтезированных на подложке с пористым слоем GaAs. В частности на рисунке 1.5 представлено изображение торцевой поверхности экспериментальной структуры, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Видно, что эпитаксиальный слой полностью зарастивает рельеф пористой подложки GaAs.

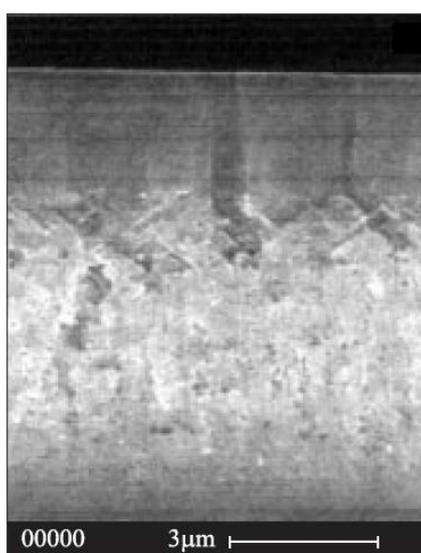


Рисунок 1.5 – Изображение боковой поверхности эпитаксиального слоя на пористой поверхности GaAs [57]

В работе [59] слои GaAs, AlGaAs и InGaAs выращивались на пористом арсениде галлия методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений и арсина. На пластинах монокристаллического GaAs ориентации (100), легированных теллуром до концентрации  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , были сформированы слои пористого GaAs. Рост пленок проводился в вертикальном реакторе при атмосферном давлении. В качестве исходных газов-реагентов служили триметилгаллий, триметилалюминий, триметилиндий и арсин.

В результате предэпитаксиального отжига параметр решетки пористого GaAs приближается к значению, характерному для монокристаллического арсенида галлия, сохраняя кристаллическую структуру и зеркальную поверхность, на которую можно наращивать эпитаксиальные слои. Морфология планарной и торцевой поверхностей исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Результаты исследований (см. рисунок 1.6) показали, что, как правило, эпитаксиальные слои на пористых подложках имели более гладкую и однородную поверхность и меньшую плотность ростовых дефектов. Исследования методом рентгеновской дифрактометрии показали высокое структурное совершенство полученных слоев. Установлено, что слои GaAs, AlGaAs и InGaAs на монокристаллической и пористой подложках имеют монокристаллическую структуру и обладают высоким структурным совершенством.

С помощью метода вторичной ионной масс-спектропии найдено распределение атомов In по толщине структуры InGaAs. Из распределения выявлено значительное размытие профиля In на границе пористая подложка – эпитаксиальный слой, что объясняется диффузией атомов индия в пористой системе.

Результаты работы [59] демонстрируют возможность применения подложек пористого GaAs в процессе эпитаксиального выращивания слоев GaAs, AlGaAs, InGaAs методом газофазной эпитаксии для приборов оптоэлектроники.

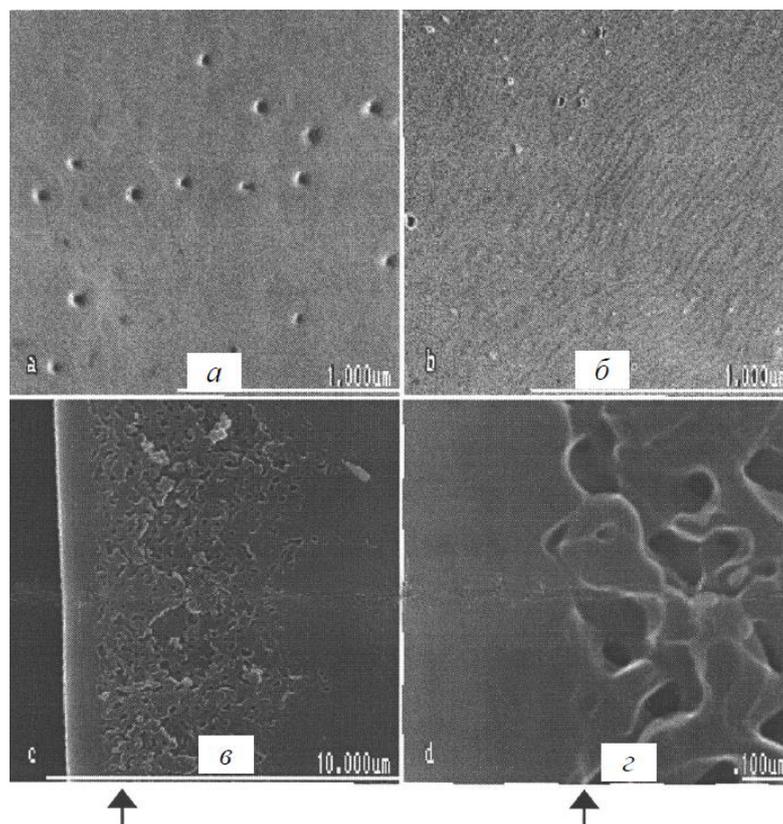


Рисунок 1.6 – Изображения планарной и торцевой поверхностей эпитаксиальной структуры AlGaAs на монокристаллическом (а) и пористом (б) арсениде галлия. На (в) и (г) показаны поперечные сколы структур, полученных на пористом GaAs. Стрелка указывает границу эпитаксиальный слой – пористая подложка [59]

### *Соединения $A^{II}B^{VI}$*

Ввиду того, что собственные подложки соединений  $A^{II}B^{VI}$  дороги, а диаметр коммерчески доступных пластин не превышает 50,8 мм, эпитаксиальные пленки сульфидов и селенидов переходных металлов II группы обычно выращивают на инородных подложках с относительно большим рассогласованием параметра решетки (преимущественно на германии или арсениде галлия). В последние годы предпринимаются попытки выращивания эпитаксиальных пленок соединений  $A^{II}B^{VI}$  и на подложках кремния с буферным нанопористым слоем. Так, в работе [60] были получены слои сульфида свинца на кремниевых подложках с пористым слоем. Прямая эпитаксия PbS на кремний затруднена из-за значительного несоответствия постоянных кристаллической решетки ( $\sim 9,4\%$ ) и коэффициентов

термического расширения ( $\sim 1000\%$ ) этих материалов. В качестве подложек для гетероэпитаксии пленок сульфида свинца были использованы пластины монокристаллического кремния ориентации (111) и (100), равномерно легированного сурьмой до концентрации  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Буферный пористый слой толщиной в 5 мкм и пористостью 30 % был сформирован методом анодного электрохимического травления в растворе плавиковой кислоты в изопропиловом спирте при плотности тока анодирования  $50 \text{ мА/см}^2$ .

Пленки сульфида свинца были получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Процесс осаждения проводился одновременно на подложках монокристаллического кремния ориентации (111) (без пористого слоя) и подложках (111) и (100) с буферным пористым слоем. Температура роста составляла  $365^\circ\text{C}$ , скорость роста около  $0,4 \text{ нм/с}$ . В качестве источников использовались нелегированный сульфид свинца и элементарная сера. Тип проводимости и концентрация носителей заряда регулировались изменением интенсивности пучка серы. После завершения роста полученные структуры охлаждались до комнатной температуры со скоростью  $\sim 0,1^\circ\text{C/сек}$ . Кристаллическая структура полученных пленок контролировалась методом рентгеновской дифрактометрии. Осажденная на монокристаллическую подложку пленка была поликристаллической, покрытой сеткой микротрещин. Полученная пленка отслаивалась при незначительных механических или термических воздействиях. Слои, выращенные на подложках (111) с буферным слоем, являлись монокристаллическими и обладали гладкой зеркальной поверхностью.

В работе [61] показана возможность и разработана методика выращивания эпитаксиальных пленок селенида цинка (ZnSe) на кремнии с пористым буферным слоем. Рост пленок селенида цинка осуществлялось методом термического испарения из ячейки Кнудсена в вакууме  $5 \cdot 10^{-6}$  торр. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния марки КЭС-0.01 ориентации (111) и (100), легированного сурьмой до концентрации  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , со сформированным на их рабочей поверхности пористым слоем. Использовались также подложки из монокристаллического кремния марки КЭС-0,01, для сравнения, и

прозрачные стеклянные подложки – для оптических исследований. Пористый слой на кремниевых пластинах формировался электрохимическим травлением монокристаллического кремния в растворе фтористоводородной кислоты и изопропилового спирта, взятых в соотношении 1 : 3, при плотности тока 50 мА/см<sup>2</sup>. Непосредственно перед вакуумированием кремниевые подложки подвергались травлению в смеси состава HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 10 в течение 5 секунд. В качестве исходного материала для осаждения ZnSe использовался предварительно синтезированный из высокочистых элементарных компонент поликристаллический селенид цинка. Синтез осуществлялся в вакуумированных до остаточного давления 10<sup>-5</sup> торр кварцевых ампулах. Кристаллическая структура осаждаемых пленок контролировалась методом рентгеновской дифрактометрии. В случае осаждения ZnSe на пористом слое кремния, как ориентации (100) так и (111), растут сплошные эпитаксиальные пленки, о чем свидетельствуют соответствие кристаллографической ориентации пленки ориентации подложки, высокая интенсивность эпитаксиальных рефлексов, сопоставимая с интенсивностью рефлексов высококачественных монокристаллов, и полное отсутствие неэпитаксиальных.

Также пленки селенида цинка на кремниевой подложке с буферным пористым слоем можно выращивать и методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [62]. В качестве подложки для эпитаксиального роста здесь были использованы кремниевые пластины p-типа с ориентацией (111) ( $\rho = 3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Подложки были помещены в тефлоновую ванну, которая затем заполнялась электролитом. В качестве электролита выбран раствор HF : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. После проведения процесса анодирования пористую кремниевую подложку помещали в CVD реактор для осаждения ZnSe из газовой фазы. Водород подавался в камеру после того, как давление системы достигло значения 25 мторр. Когда давление в CVD реакторе достигло одной атмосферы, температуру подложки увеличивали до 450 °С и начинали осаждение селенида цинка. Характеристики полученных пленок проанализированы авторами [62] с помощью рентгеновской дифрактометрии и оптической спектроскопии. Показано,

что в работе синтезированы монокристаллические слои ZnSe, а оптимальными параметрами электрохимического травления являются: соотношение HF : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 3 : 2 и плотность тока 30 мА/см<sup>2</sup>.

### ***Карбид кремния***

Пористый карбид кремния является материалом с выявленной интенсивной фотолюминесценцией при комнатной температуре, в сотни раз превышающая интенсивность исходного кристалла. Это обстоятельство привело к ряду исследований повышенной фотолюминесценции в структурах на основе пористого карбида кремния.

В работе [63] проведены исследования структур: подложка (6H-SiC) – пористый слой карбида кремния – эпитаксиальный слой 6H-SiC. В качестве образцов использовались фрагменты коммерческой пластины 6H-SiC ( $N_d - N_a = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), разориентированной на 3,5° по отношению к оси «с». Рабочая поверхность (0001) была полирована, противоположная механически шлифована. Травление осуществлялось в электролите HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1 : 1 : 2 с подсветкой образца источником ультрафиолетового света при плотности тока 20 мА/см<sup>2</sup> в течении 20 мин. Эпитаксиальный рост тонких пленок 6H-SiC на слое пористого карбида кремния осуществлялся в вертикальном водоохлаждаемом кварцевом реакторе методом сублимации в вакууме при температуре 2000°C. Исследование показало, что в эпитаксиальном слое карбида кремния не выявлено ростовых дефектов, а также прорастающих дислокаций.

В работе [64] эпитаксиальные слои 4H-SiC были выращены методом CVD на пористом карбиде кремния. Пористые подложки SiC, с толщиной пористого слоя карбида кремния от 2 до 15 мкм, были изготовлены электрохимическим травлением коммерческих пластинах 4H-SiC. Процесс был проведен в электрохимической ячейке под действием ультрафиолетового освещения ртутной лампы мощностью 250 Вт. Ячейка состояла из двух электродов, где образец 4H-SiC служил в качестве анода, а в качестве катода была использована платиновая (Pt) сетка. Размер пор соответствовал нанометровому диапазону. Эпитаксиальные

слои SiC были выращены на обычных стандартных подложках и подложках с пористым слоем методом CVD в горизонтальном реакторе с холодной стенкой при атмосферном давлении. Условия роста: отношение Si к C равнялось 0,3, температура роста около 1580 °С, рост был проведен в течение одного часа с получением толщины эпитаксиального слоя около 2,5 мкм. Концентрация  $N_d - N_a$  в слоях составляла  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . На снимке, полученном с помощью растрового электронного микроскопа (см. рисунок 1.7), отчетливо видны пористый слой карбида кремния и эпитаксиальный слой карбида кремния, выращенный методом CVD.

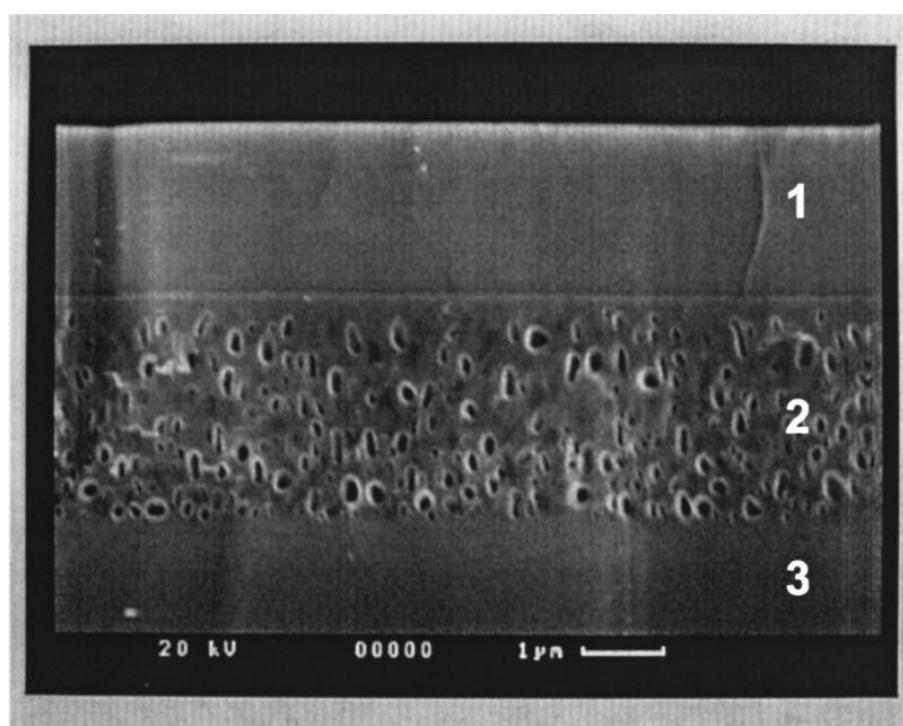


Рисунок 1.7 – Изображение поверхности скола структуры эпитаксиальный слой 4H-SiC (1) – слой пористого карбида кремния (2) – подложка 4H-SiC (3) (Сканирующий электронный микроскоп) [64]

Таким образом, в работе [64] подложки карбид кремния с пористым слоем использовали для роста эпитаксиальных слоев 4H-SiC методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Результаты исследований рентгеновской дифракцией и дифракцией быстрых электронов показали, что число точечных

дефектов в слоях значительно снизилось по сравнению с эпитаксиальными слоями, выращенными на стандартных подложках.

### *Нитриды III группы*

Нитриды III группы (Al, Ga, InN) являются перспективными материалами для создания лазеров и светодиодов, работающих в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра. Эти соединения имеют прямую структуру зон с шириной энергетической щели 6,2 эВ (AlN), 3,4 эВ (GaN), 1,9 эВ (InN). Несмотря на значительный технологический прогресс в разработке и выпуске оптоэлектронных приборов на гетерокомпозиций нитридов III группы, увеличение эффективности и времени жизни этих приборов требуют существенного улучшения качества используемых материалов, в первую очередь уменьшения плотности дислокаций, чего не удастся достигнуть из-за отсутствия подходящих подложек. В основном в качестве таких подложек используются сапфир ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Однако рассогласование по параметру постоянной решетки между GaN и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 16 %, а значение коэффициента температурного расширения сапфира в 1,5 - 2 раза выше (в зависимости от кристаллографического направления) чем у кремния. Подложки из карбида кремния являются более предпочтительным материалом для гетероэпитаксии нитрида галлия. Значения коэффициента температурного расширения GaN и SiC достаточно близки, а теплопроводность SiC почти в 10 раз выше теплопроводности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Но и в случае использования базовая плоскость политапа 6H карбида кремния рассогласование по параметру постоянной решетки между GaN и SiC составляет ~3,5 %, что вынуждает применять буферные слои.

В работе [65] методами просвечивающей электронной микроскопии и катодолюминесценции изучались дефекты пленок GaN, выращенных гидридной газофазной эпитаксией на пористых и непористых (стандартных) подложках SiC. Показано, что использование пористой подложки уменьшает мозаичность выращиваемых пленок (см. рисунок 1.8). Это подтверждает выводы сделанные авторами в работах [63, 64].

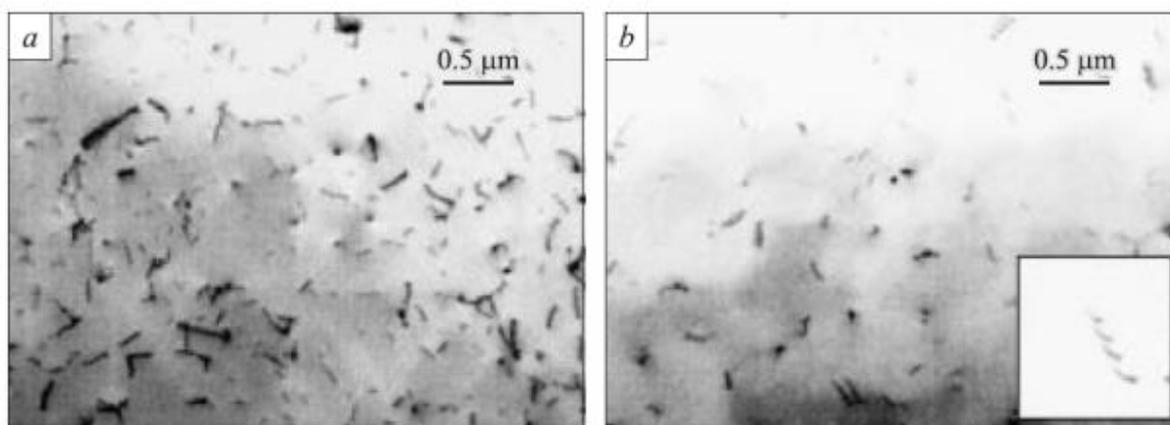


Рисунок 1.8 – Изображение поверхности эпитаксиальных пленок GaN, выращенных на стандартном (а) и пористом (в) карбиде кремния [65]

Слои пористого карбида кремния были получены анодированием при плотности тока  $J = 4 - 16 \text{ mA/cm}^2$ , в 3 % водном растворе HF. При таких условиях анодирования получались нанопористый материал с пористостью около 30% без отклонений в стехиометрии (в пересчете на Si/C) по отношению к исходной пластине 6H-SiC. Исследования показали, что выращенные эпитаксиальные пленки GaN имеют минимальное количество дефектов и наследуемых из подложки дислокаций, что позволяет надеяться на возможность использования пористого SiC в качестве буферного слоя для получения эпитаксиальных слоев нитридов III группы.

В работе [66] слои GaN выращивали на пористых подложках 6H-SiC методом молекулярной-лучевой эпитаксией с плазменной активацией азота. Пористый SiC был сформирован анодированием пластины SiC n-типа в растворе HF при плотности тока от  $7 \text{ mA/cm}^2$  в течение 3 мин под ультрафиолетовым освещением (ртутная лампа, мощность 250 Вт). Рост GaN был выполнен на плоскости (0001). Выращенные пленки исследовались методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Измерения показали, что слои GaN, выращенные на напористых подложках 6H-SiC были менее напряженными и имели меньшую плотность прорастающих дислокаций, по

сравнению со слоями, выращенными на стандартных подложках (см. рисунок 1.9).

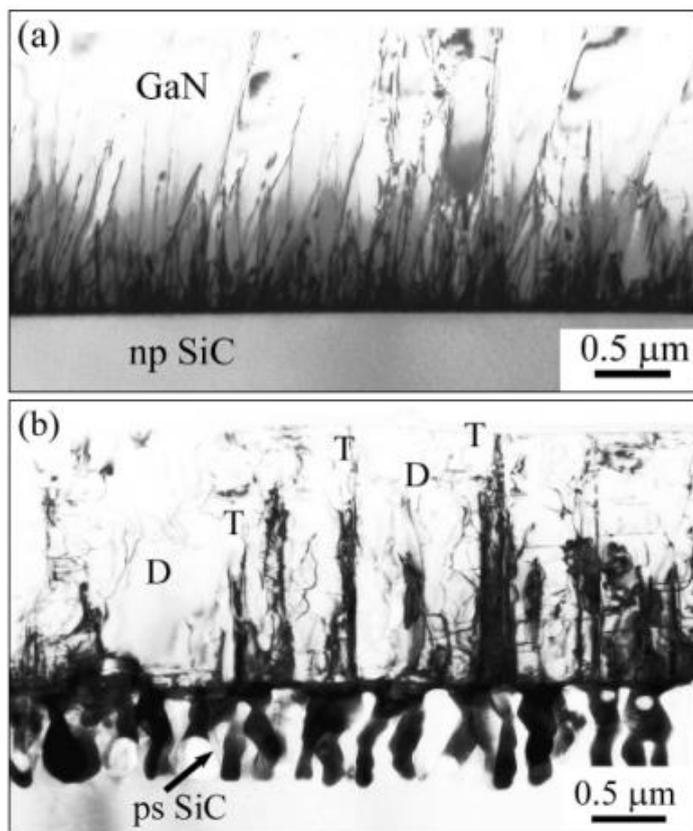


Рисунок 1.9 – Изображение гетерограницы SiC/GaN, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии: а) слой GaN на стандартной подложке, б) слой GaN, выращенный на пористом SiC (*D* – области, свободные от дислокаций)

В работе [67] рост GaN на пористых подложках SiC осуществлялся методом реактивной молекулярно-лучевой эпитаксии с использованием аммиака в качестве источника азота. Здесь также было продемонстрировано улучшение качества GaN слоев, выращенных на пористых подложках, по сравнению с пленками, выращенными на стандартных пластинах 6H-SiC. Результаты просвечивающей электронной микроскопии и микродифракции электронов указывают на снижение плотности дислокаций и более высокую степень кристаллического качества нитрида галлия.

## 1.5 Карбидизация подложек монокристаллического кремния

Карбидизация подложки кремния, по сути, является предварительным этапом перед процессом роста пленки SiC и заключается в обработке ростовой поверхности в системе «H<sub>2</sub> - углеводород» при температурах 1000 – 1200°C. Атомы углерода, образующиеся при пиролизе углеводорода, взаимодействуют с атомами подложки. В результате химической реакции на поверхности подложки формируется тонкий слой карбида кремния. Сформированный слой SiC играет роль буфера при последующем синтезе толстых пленок карбида кремния и нитридов III группы.

На рисунке 1.10 [68] представлена диаграмма CVD процесса роста пленок 3C-SiC, включающая этап карбидизации.

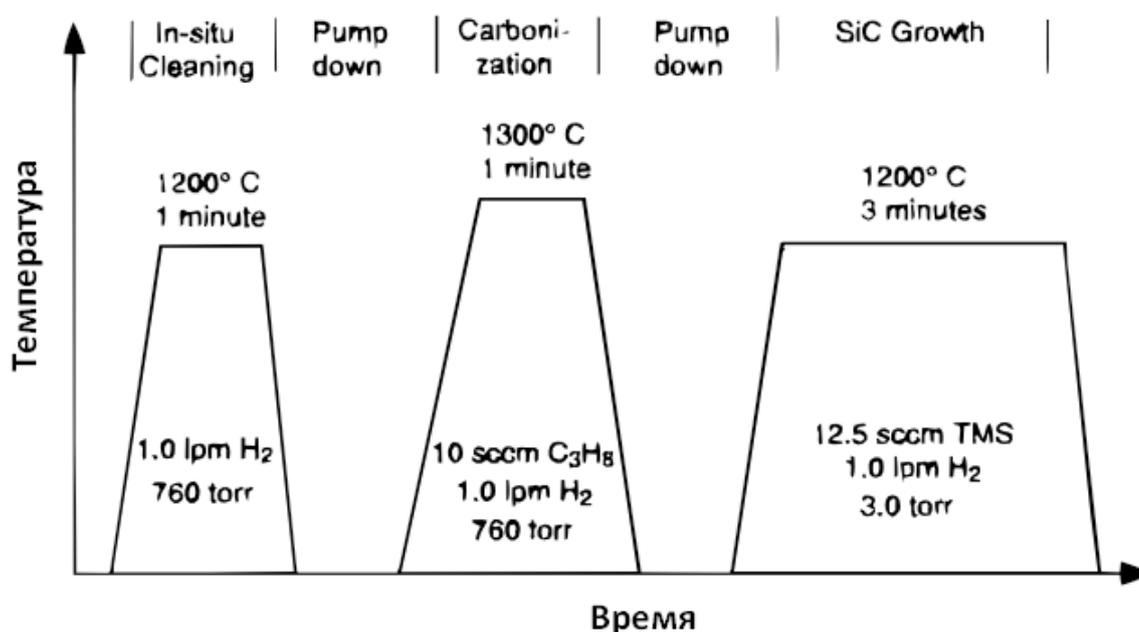


Рисунок 1.10 – Диаграмма процесса роста 3C-SiC [68]

Исследования кристаллической структуры экспериментальных образцов показали улучшение структурного совершенства пленок 3C-SiC синтезированных на карбидизированной поверхности.

На рисунке 1.11 представлены РЭМ изображения, показывающие наличие пор на внутренней границе SiC/Si, геометрическая форма которых зависит от ориентации поверхности подложки кремния [69, 70]. Зарождение пор обусловлено различием диффузионных потоков углерода и кремния, что приводит к возникновению избыточных, неравновесных вакансий со стороны подложки. Релаксация неравновесных вакансий происходит через объединение вакансий в поры. Избыточные вакансии, коагулируя, образуют поры правильной геометрической формы. В специализированной научной литературе данное явление называется эффектом Киркендалла.

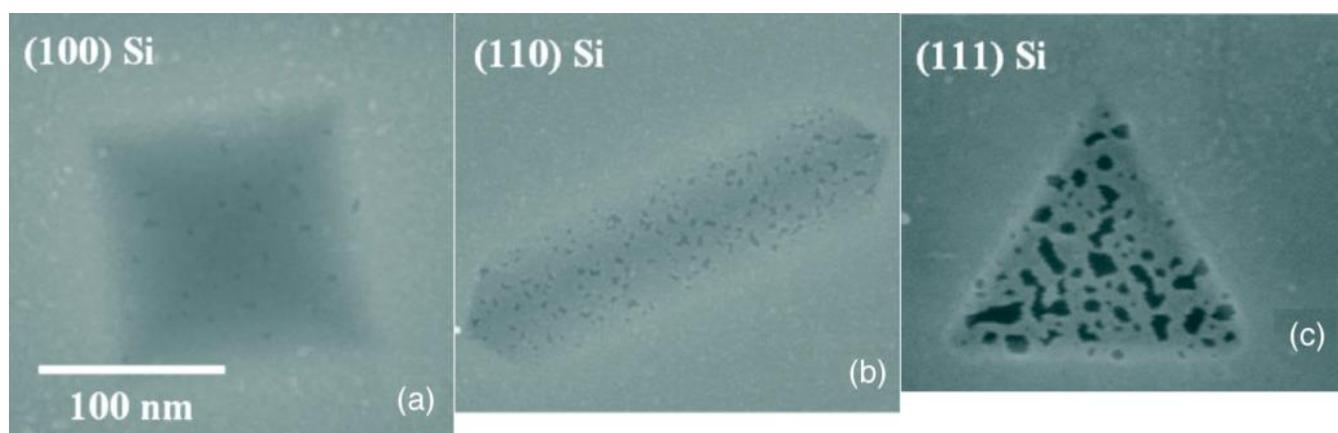


Рисунок 1.11 – Изображения пустот, расположенных на внутренней границе SiC/Si [70]

На рисунке 1.12 представлен пример РЭМ изображения профиля эпитаксиальной пленки 3C-SiC, выращенной на кремниевой подложке с ориентацией (100) [71].

Толщина карбидизированного слоя обычно не превышает нескольких десятков нанометров и лимитируется значением коэффициента диффузии атомов углерода через образовавшийся слой карбида кремния.

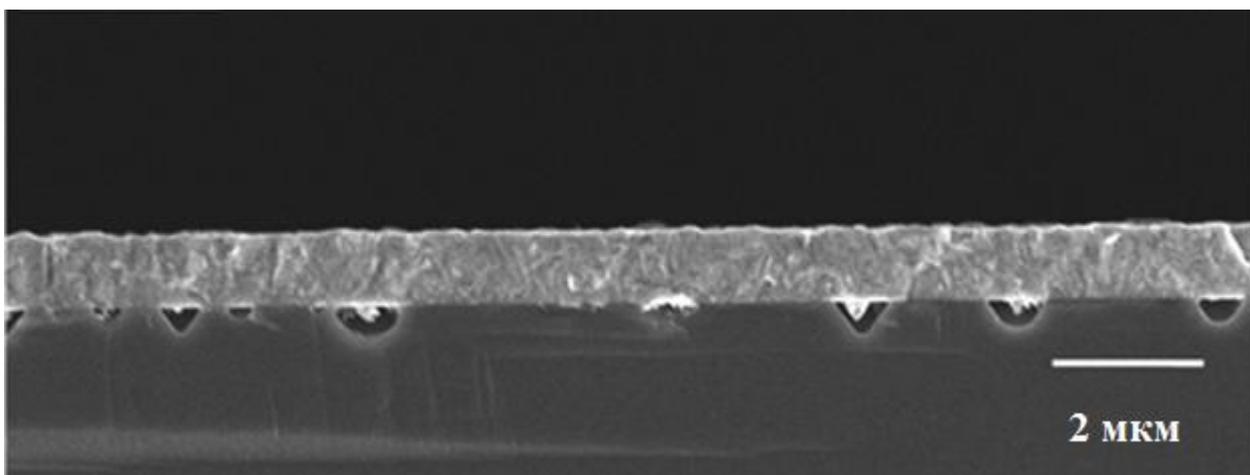


Рисунок 1.12 – Изображение поперечного сечения гетероэпитаксиальной структуры 3C-SiC/Si, полученное методом растровой электронной микроскопии [71]

### 1.6 Буферные слои на основе пористого кремния

Пористый кремний (ПК) представляет собой слой монокристалла Si, в котором в результате механического или химического воздействия (обычно - электрохимической обработки), образована сеть каналов-пор, размеры которых могут составлять от нескольких нанометров до микрометров. Кристалличность остова при этом сохраняется.

Как указано выше, пористый слой может играть роль гасителя напряжений, возникающих из-за разницы в коэффициентах термического расширения эпитаксиальной пленки карбида кремния и подложки, поскольку уменьшается площадь контакта пленки с кристаллической поверхностью подложки [72]. В качестве буферных слоев могут использоваться как пористый слой, так и карбидизированный пористый слой [30].

На этапе карбидизации ПК происходит внедрение в пористую систему атомов углерода. При этом синтезируется слой карбида кремния. Карбидизированный слой, как правило, формируется в приповерхностной области пористой системы. Также, слой ПК в гетероструктурах SiC/Si облегчает зародышеобразование, улучшает адгезию слоев, повышает их прочность при

термических воздействиях [56]. В этой связи актуальной задачей является исследование использования ПК как буферного слоя в процессе химического осаждения из газовой фазы эпитаксиальных пленок карбида кремния.

Одной из основных целей в исследовании карбидизации ПК является предложение оптимальной модели, с помощью которой можно определить закон роста слоя карбида кремния. Подавляющее большинство работ посвященных исследованию карбидизации ПК связаны с компьютерным моделированием, сложность с которым в первую очередь, обусловлена наращиванием вычислительной мощности и памяти компьютеров, а также их доступностью для исследователей. В основе компьютерного моделирования карбидизации лежит разделение процесса на простейшие единичные акты, основные атомарные процессы: поверхностной диффузии, адсорбции и десорбции и т.д. Исследования кинетики диффузионных процессов при карбидизации пористого кремния практически не проводились.

В работе [73] авторы занимались математическим моделированием, описывающим перенос газа в порах малого размера. Применялась технология параллельного программирования, заключающаяся в том, что при компьютерном моделировании необходимо проводить множество однотипных операций над всеми частицами: проверка на столкновения, численное решение уравнений движения и т.д. Расчеты проведены при диаметре поры 40 нм, длине поры 2 мкм, давлении 0,02 атм, температуры 298 К. В качестве диффузантов выбрали аргон (Ar) и метан (CH<sub>4</sub>). Авторами получены зависимости коэффициента диффузии от следующих параметров: температуры, диаметра пор и давления. С ростом температуры и диаметра пор коэффициент диффузии линейно увеличивается, с ростом давления в системе – линейно уменьшается.

В работе [74] исследовался процесс карбидизации пористого кремния с точки зрения термодинамики зародышеобразования SiC. Для этого разработан алгоритм, учитывающий несколько процессов:

- поверхностную и объемную диффузии атомов углерода в кремнии;
- образование соединений карбидокремниевой фазы кубической формы;

- осаждение углерода на поверхность кремния;
- поверхностную диффузию атомов кремния.

Как показали численные расчеты методом Монте-Карло, в первые секунды карбидизации в «стенках» пористого кремния формируются нанокристаллы 3C-SiC сферической формы, что совпадает с начальным моментом трансформации стенок пор, а также происходит уменьшение поперечного сечения пор, что приводит к освобождению энергии для преодоления барьера зародышеобразования и наблюдается формирование нанокристаллов карбида кремния. Динамика зародышеобразования карбида кремния в стенках пор определяется только динамикой освобождения поверхностной энергии пор в процессе отжига. Если осаждение атомов углерода происходит существенно быстрее, чем перестройка структуры поверхности пор, т. е. при низких температурах карбидизации, то формирования нанокристаллов не происходит либо происходит формирование нанокристаллов с меньшим коэффициентом стехиометрии.

Авторы [75] отмечают, что карбидизация слоя ПК приводит к реорганизации пористой структуры. Поры трансформируются в полости сферической формы диаметром от 0,05 до 1 мкм в зависимости от пористости и морфологии исходного слоя ПК, что в результате уменьшает свободную поверхностную энергию пористой структуры.

## **Выводы по главе 1**

1. Анализ научной литературы показал, что карбид кремния обладает рядом уникальных свойств, благодаря которым приборы на его основе способны работать в высокочастотном диапазоне, при высокой температуре и высоком уровне ионизирующего излучения.

Рассмотрены различные методики осаждения пленок карбида кремния (таблица 1.2).

Преимущества и недостатки основных методов получения тонких пленок [23, 25, 76- 80].

<b>Метод</b>	<b>Преимущества</b>	<b>Недостатки</b>
Молекулярно-лучевая эпитаксия	Дает высококачественные эпитаксиальные пленки различных соединений	Сложное оборудование; низкая скорость осаждения
Магнетронное распыление	Высокая скорость осаждения	Большие трудности при распылении диэлектрических материалов
Лазерная абляция	Не используются химически агрессивные кремнийсодержащие газы; формируются тонкие сплошные покрытия, начиная с единиц нанометров, при относительно низких температурах подложки	Сложность конструкции и большие габариты лазера; Высокая стоимость оборудования.
Плазмохимическое газофазное осаждение	Низкие температура роста; высокие скорости роста.	Осаждение чистых материалов этим методом фактически невозможно
Химическое осаждение из газовой фазы	Производство высококачественных приборов, эпитаксиальные слои для активных приборов, возможность наносить поликристаллические слои	Требует точного задания скорости газового потока; высокая температура подложки

При этом химическое осаждение из газовой фазы является наиболее привлекательным с точки зрения технологического исполнения и качества синтезируемых материалов методом получения тонких эпитаксиальных пленок на основе SiC. Главными параметрами, определяющие процесс получения пленок

карбида кремния, являются температура роста, процессное давление и соотношение потоков прекурсоров.

2. Для получения пленок широкозонных полупроводниковых соединений приборного качества на кремниевой подложке необходимо формировать буферный слой, обеспечивающий релаксацию упругих напряжений. Учитывая приведенные в обзоре научной литературы сведения, можно сделать вывод о том, что применение подложек с пористым буферным слоем является перспективным при гетероэпитаксии полупроводниковых соединений типа  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{III}B^V$ , включая нитриды III группы. Использование пористых подложек приводит к значительному уменьшению плотности дислокаций несоответствия. Обобщенные данные по применению пористых подложек для эпитаксии полупроводниковых соединений приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Применение пористых подложек для эпитаксии полупроводниковых соединений

№	Источник	Подложка	Полученные пленки
1	[63]	Пластина 6H-SiC. Электролит: HF : H <sub>2</sub> O : C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH = 1 : 1 : 2. Подсветка образца источником ультрафиолетового излучения. Плотность тока: 20 мА/см <sup>2</sup>	Эпитаксиальные слои 6H-SiC. Сублимационная эпитаксия в вертикальном водоохлаждаемом кварцевом реакторе в вакууме. Температура 2000°C.
2	[65]	6H-SiC n – типа. Диаметр 2 дюйма. Электролит: 3% водный раствор HF. Плотность тока: 4 - 16 мА/см <sup>2</sup> . Пористость около 30%.	Слои GaN. Метод гидридной газофазной эпитаксии
3	[66]	6H-SiC n – типа. Подсветка образца источником ультрафиолетового излучения. Плотность тока: 7 мА/см <sup>2</sup>	Пленки GaN. Метод МЛЭ с плазменной активацией азота.

№	Источник	Подложка	Полученные пленки
4	[67]	6H-SiC n-типа. Анодирование в плавиковой кислоте под действием ультрафиолетового излучения. Плотность тока: 4-16 мА/см <sup>2</sup>	Пленки GaN. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ)

Среди представленных в таблице 1.3 методик наибольший интерес представляет эпитаксия на пористых подложках пленок карбида кремния и нитридов третьей группы.

Формирование буферного слоя методом карбидизации пористого кремния обеспечивает более качественный рост последующих эпитаксиальных пленок. При этом диффузионные процессы, протекающие в процессе карбидизации пористого кремния изучены недостаточно. Таким образом, на сегодняшний день, исследование кинетики диффузионных процессов при карбидизации пористого кремния является актуальной научно-технической задачей.

## **Глава 2. Физико-технологические особенности получения гетероструктур SiC/Si и формирования мезопористого кремния**

На управлении параметрами процесса химического осаждения (CVD) кубического карбида кремния основано получение эпитаксиальных пленок высокого кристаллического совершенства. Однако структурное качество синтезируемых пленок 3C-SiC также в значительной степени зависит от параметров ростовой камеры, что говорит о необходимости установления четкой взаимосвязи в ряду «свойства пленки – параметры процесса» для каждого типа CVD реактора [26]. В связи с этим, одним из базовых направлений работы является экспериментальное нахождение оптимальных параметров процесса. Наиболее значимыми параметрами CVD процесса являются температура подложки, процессное давление и соотношение активных элементов в газовой фазе.

Таким образом, в рамках работы поставлена задача исследования влияния температуры подложки, процессного давления и соотношения активных элементов газовой фазы на структурные свойства и морфологию поверхности синтезируемых пленок карбида кремния.

Также представляется важным отработка режимов формирования пористого слоя на поверхности кремниевых подложек. Полученные подложки с пористым слоем предполагается использовать для эпитаксии релаксированных пленок карбида кремния.

### **2.1 Методика химического осаждения слоев SiC из газовой фазы**

Процесс эпитаксии проводился в CVD реакторе душевого типа с холодными стенками. Температура подложки находится в диапазоне от 1000 до 1350°C и ограничена точкой плавления монокристаллического кремния ( $T=1390^\circ\text{C}$ ). Процесс нагрева подложки происходит в потоке водорода ( $\text{H}_2$ ). В качестве источников активных элементов используются особо чистые газы: моносилан

(SiH<sub>4</sub>) и этилен (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Газовые потоки измеряются с помощью расходомеров в стандартных кубических сантиметрах в минуту (ст. см<sup>3</sup>/мин).

Подложка помещается на вращающийся держатель (максимальная скорость 1500 об/мин). Параметры процесса задаются через управляющий компьютер.

Работа на установке химического осаждения включает следующие основные этапы.

1. Подготовка подложек с выбранной ориентацией ростовой поверхности.
2. Очистка системы для выращивания от посторонних веществ.
3. Загрузка пластин в реактор.
4. Продувка реактора инертным газом (Ar) и водородом.
5. Нагрев подложки и создание в реакторе условий их газового травления с целью очистки пластин и удаления поверхностного слоя.
6. Создание условий для проведения режима осаждения пленок.
7. Подача прекурсоров для карбидизации подложки и последующего осаждения эпитаксиальной пленки.
8. Прекращение подачи реагентов и продувка системы водородом.
9. Снижение по заданной программе температуры в реакторе до полного выключения нагрева.
10. Продувка системы инертным газом (Ar).
11. Разгрузка реактора.

Используется автоматизированная система, проводящая процесс роста в соответствии с заданным «рецептом».

Получены экспериментальные ряды гетероструктур SiC/Si при вариации параметров процесса:

- температуры подложки (диапазон температуры от 900 до 1350 °С, с шагом в 50 °С). Использовались подложки кремния Si (111).

- процессного давления (значения давления: 300, 150, 100, 50 и 5 торр).  
Время роста составляло 2 мин. при температуре подложки 1160°С.  
Использовались подложки кремния Si (100).

- отношения атомов кремния и углерода в газовой фазе  $[Si]/[C]$ . Рост пленок SiC проводился на подложках Si (111).

В начальной стадии химического осаждения проводился процесс карбидизации поверхности кремниевых подложек.

## **2.2 Влияние температуры подложки и процессного давления на рост гетероструктур SiC/Si**

Одним из основных параметров, оказывающих наибольшее влияние на кристаллическую структуру растущего слоя SiC является температура подложки. Значение температуры подложки оказывает воздействие на диффузионные и химические процессы в процессе роста. Применение низких температур, в диапазоне 1000-1200°C, приводит к синтезу поликристаллического слоя 3C-SiC, что говорит о недостаточной энергии для упорядоченного роста пленки монокристаллического SiC. При низких температурах роста подвижность адатомов минимальна, в результате чего адсорбированные атомы не успевают встраиваться в наиболее выгодные с точки зрения кристаллической структуры позиции. Причем растущий слой ориентирован в направлении [111] вследствие наименьшей энергии поверхности (111). При температуре 1250 °C наблюдается эпитаксиальный рост SiC с наследованием ориентации подложки (100), но при этом образуются включения карбида кремния с ориентацией (111) [30, 31].

Для исследования влияния температуры подложки на кристаллическую структуру синтезируемых пленок карбида кремния получен ряд экспериментальных гетероструктур SiC/Si при вариации температуры роста от 900 до 1350 °C, с интервалом 50 °C.

Для подтверждения синтеза пленок SiC кубического политипа полученные гетероструктуры SiC/Si исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV. Длина волны рентгеновского излучения  $\lambda=0,154056$  нм [81]. На рисунке 2.1, а приведены примеры рентгенодифракционных спектров экспериментальных образцов. На фоне сплошного рентгеновского спектра

индуцируются линии отражения от семейства плоскостей  $\{111\}$ , характерные для фазы 3C-SiC. Также наблюдаются линии малой интенсивности характерные для плоскостей отражения Si второго порядка [68, 82].

Кроме того, проведен расчет значений полуширины линий отражения 3C-SiC первого порядка. На рисунке 2.1, б представлены экспериментальные данные по значениям полуширины линии отражения 3C-SiC (111). Полуширина рентгеновского пика является показателем кристаллического совершенства материала. Как видно из рисунка, приближение значения температуры подложки к 1300 °C приводит к существенному уменьшению полуширины спектральной линии, очевидно связанному с улучшением качества кристаллической структуры пленки SiC [83]. Приведенные данные согласуются с результатами работ [30, 84].

Расчет остаточных напряжений в синтезированных пленках определялся по смещению полос плоскостей  $\{111\}$  фазы 3C-SiC от значения  $2\theta=35,65$  град. для эталонного образца. С помощью правила Вульфа-Брэгга вычислялись значения межплоскостных расстояний. Остаточные напряжения вычислялись с помощью выражения:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{E_{111}}{\mu} \cdot \frac{d_0 - d}{d_0}, \quad (2.1),$$

где  $E_{111} = 898$  ГПа – модуль упругости для плоскостей  $\{111\}$  3C-SiC,  $\mu$  – коэффициент Пуассона для 3C-SiC. Подробности методики расчета механических напряжений пленок 3C-SiC представлены в главе 4.

По формуле (2.1) проведена оценка значений остаточных напряжений выращенных пленок 3C-SiC. Значения остаточных напряжений лежат в пределах 150 – 300 МПа.

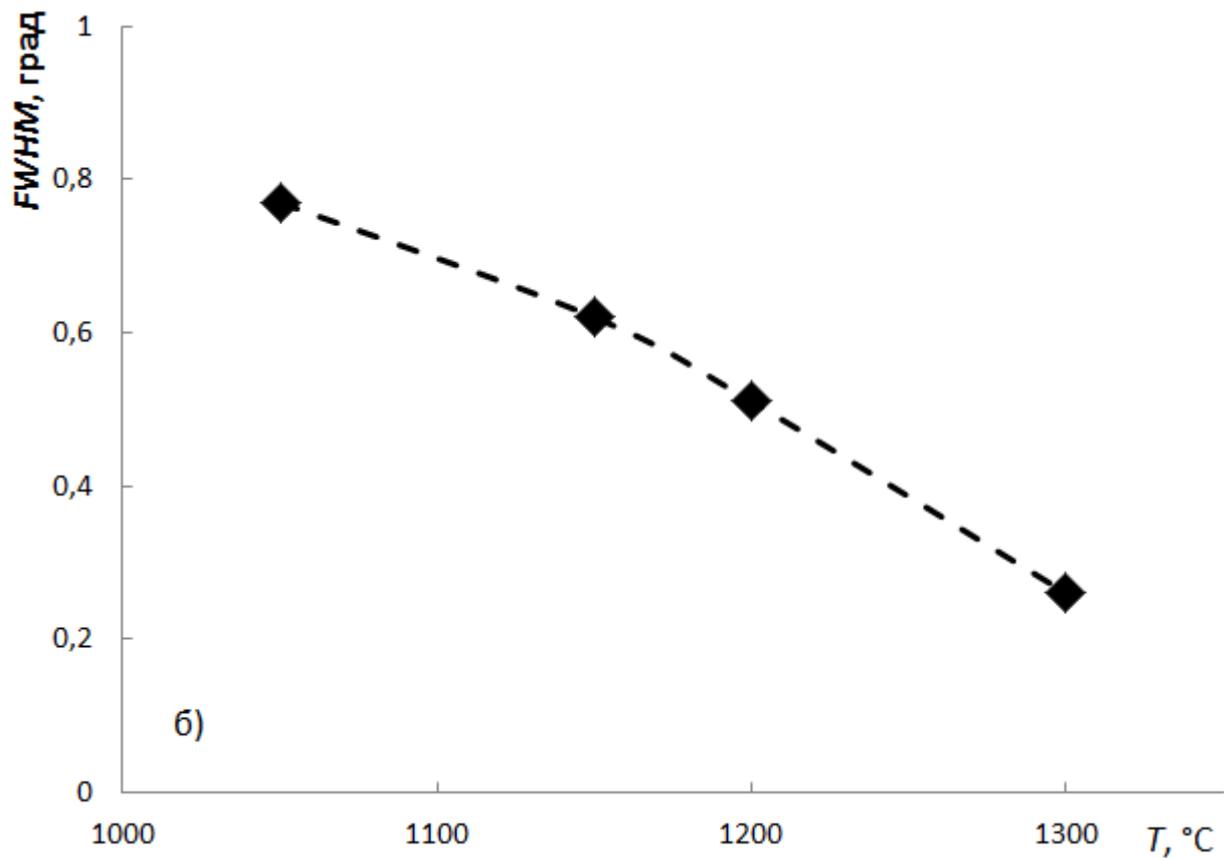
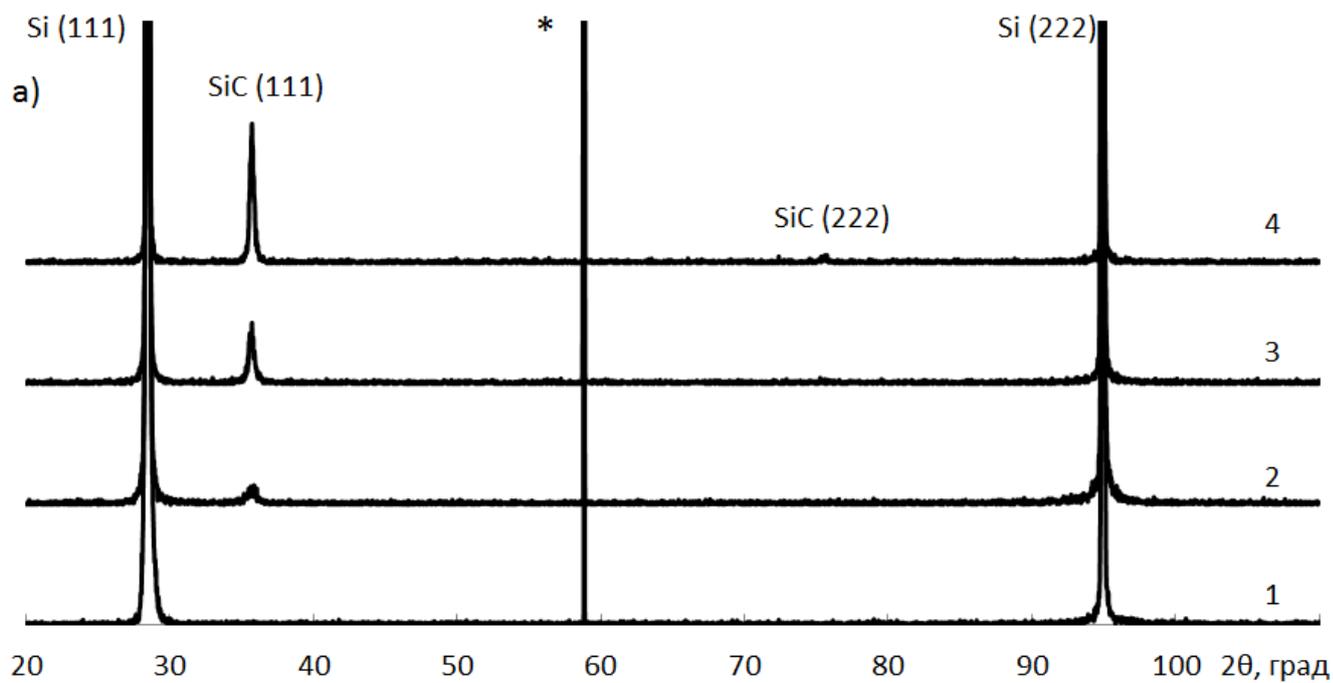


Рисунок 2.1 – а) Рентгенодифракционные спектры гетероструктур SiC/Si, выращенных при температурах: 1) 1000 °С, 2) 1100 °С, 3) 1200 °С и 4) 1300 °С; б) Зависимость полуширины линии отражения 3С-SiC (111) от температуры роста. Знак «\*» обозначает запрещенный пик подложки кремния

Очевидно, что с увеличением температуры скорость диффузии адатомов на поверхности повышается, адатомы успевают встраиваться в наиболее благоприятные с энергетической точки зрения позиции на поверхности растущей пленки. В этом случае осуществляется послойный механизм гетероэпитасиального роста. Таким образом, значения температур в области от 1300 до 1350°C являются наиболее оптимальными с точки зрения химического осаждения из газовой фазы пленок карбида кремния.

Для исследования влияния процессного давления на структурное качество пленок SiC получен экспериментальный ряд при вариации значения параметра от 5 до 300 торр. Экспериментальные образцы исследованы с помощью рентгенофазового анализа [81], спектральной эллипсометрии [85], ИК-Фурье спектроскопии [86]. Получены рентгенодифракционные и ИК-Фурье спектры, а также карты толщин синтезированных пленок SiC.

Рентгенофазовый анализ показал наличие линий различных кристаллографических индексов 3C-SiC. На рисунке 2.2, а представлены данные расчета значений полуширины линий отражения плоскостей (111) и (200) 3C-SiC. Ход изменения полуширины пика рентгеновских линий, показал, что снижение процессного давления приводит к улучшению кристаллического совершенства синтезируемых пленок. Линия отражения, соответствующая плоскостям {111} 3C-SiC, не наблюдается при значениях давления меньше 50 торр, что указывает на высокую ориентированность пленок.

ИК-Фурье спектры получены с помощью спектрометра FTIR-8400S (Shimadzu). Данные о поглощении ИК-излучения экспериментальными образцами подтверждают синтез пленок SiC. Пики поглощения, расположенные в области значений волнового числа 788-795 см<sup>-1</sup>, соответствуют валентным колебаниям связей Si-C [86].

Толщина синтезированных пленок карбида кремния определялась с помощью спектрального эллипсометра SE-850 «Sentech». На рисунке 2.2, б представлен пример карты толщин пленки SiC. Выявлена слабая зависимость

средней толщины пленки от процессного давления. Тем не менее, наблюдалось значительное улучшение однородности толщины по площади при уменьшении процессного давления.

Таким образом, установлено, что пленки SiC, синтезированные при низких значениях процессного давления (~5 торр), имеют более выраженную кристалличность.

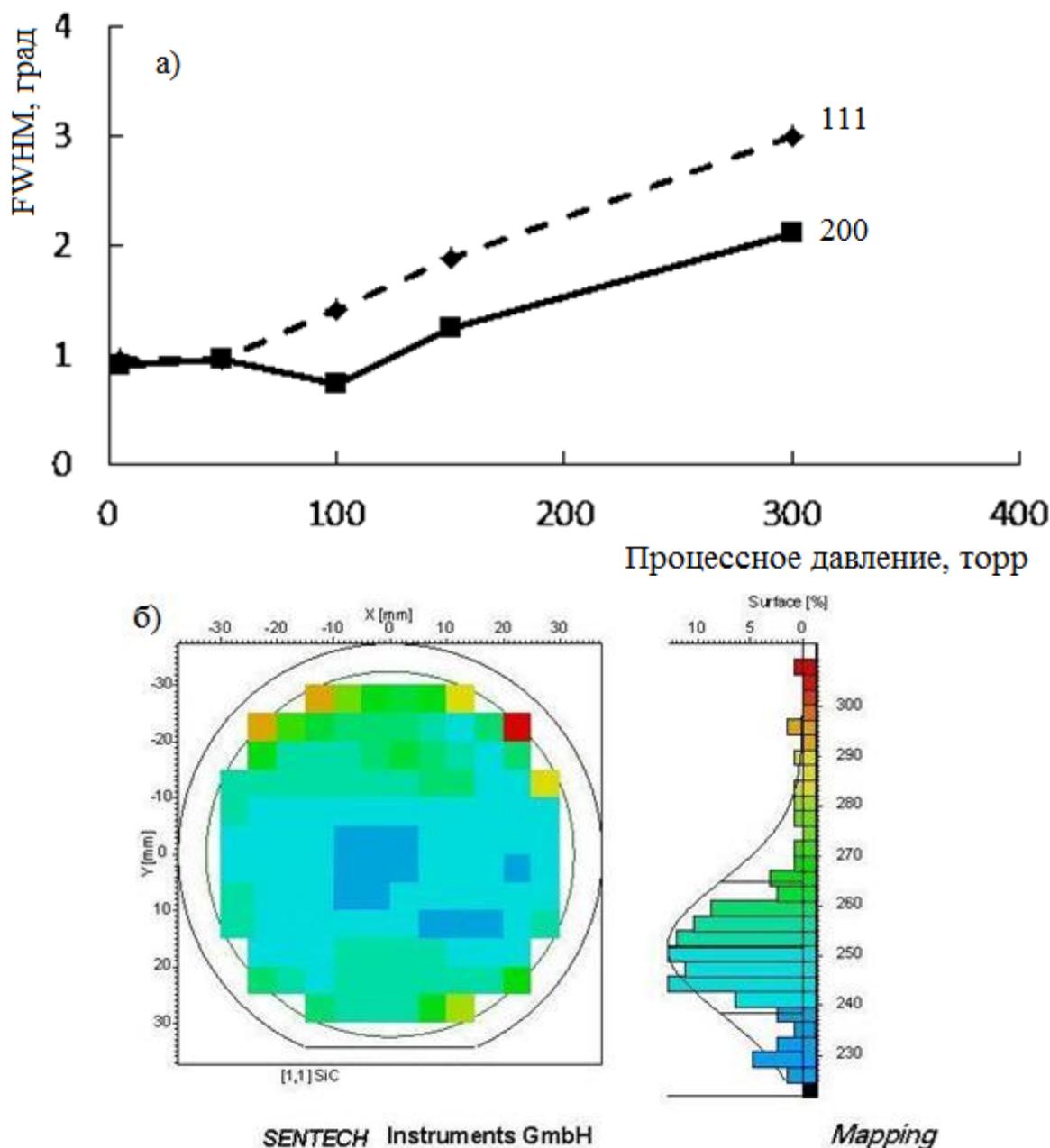


Рисунок 2.2 –а) Зависимость полуширины пиков отражения рентгеновского излучения, соответствующих плоскостям (111) и (200) от процессного давления; б) Карта толщин пленки SiC полученная методом спектральной эллипсометрии.

По итогам проведенных исследований экспериментальных гетероструктур SiC/Si, синтезированных при вариации температуры подложки и процессного давления, определены области значений температуры подложки и процессного давления, наиболее благоприятных для гетероэпитаксии пленок карбида кремния на кремнии.

### **2.3 Влияние соотношения атомов [Si]/[C] в газовой фазе на рост гетероструктур SiC/Si**

Как указано выше, одним из ключевых параметров, определяющих качество кристаллической структуры и морфологию эпитаксиальных пленок SiC, получаемых методом CVD [22], является соотношение активных элементов в газовой фазе - [Si]/[C] [34, 35, 36, 87]. Подбор оптимального значения соотношения [Si]/[C] является одной из базовых задач работы с точки зрения улучшения кристаллического качества и морфологии поверхности выращиваемых пленок.

Поэтому, в работе проводилось исследование влияния соотношения [Si]/[C] на параметры синтезируемых пленок кубического карбида кремния.

Для решения поставленной задачи получен экспериментальный ряд гетероструктур 3C-SiC/Si при вариации соотношения атомов [Si]/[C]. Синтез пленок 3C-SiC на подложках Si (111) проходил в системе «C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-SiH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>» при температуре 1300°C. Эпитаксиальное осаждение проводилось в две стадии: предварительная карбидизация поверхности подложки в системе «C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>» и стадия роста с добавлением моносилана SiH<sub>4</sub>. Соотношения подбирались регулировкой газовых потоков источников. Диаграмма процесса синтеза представлена на рисунке 2.3. Значение соотношения [Si]/[C] варьировалось в диапазоне от 0,2 до 0,7.

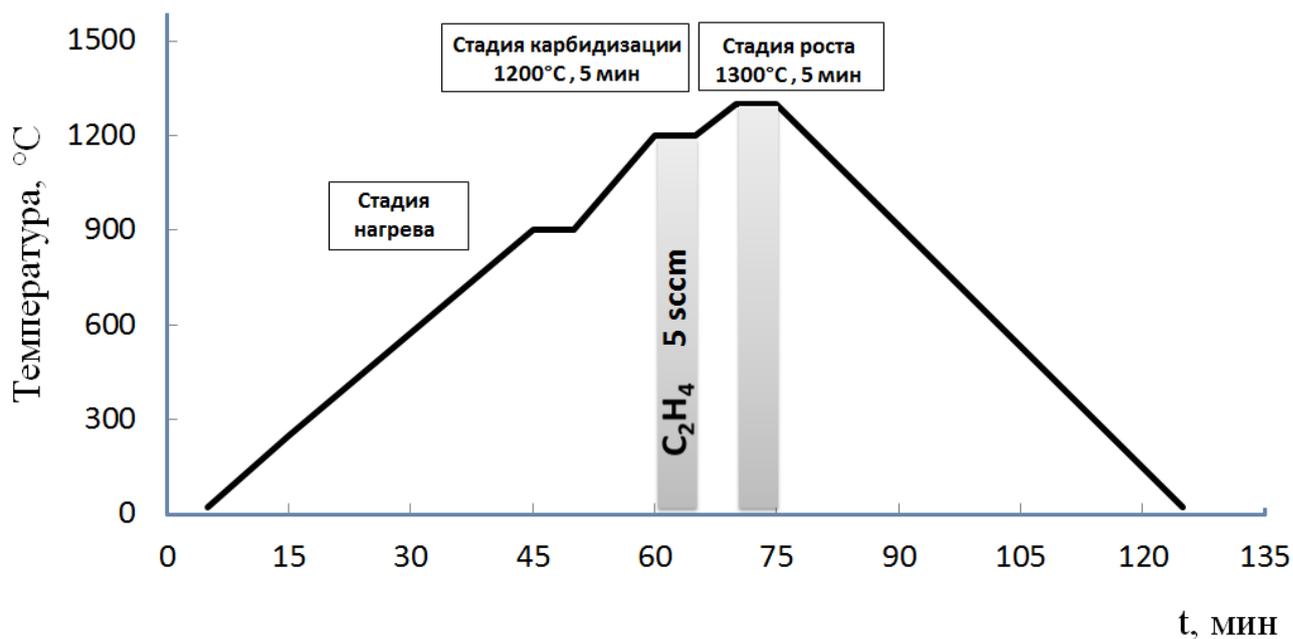


Рисунок 2.3 - Диаграмма процесса синтеза структур SiC/Si

Для установления закономерностей влияния соотношения  $[Si]/[C]$  на морфологию поверхности, химический состав и структурное качество синтезируемых пленок, экспериментальные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии.

Измерение рентгенодифракционных спектров экспериментальных образцов проводилось на дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku) с использованием  $Cu\ K\alpha$  излучения ( $\lambda=0,15406\text{ нм}$ ) по двухкристальной схеме. Обзорные спектры экспериментальных образцов приведены на рисунке 2.4.

Анализ рентгенодифракционных спектров показал, что осажденные слои представляют собой пленки 3C-SiC. На линии фона спектров наблюдаются рентгеновские пики первого и второго порядков, характерные для семейства плоскостей отражения  $\{111\}$  3C-SiC. Линии первого порядка расположены около точки  $2\theta=35,65$  град. Смещение рентгеновских линий от исходного положения, соответствующего идеальному монокристаллу 3C-SiC, очевидно связано с наличием внутренних напряжений несоответствия [81]. Также присутствует запрещенный пик кремния в точке  $2\theta=58,84$  град.

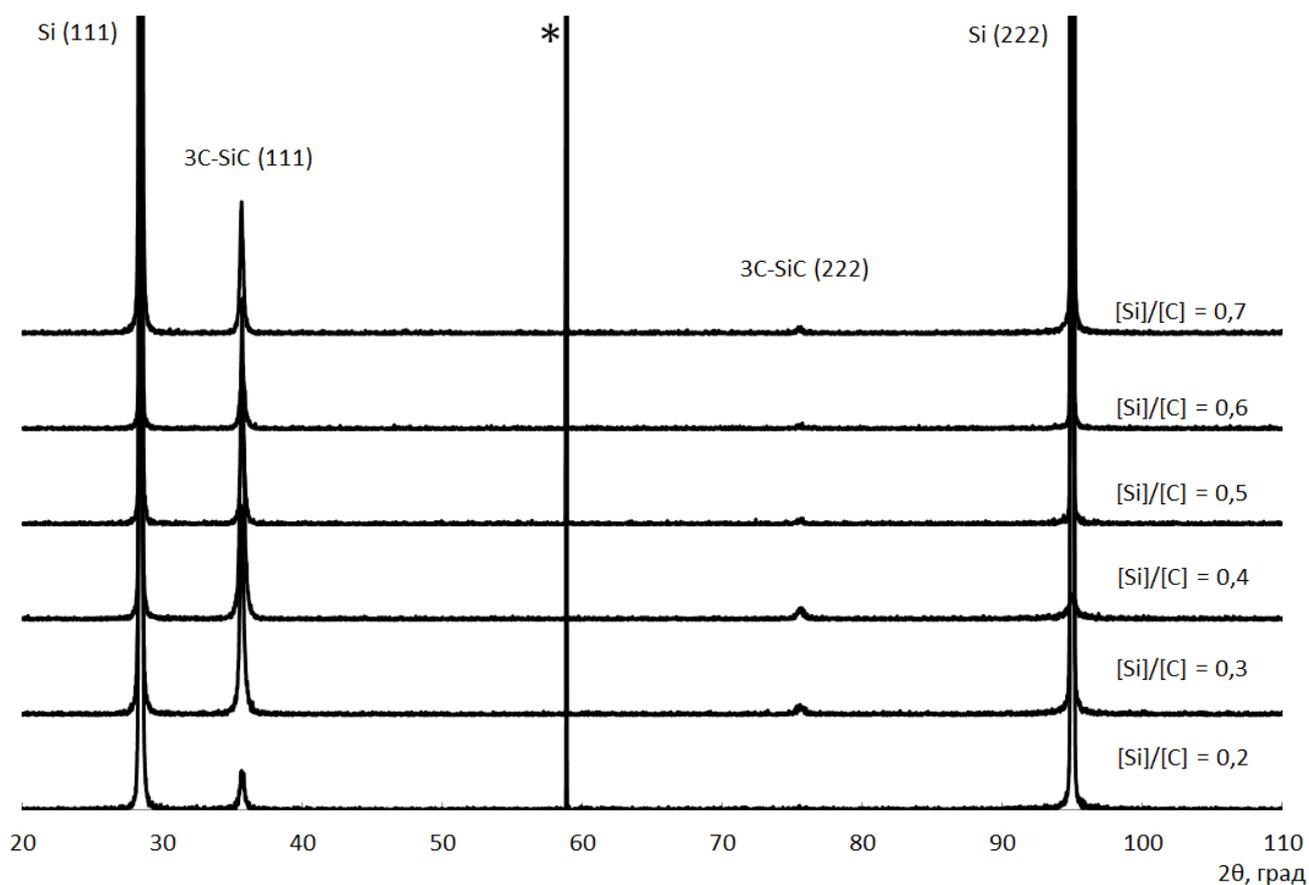


Рисунок 2.4 – Рентгенодифракционные спектры гетероструктур, синтезированных при разных значениях соотношения  $[Si]/[C]$ . Знак «\*» обозначает запрещенный пик подложки кремния.

На рисунке 2.5, а приведена зависимость интенсивности (в относительных единицах) линий семейства плоскостей отражения  $\{111\}$  3C-SiC от значения  $[Si]/[C]$ . Как видно из зависимости, точка максимума приходится на линию пленки синтезированной при  $[Si]/[C]=0,4$ . На рисунке 2.5, б приведена зависимость полуширины линии 3C-SiC от соотношения  $[Si]/[C]$ . Наблюдается минимум в точке  $[Si]/[C]=0,4$ . Данная зависимость также позволяет выделить область значений в точке  $[Si]/[C]=0,4$  как наиболее подходящую для гетероэпитаксии пленки SiC из газовой фазы.

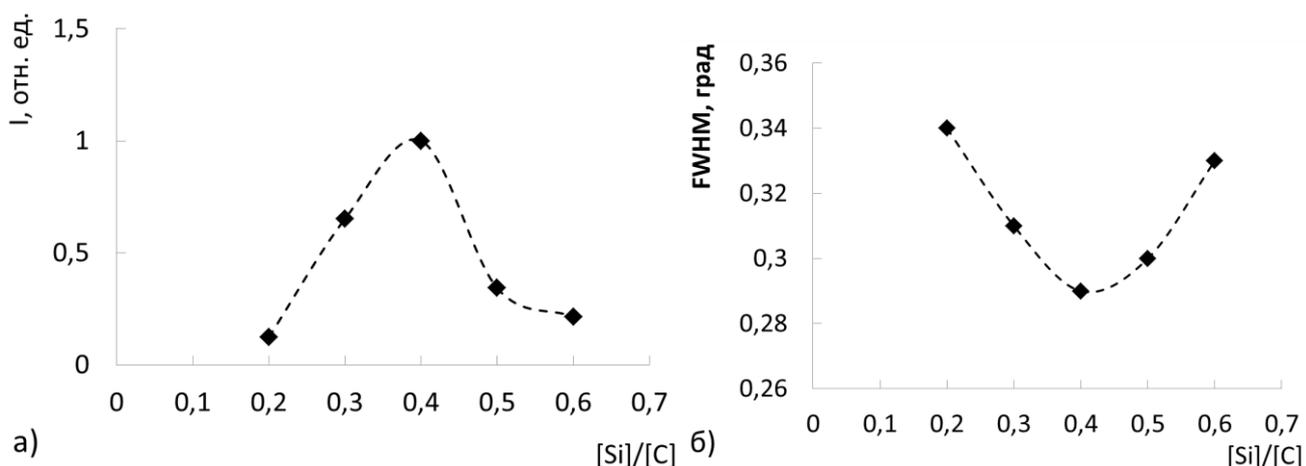


Рисунок 2.5 – а) Экспериментальные данные по зависимости интенсивности пика дифракционного отражения рентгеновского излучения от плоскостей 3C-SiC семейства {111} и их аппроксимация; б) Экспериментальные данные по зависимости полуширины пика дифракционного отражения рентгеновского излучения от плоскостей 3C-SiC семейства {111} и их аппроксимация.

Для исследования состояния поверхности экспериментальных образцов были использованы сканирующий зондовый микроскоп «Solver NEXT» и двухлучевой сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения LYRA 3 (Tescan) с катодом Шоттки. На рисунке 2.6 представлена серия РЭМ изображений планарной поверхности пленок 3C-SiC. Поверхностные свойства пленок SiC сильно меняются по мере роста значения  $[Si]/[C]$ . В области значений  $[Si]/[C]$  от 0,2 до 0,3 наблюдается гладкая топография поверхности с присутствием отдельных кристаллитов. В области значений  $[Si]/[C]$  от 0,4 до 0,5 пленки SiC имеют зернистую структуру. На поверхности образцов видны случайно распределенные образования, имеющие ростовой характер. С увеличением соотношения  $[Si]/[C]$  до 0,7 зернистость пленок увеличивается.

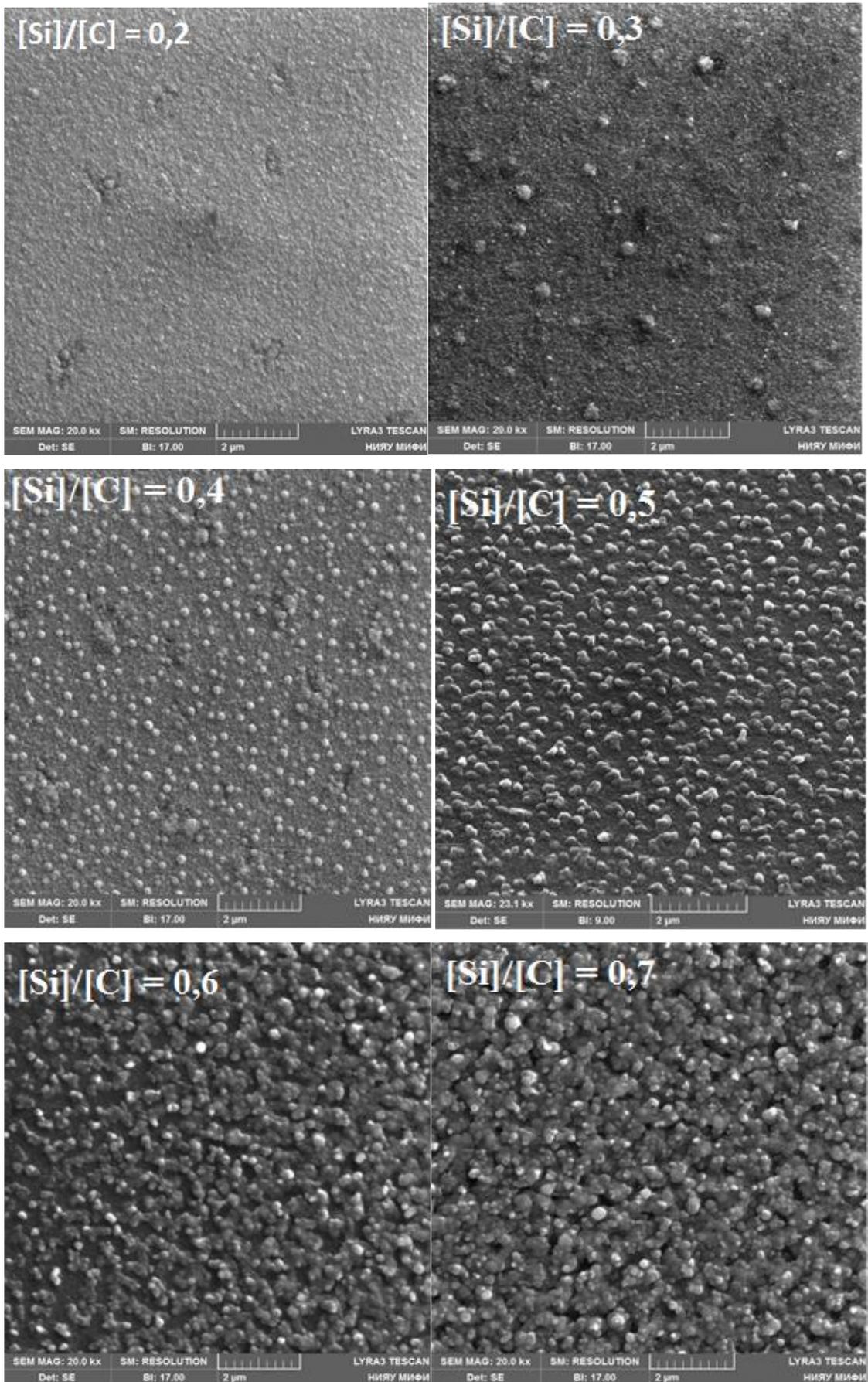


Рисунок 2.6 - РЭМ изображения поверхности экспериментальных образцов (увеличение в 20 000 раз)

Развитие морфологии подтверждено измерениями среднеарифметической шероховатости поверхности образцов  $R_a$ . Измеренные значения аппроксимируются в экспоненциальную зависимость  $R_a$  от соотношения  $[Si]/[C]$ . Вид зависимости приведен на рисунке 2.7. Динамика изменения среднеарифметической шероховатости согласуется с данными работы [34].

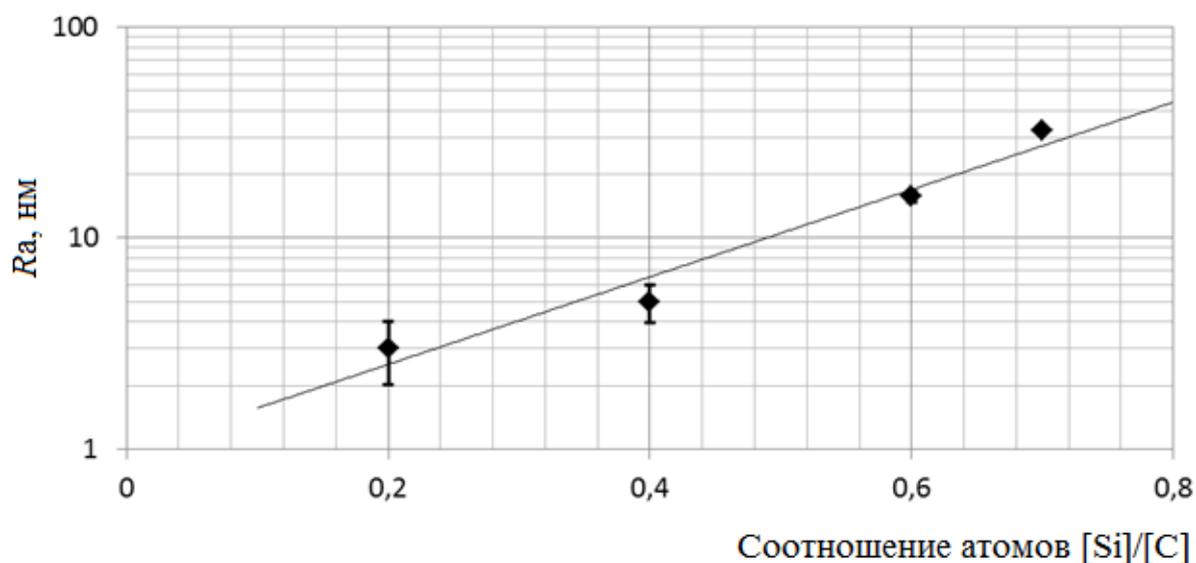


Рисунок 2.7 – Экспериментальные данные по зависимости среднеарифметической шероховатости  $R_a$  поверхности от соотношения  $[Si]/[C]$  в газовой фазе.

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить эволюцию морфологии поверхности эпитаксиальных пленок 3C-SiC. Достаточно гладкая поверхность образцов, синтезированных при  $[Si]/[C] < 0,4$  объясняется накоплением аморфного углерода в пленке. Наблюдаемое развитие поверхности очевидно связано с преобладанием гетероэпитаксиального роста 3C-SiC в области значений  $[Si]/[C]$  от 0,4 до 0,5. В области значений  $[Si]/[C]$  от 0,6 до 0,7 преобладает островковый механизм роста.

Также проанализированы РЭМ изображения поперечного сечения экспериментальных образцов (см. рисунок 2.8). По значениям толщины пленки, приведенных в таблице 2.1, наблюдается низкая корреляция скорости роста и соотношения атомов  $[Si]/[C]$  в газовой фазе.

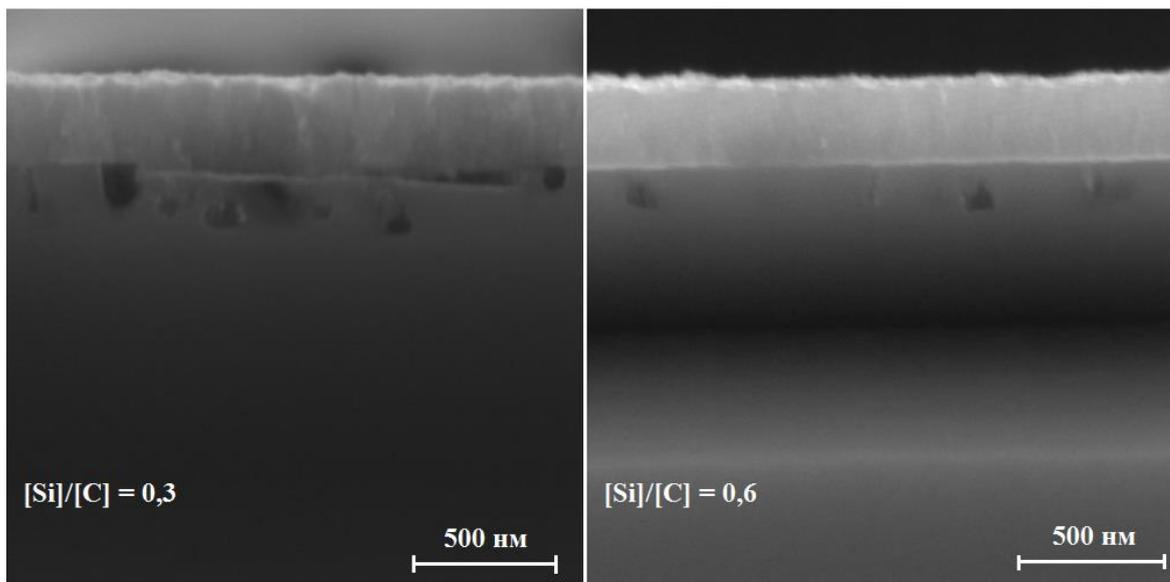


Рисунок 2.8 - РЭМ изображения скола структур 3C-SiC/Si (увеличение в 100 000 раз)

Таблица 2.1.

Параметры процесса эпитаксии и толщины выращенных пленок

Соотношение атомов [Si]/[C]	Толщина пленки SiC, нм
0.2	250±6
0.3	278±6
0.4	261±6
0.5	229±6
0.6	320±6
0.7	390±6

Также, экспериментальные образцы исследованы с помощью ИК-Фурье спектрометра FTIR-8400S, что дало возможность получить дополнительные данные о составе и структурном качестве полученных пленок. В случае карбида кремния в области значений волнового числа от 500 до 1000  $\text{см}^{-1}$  наблюдается основной пик поглощения, соответствующий валентным колебаниям группы Si-C.

Характерная линия поглощения карбида кремния лежит в области значений волнового числа  $780\text{--}800\text{ см}^{-1}$  [86]. По характеру данных пиков, а также по наличию дополнительных линий поглощения можно судить о химической чистоте и структурном качестве эпитаксиальных пленок. Также, полуширина пика поглощения является критерием кристаллического качества эпитаксиальной пленки [88]. На рисунке 2.9 представлены линии поглощения синтезированных структур 3C-SiC/Si.

Выполнено математическое разложение линий поглощения экспериментальных образцов на две компоненты в виде лоренцевых кривых (см. рисунок 2.10). Из результатов аппроксимации виден лоренцев контур при  $800\text{ см}^{-1}$  характерный для тетраэдрических Si-C-связей кристаллического карбида кремния, а также максимум при  $889\text{ см}^{-1}$ , характерный для укороченных Si-C-связей на границах кристаллитов [88, 89 - 94].

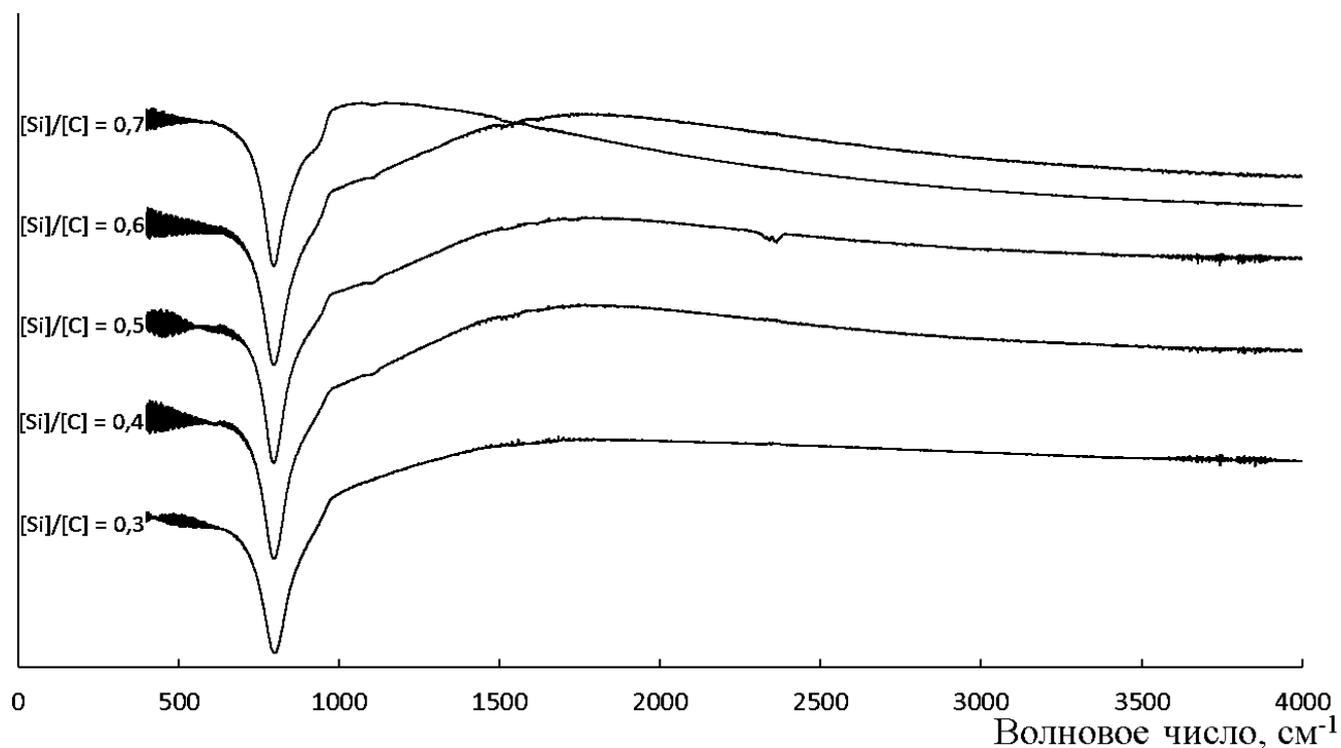


Рисунок 2.9 – Спектральные распределения коэффициента пропускания экспериментальных образцов в ИК диапазоне.

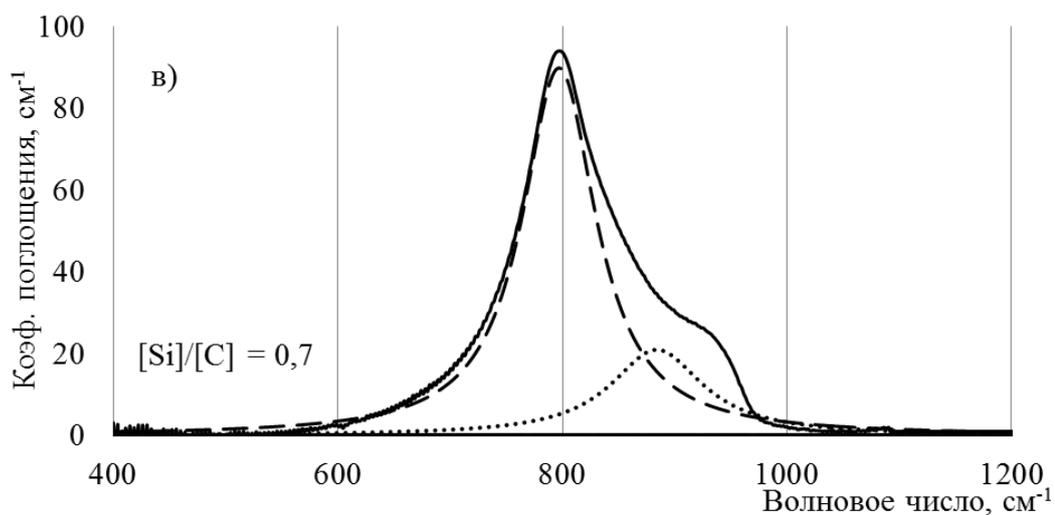
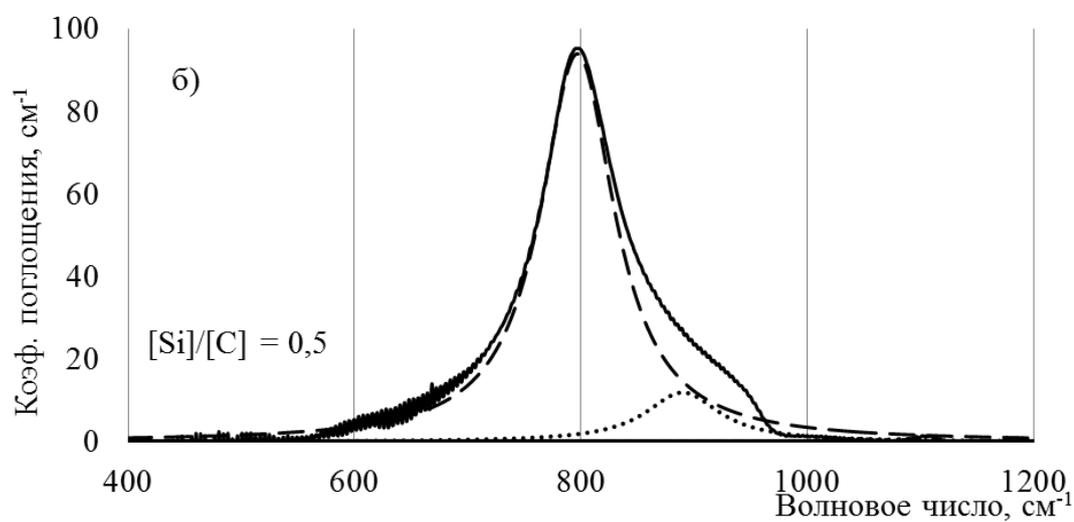
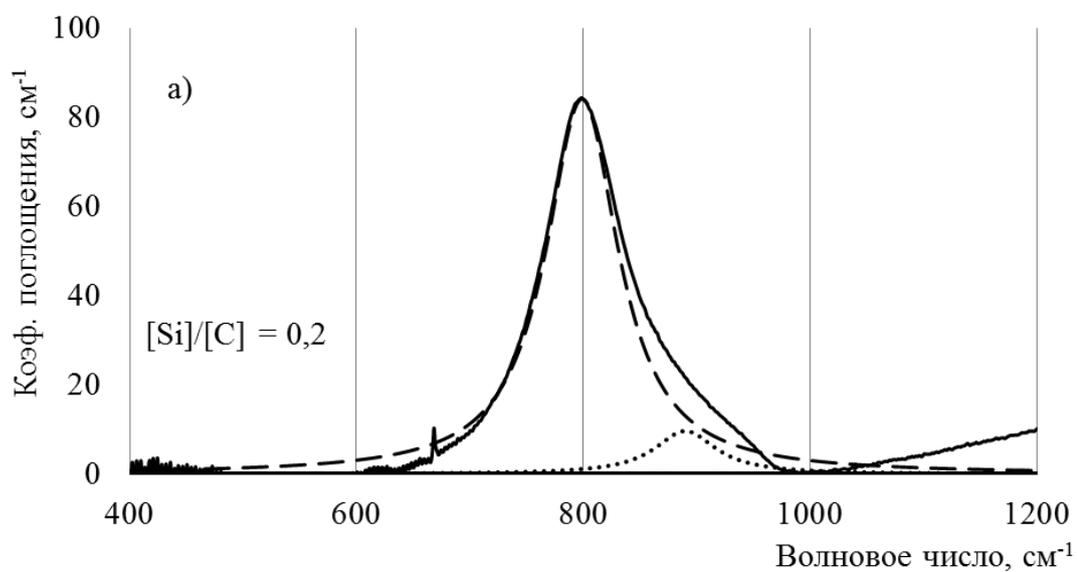


Рисунок 2.10 - Полосы ИК-поглощения образцов, полученных при разных значениях  $[Si]/[C]$  (сплошные линии), и результаты их аппроксимации (пунктирные и точечные линии) с помощью лоренцевых контуров

Из рисунка 2.10 видно увеличение максимума (точечная линия) укороченных Si–C-связей на границах кристаллитов.

По снятым ИК-спектрам вычислены значения полуширины пика поглощения карбида кремния. Аппроксимация значений полуширины пика поглощения от значения соотношения атомов [Si]/[C] (см. рисунок 2.11) имеет минимум в точке [Si]/[C]=0,5, что говорит о большем структурном качестве эпитаксиальной пленки при данных условиях осаждения. Полученный результат согласуется с данными рентгенофазового анализа.

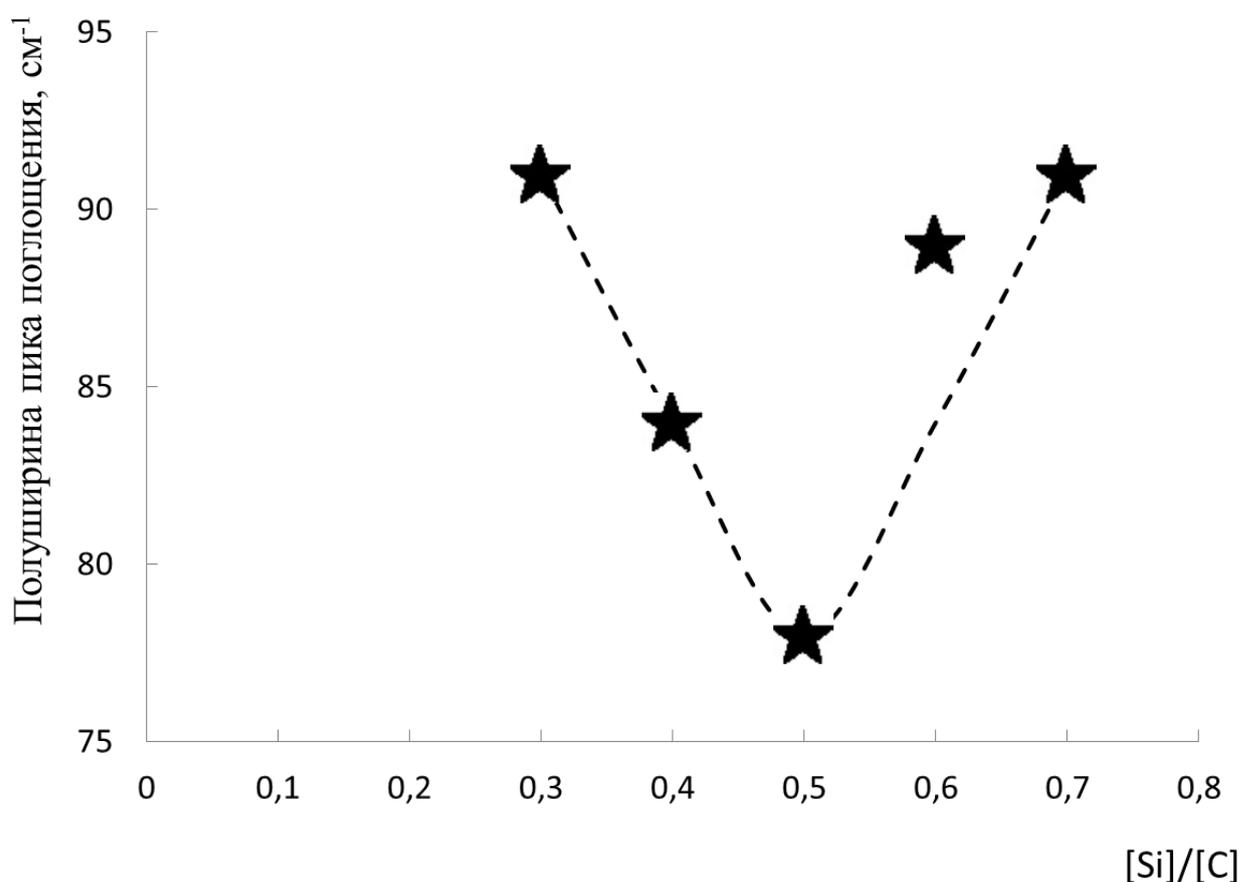


Рисунок 2.11 – Экспериментальные данные по зависимости полуширины пика поглощения экспериментальных образцов от значения соотношения атомов [Si]/[C] и их аппроксимация

Для получения информации о влиянии соотношения [Si]/[C] в газовой фазе на концентрацию связей Si-C в выращенных пленках карбида кремния, выполнена обработка спектров пропускания по методу Бродского-Кардона-Куомо (БКК).

Метод заключается в преобразовании ИК-коэффициента пропускания  $T(\%)$  в коэффициент поглощения  $\alpha$  ( $\text{см}^{-1}$ ) [77, 95, 96].

Значение концентрации связей рассчитывается согласно выражению:

$$\Gamma = A_S \cdot \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \cdot d\omega, \quad (2.2),$$

где  $A_S$  – константа пропорциональности, зависящая от материала подложки (для карбида кремния  $A_S = 2,1 \pm 0,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ ) [97],  $\omega$  – волновое число. Значение коэффициента поглощения определяется по выражению:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \cdot \ln \frac{T}{T_0} \quad (2.3).$$

Величина  $T_0 = f(\omega)$  является базовой линией - спектром пропускания тонкой пленки при отсутствии в ней поглощения.

С помощью формул (2.2) и (2.3) рассчитаны значения концентрации связей Si-C в синтезированных пленках. Данные по значениям концентрации связей Si – C представлены на рисунке 2.12.

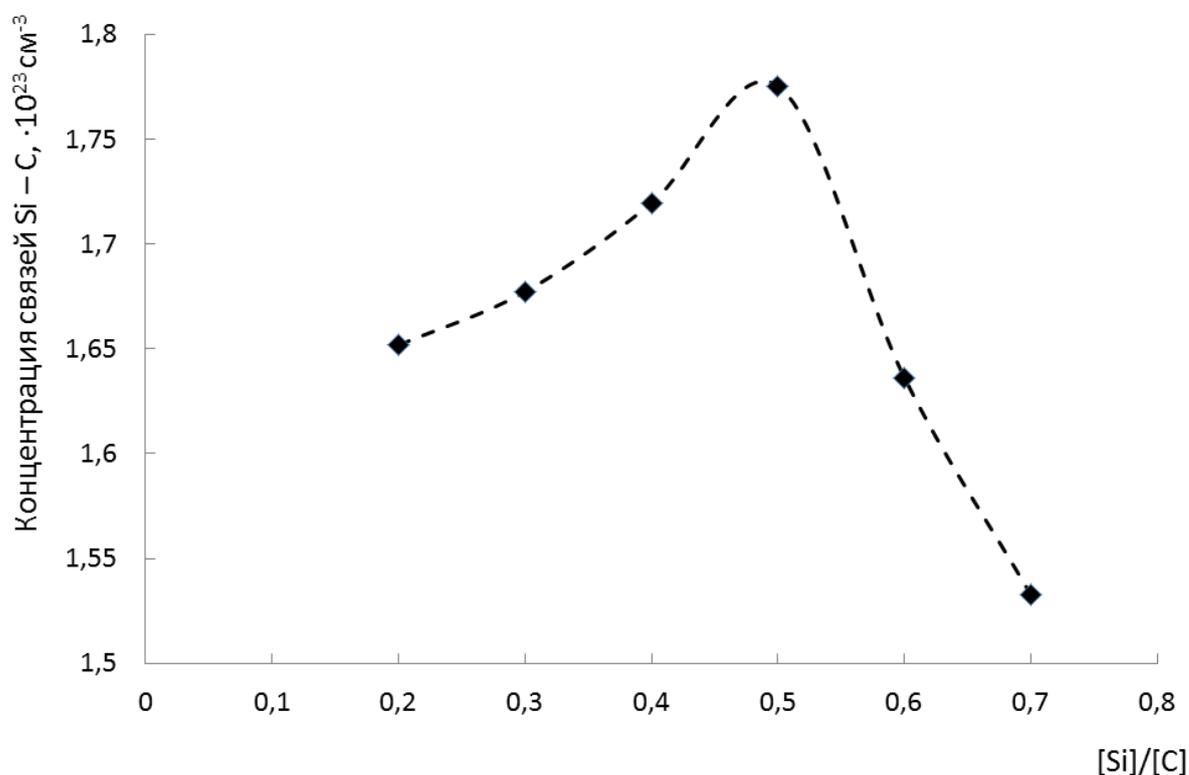


Рисунок 2.12 – Зависимость концентрации связей Si-C от соотношения [Si]/[C]

Из рисунка 2.12 видно, что концентрация связей при  $[Si]/[C]=0,5$  наиболее близка к значению  $\Gamma = 1,9 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ , соответствующему идеальному монокристаллу карбида кремния. Расхождение концентраций связей Si-C экспериментальных образцов от данного значения указывает на присутствие дополнительных водородных связей. Максимум в области значения  $[Si]/[C] = 0,5$  связан с увеличением вероятности образования химических связей Si-C и как следствие увеличением степени их кристалличности. Таким образом, расчетные данные по концентрации связей Si-C в объеме синтезируемой пленки также позволяют выделить область около точки  $[Si]/[C]=0,5$  как наиболее благоприятную для гетероэпитаксии карбида кремния на кремнии.

Данные исследований методами рентгенодифракционной спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии и атомно-силовой микроскопии сведены вместе на рисунке 2.13. Очевидно в области значений  $[Si]/[C]$  от 0,2 – 0,3 преимущественно синтезируется аморфная пленка с включениями кристаллитов 3C-SiC. При увеличении значения  $[Si]/[C]$  происходит гетероэпитаксиальный рост пленок SiC. Область значений вблизи точки  $[Si]/[C]=0,5$  можно отметить как наиболее благоприятную с точки зрения химического осаждения, что подтверждается данными работ [34, 35, 36]. В области значений  $[Si]/[C]$  от 0,6 до 0,7 начинают синтезироваться пленки SiC с энергетически более благоприятной островковой структурой (механизм Фольмера – Вебера), шероховатость поверхности пленок SiC существенно возрастает. Релаксация напряжений в островковой структуре идет как в самих островках, так и в областях вокруг них [98].

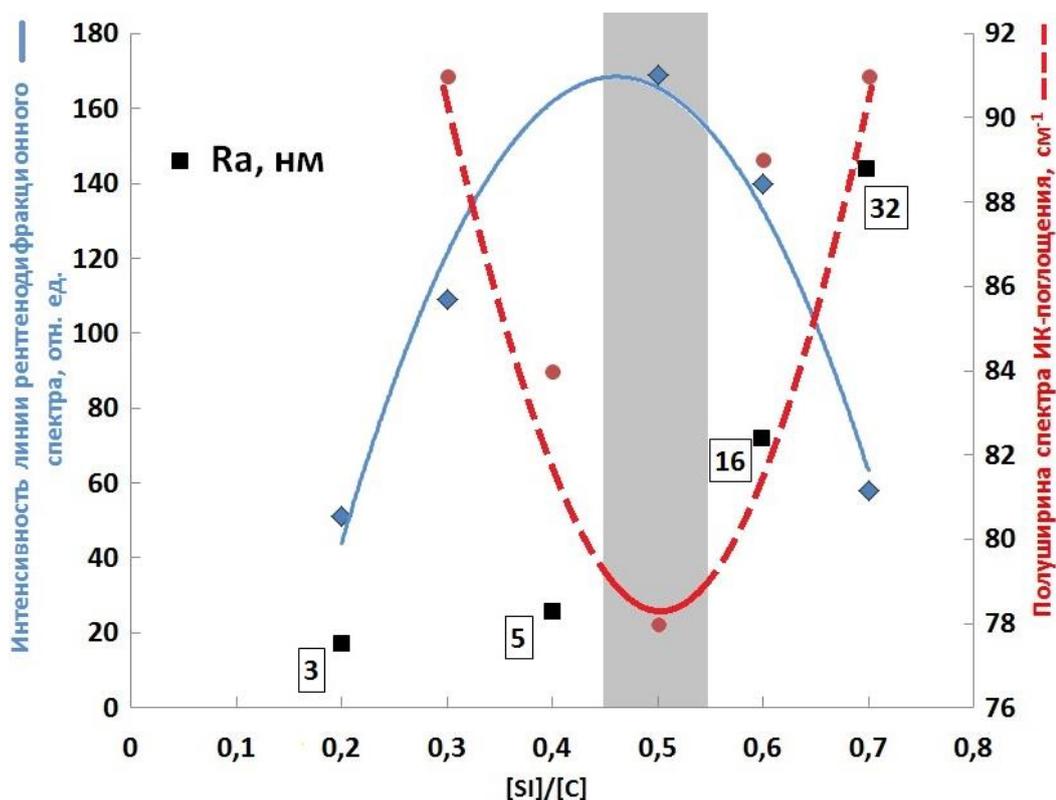


Рисунок 2.13 - Расположение области значений  $[Si]/[C]$  (серая заливка), оптимальной для эпитаксии пленок карбида кремния на кремнии

По итогам исследований, выявлены изменения в топологии поверхности и микроструктуре пленок SiC при вариации отношения атомов  $[Si]/[C]$  в газовой фазе. По результатам анализа теоретических и экспериментальных данных определена область значений соотношения  $[Si]/[C]$ , технологически оптимальная для химического осаждения пленок карбида кремния на кремнии.

## 2.4 Методика получения экспериментальных образцов пористого кремния

На данном этапе работы исследована кинетика формирования и определение объемной плотности слоев мезопористого кремния, полученных методом электрохимического анодирования в водных растворах фтористо-водородной кислоты (HF), для выбора режимов получения однородных слоев ПК с широким набором толщин и пористости для их последующего использования в качестве буферных слоев. В соответствии с этой целью ниже рассмотрена задача

получения слоев ПК с различной объемной плотностью (различной пористостью) и толщиной.

К настоящему времени выполнено большое количество работ по формированию пористого кремния (ПК) методом электрохимического анодирования и изучению физико-химических свойств этого материала. Эти работы были начаты еще в 70-х годах прошлого столетия и имели своей целью использование ПК для активации некоторых технологических процессов кремниевой микроэлектроники [99]. Исследования ПК получили мощный дополнительный импульс после обнаружения люминесценции ПК в видимой области спектра [100]. Результаты многочисленных исследований ПК представлены в ряде обзорных работ [101-103]. Установлено, что в зависимости от режимов анодирования монокристаллического кремния с различным уровнем легирования и типом проводимости можно получать целое семейство ПК с широким диапазоном вариации размеров каналов пор. В соответствии с международной классификацией пористых тел выделяют три класса пористого кремния.

1. Микропористый кремний (диаметр пор до 2 нм).
2. Мезопористый кремний (диаметр пор от 2 до 50 нм).
3. Макропористый кремний (диаметр пор более 50 нм).

Одной из перспективных областей использования мезопористого кремния является создание буферных слоев для эпитаксиального роста пленок полупроводниковых материалов на подложках кремния. Благоприятное влияние буферного слоя мезопористого кремния было продемонстрировано для гомоэпитаксии пленок кремния [104], формирования пленок карбида кремния [105], эпитаксии пленок арсенида галлия [106], сульфида свинца [60, 107, 108], теллурида свинца [109], селенида цинка [110], нитрида галлия [111] и некоторых других материалов. Буферные слои ПК могут быть однослойными или многослойными, состоящими из нескольких слоев с различной пористостью и толщиной. Хорошо себя показала двухслойная буферная структура, состоящая из тонкого верхнего слоя ПК с низкой пористостью (менее 30 %) и более толстого

нижнего слоя ПК с высокой пористостью (более 55 %). Верхний низкопористый слой обеспечивает высокое структурное совершенство эпитаксиального слоя, а нижний высокопористый слой позволяет снизить механические напряжения в эпитаксиальных структурах, вызванные различием параметров решеток и термомеханических свойств эпитаксиальной пленки и подложки кремния. При высокой пористости второго толстого буферного слоя ПК возможно отделение эпитаксиального слоя от подложки кремния с его переносом на другую подложку после термокомпрессионного или анодного соединения. На этом принципе разработаны так называемые технологии переноса слоев (layer transfer), позволяющие получать полупроводниковые структуры, которые сложно или невозможно изготовить с использованием традиционных методов эпитаксии.

Отличительной особенностью большинства выполненных исследований по ПК является использование для электрохимического анодирования кремния электролитов, содержащих водно-спиртовые растворы фтористо-водородной кислоты. Такой состав электролитов для получения ПК был предложен в работе [112] и получил очень широкое применение. Введение спирта в состав электролита позволяет обеспечить лучшую смачиваемость поверхности кремния и устранить влияние пузырьков водорода на однородность слоя ПК. Несмотря на целый ряд достоинств технологического плана (хорошая смачиваемость поверхности кремния), эти электролиты имеют, по-видимому, серьезный недостаток: попадание в пористый кремний в ходе анодирования примесей углерода из спирта. Для эпитаксиальных процессов загрязнение ПК углеродом крайне нежелательно, поскольку соединения углерода могут попадать из буферного слоя ПК в растущую эпитаксиальную пленку и оказывать существенное влияние на ее дефектность. Даже при эпитаксии пленок карбида кремния, содержащих углерод в качестве структурообразующих атомов, неконтролируемое содержание углерода в ПК с большой эффективной поверхностью крайне нежелательно. В связи с этим для выполнения настоящей работы использовали электролиты, содержащие особо чистые фтористоводородную кислоту марки ОСЧ и деионизованную воду марки А,

применяемые в микроэлектронном производстве. Для устранения влияния пузырьков водорода осуществляли перемешивание электролита механической мешалкой. Стоит отметить, что при таком подходе принципиально важным является контроль однородности формируемых слоев ПК (разброс значений толщины слоя ПК по диаметру пластин).

Основными макроскопическими параметрами ПК являются толщина и объемная плотность, характеризующая пористость материала. К этим параметрам при использовании ПК как буферного слоя предъявляют достаточно жесткие требования по их воспроизводимости от пластины к пластине при анодировании партии пластин в одинаковых режимах. Дополнительно необходимо контролировать однородность толщины в пределах площади анодируемых подложек кремния.

Перед анодированием пластины кремния подвергали химической обработке в кипящем перекисно-аммиачном растворе с последующей промывкой в проточной деионизованной воде и сушкой на центрифуге. Электрохимическое анодирование пластин проводили в электрохимической ячейке в системе  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ .

Диаметр зоны анодирования составлял 70 мм. Пластина кремния была расположена в ячейке на керамическом столике (анод), покрытом медной сеткой. Катод изготавливали в форме спирали из свинцовой проволоки.

Для формирования ПК обычно используют гальваностатический режим анодирования, при котором анодный ток через образец поддерживают постоянным во времени. Это означает, что постоянной во время анодирования является плотность анодного тока, которая определяется как величина тока на  $1 \text{ см}^2$  площади анодируемой поверхности кремния.

Толщину слоев ПК измеряли по РЭМ изображениям скола экспериментальных образцов. Объемную плотность ПК рассчитывали на основании измерений уменьшения массы пластин после анодирования и знания толщины слоя ПК.

На рисунке 2.14 представлены зависимости толщины слоев ПК от времени анодирования  $t$  для различных плотностей анодного тока  $j$  (от 1 до 70 мА/см<sup>2</sup>). Образцы ПК были изготовлены при плотности анодного тока 1, 3, 5, 10, 20, 50 и 70 мА/см<sup>2</sup>. Для каждой плотности анодного тока было изготовлено по 6 образцов с различным временем анодирования. Каждая экспериментальная точка на рисунке 2.14 представляет среднее значение толщины слоя ПК, определенное по результатам измерений в 8 точках по диаметру пластины.

Как видно из рисунка 2.14, зависимость толщины слоев ПК от времени анодирования строго линейна. Наклон прямой линии характеризует скорость роста ПК. Линейность зависимости толщины слоя ПК от времени анодирования означает, что при постоянной плотности анодного тока (гальваностатический режим анодирования) скорость роста ПК в рамках проведенного эксперимента не изменялась. Таким образом, при постоянной плотности тока за одинаковые промежутки времени происходит одинаковое приращение толщины пористого слоя. Следовательно, можно ожидать, что за одинаковые промежутки времени происходит растворение одного и того же количества кремния, а это означает, что количество пор и их размеры должны оставаться неизменными в ходе пористого анодирования при постоянной плотности анодного тока. Это очень важный с практической точки зрения результат, позволяющий задавать требуемую толщину слоя ПК путем выбора требуемого времени анодирования.

Из рисунка 2.15 видно, что толщина слоя ПК возрастает с увеличением плотности анодного тока, и эта зависимость не является линейной. Прирост скорости роста ПК замедляется с увеличением плотности анодного тока. Данные, приведенные на рисунке 2.15, по зависимости скорости роста ПК от плотности анодного тока также имеют важное практическое значение для оптимизации процесса изготовления ПК с заданной толщиной.

Одним из важных параметров ПК является объемная плотность и связанная с ней пористость ПК. На рисунке 2.16 представлена зависимость объемной плотности ПК от плотности анодного тока  $j$ . Как видно из рисунка 2.16, при

увеличении  $j$  от 1 до 10  $\text{мА/см}^2$  объемная плотность слоя ПК возрастает от 1,8 до 2,1  $\text{г/см}^3$ , что соответствует уменьшению пористости от 22,4 до 9,5 %.

В диапазоне  $j=5-20$   $\text{мА/см}^2$  объемная плотность ПК имеет максимальное значение 2,0-2,1  $\text{г/см}^3$  (пористость 14-9,5 %) и слабо зависит от плотности анодного тока. При увеличении плотности анодного тока от 20 до 90  $\text{мА/см}^2$  наблюдается уменьшение объемной плотности ПК. При  $j=90$   $\text{мА/см}^2$  объемная плотность ПК составляет 0,5  $\text{г/см}^3$ , что соответствует пористости 78,4 %. Это означает, что в полученном слое ПК «остов» монокристалла занимает объем ~21,6 %, а 78,4 % кремния удалено при электрохимическом растворении. Слои ПК с объемной плотностью менее 0,4  $\text{г/см}^3$  (пористость выше 83 %) растрескивались при сушке на воздухе и отслаивались от подложки кремния. Механическая прочность таких высокопористых слоев ПК была низкой, что делало сложным исследование их характеристик.

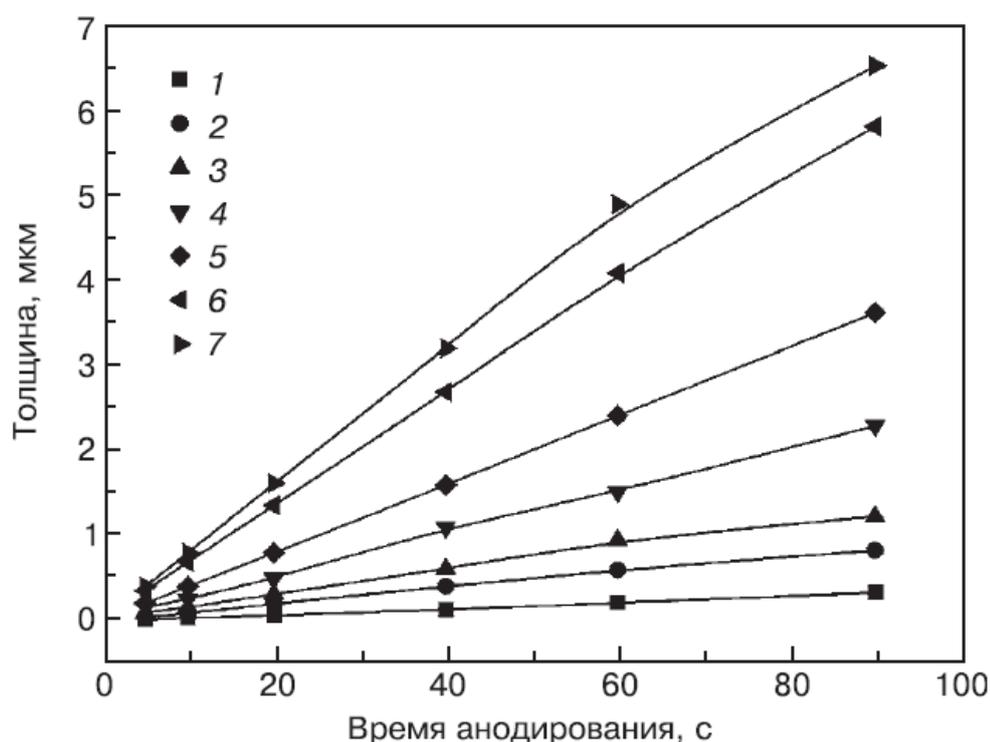


Рисунок 2.14 – Зависимости толщины слоев ПК от времени анодирования при различных плотностях анодного тока  $j$ ,  $\text{мА/см}^2$ : 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20; 6 – 50; 7 – 70

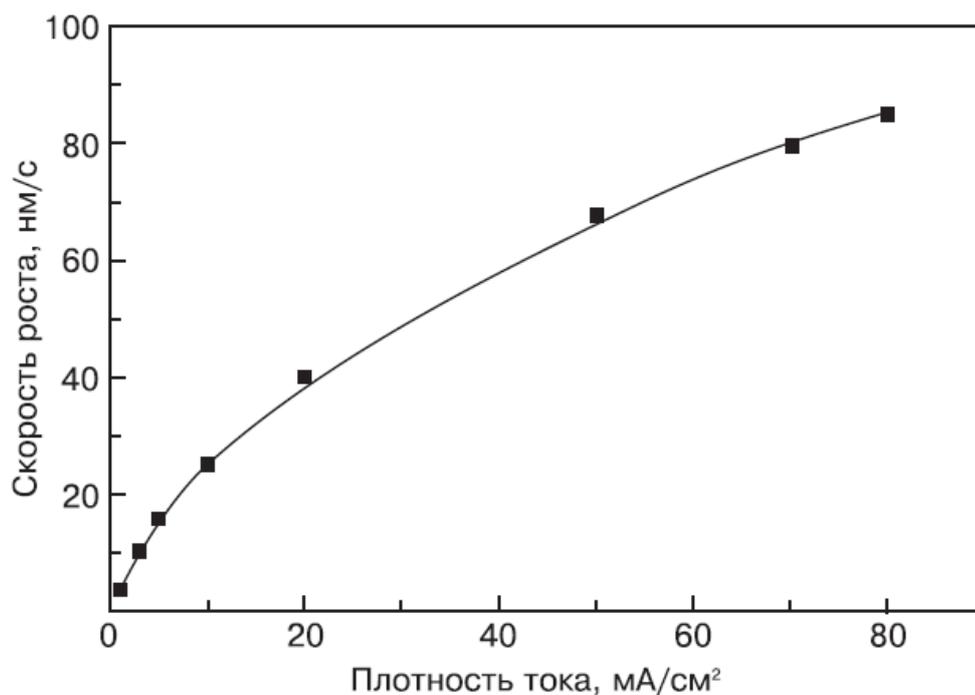


Рисунок 2.15 – Зависимость толщины ПК от плотности анодного тока

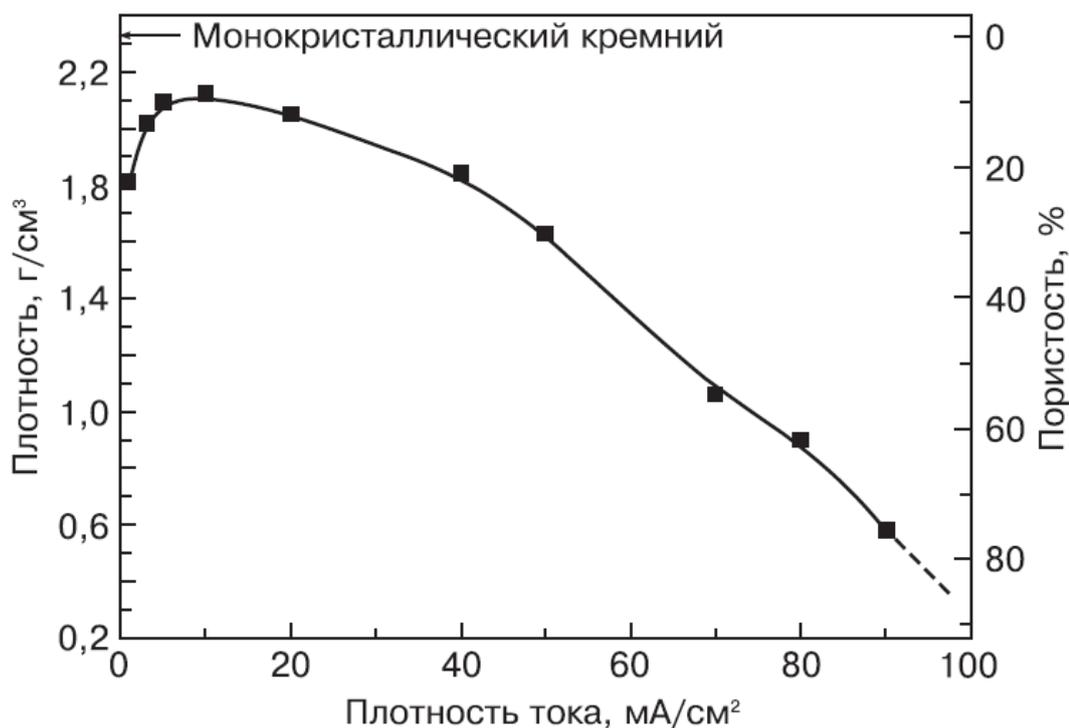


Рисунок 2.16 – Зависимость объемной плотности ПК от плотности анодного тока

В области низких плотностей анодных токов (менее  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ), объемная плотность ПК резко падает при уменьшении  $j$  до значений менее  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Область плотностей анодных токов менее  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  характеризуется низкой

воспроизводимостью результатов. К настоящему времени установлено, что при низких плотностях токов анодирования существенную роль в образовании ПК играют, наряду с электрохимическим растворением, процессы химического растворения остова пористого материала. С практической точки зрения выбирать режимы анодирования в области малых плотностей анодных токов для получения слоев ПК с требуемыми и воспроизводимыми параметрами нецелесообразно.

Анализируя полученные данные можно заключить, что слои ПК толщиной от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров и пористостью 10 - 75% можно получать на сильнолегированных монокристаллах кремния электронного типа проводимости при использовании 12%-ного водного раствора фтористо-водородной кислоты. В этом электролите для изменения пористости ПК в диапазоне от 10 до 75 % достаточно изменить плотность анодного тока от 10 до 90 мА/см<sup>2</sup>.

Для изучения структуры полученных образцов ПК использовали сканирующий электронный микроскоп LYRA 3. Исследования проводили для поверхности и сколов образцов ПК, полученных в различных режимах анодирования. На рисунке 2.17, а в качестве примера приведена микрофотография поверхности слоя ПК, полученного в результате анодирования в течение 10 с при плотности анодного тока 80 мА/см<sup>2</sup>.

На микрофотографии видны входные отверстия каналов пор на поверхности ПК. Отверстия каналов пор имеют ограниченную форму. Характерен разброс диаметров каналов пор. На рисунке 2.17, б представлена микрофотография скола этого же образца. Толщина слоя ПК составляет 855 нм. Каналы пор имеют форму цилиндров и направлены перпендикулярно к поверхности пластины кремния. На поверхности слоя ПК диаметр каналов пор меньше, чем в глубине пор.

Анализ микрофотографии, представленной на рисунке 2.17, а, с помощью программы статистического графического анализа растровых изображений позволил определить площадь каждой поры, рассчитать эквивалентный диаметр каждой поры и распределение пор по эквивалентным диаметрам, а также определить количество пор на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца. Эквивалентные

диаметры определяли из значений площади входных отверстий каналов пор при допущении, что отверстия каналов пор на поверхности имеют форму круга. Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам для образца ПК, полученного в результате анодирования в течение 10 с при плотности анодного тока  $80 \text{ мА/см}^2$ , приведена на рисунке 2.18.

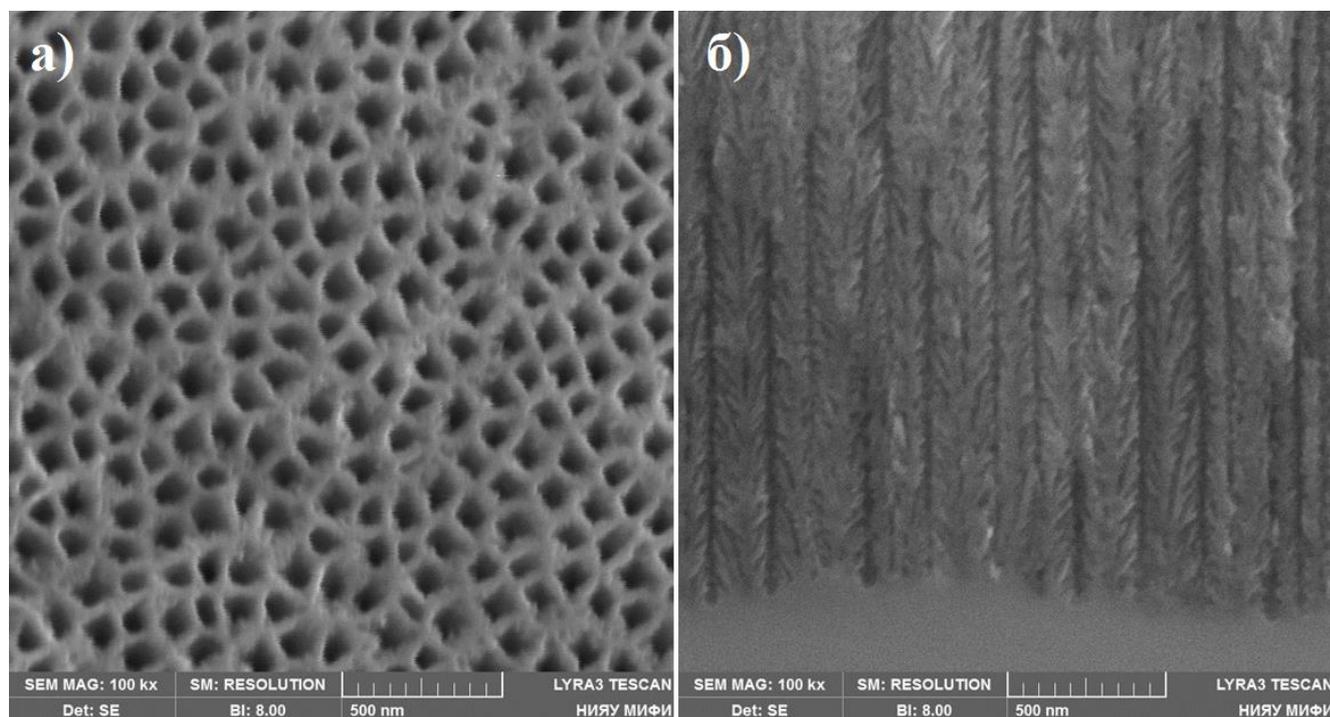


Рисунок 2.17 – (а) Микрофотография поверхности слоя ПК, полученного при плотности анодного тока  $80 \text{ мА/см}^2$ ; (б) Микрофотография скола слоя ПК, полученного при плотности анодного тока  $80 \text{ мА/см}^2$

Как видно из гистограммы, распределение пор по эквивалентным диаметрам имеет колоколообразную форму. Если ввести для этого распределения такой параметр, как средний эквивалентный диаметр пор, то для гистограммы на рисунке 2.18 эта величина может быть оценена как  $30 \text{ нм}$ . Количество пор на единицу площади поверхности анализируемого образца составило  $5,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . По такой методике анализа изучали результаты сканирующей электронной микроскопии образцов ПК, полученных при различных режимах анодирования. На рисунке 2.19 приведены зависимости средних эквивалентных диаметров

каналов пор и количества пор (плотности пор) на поверхности образцов ПК от плотности анодного тока.

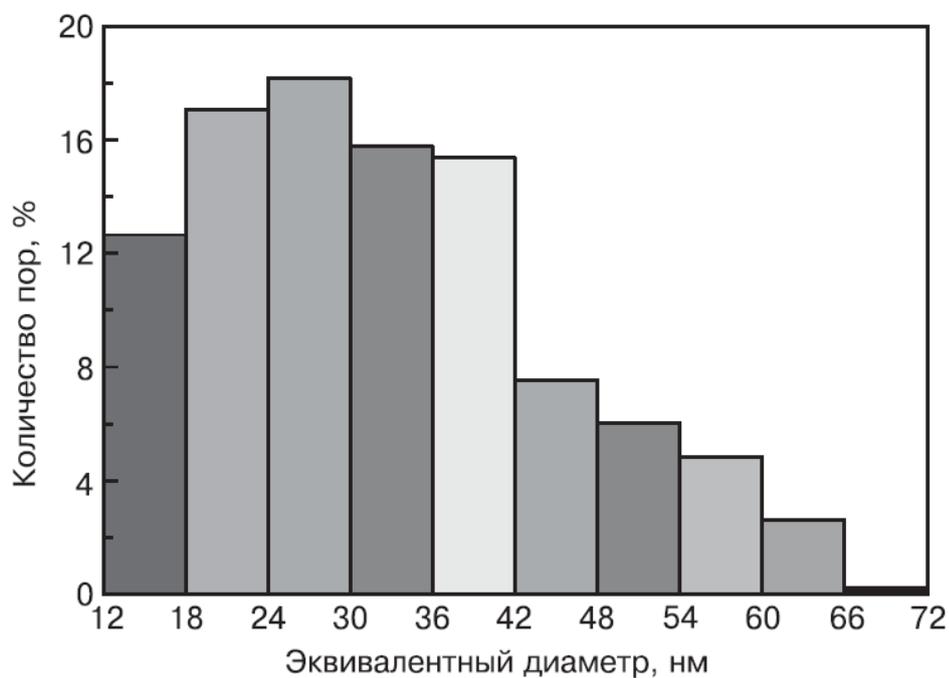


Рисунок 2.18 - Гистограмма распределения пор по эквивалентным диаметрам

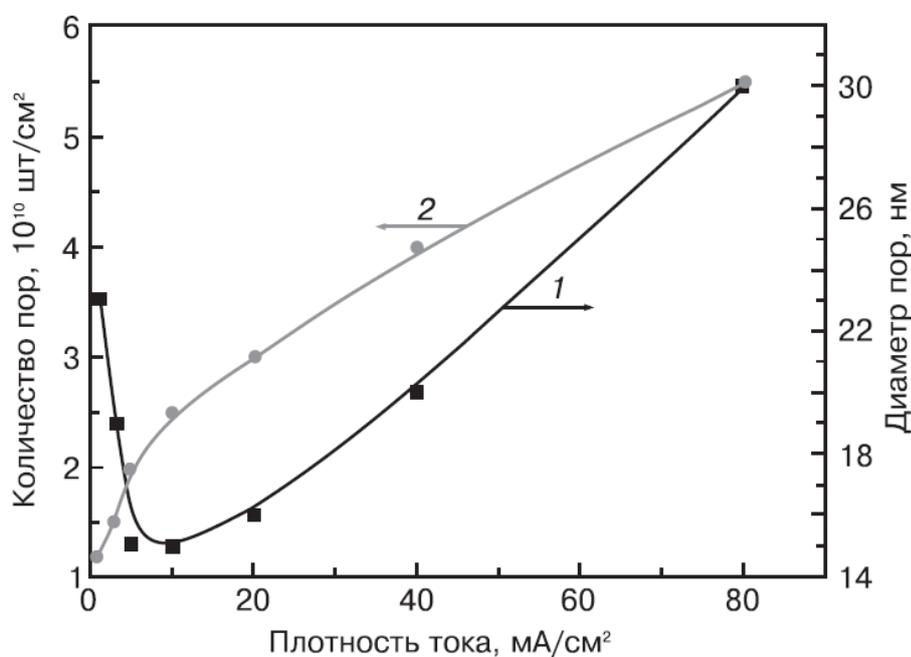


Рисунок 2.19 - Зависимости среднего эквивалентного диаметра (1) и плотности (2) пор на поверхности слоя ПК от плотности анодного тока

Из рисунка 2.19 видно, что при низких плотностях анодного тока средний эквивалентный диаметр пор уменьшается с увеличением  $j$  от 1 до 10 мА/см<sup>2</sup> и при  $j = 10$  мА/см<sup>2</sup> поры имеют минимальный диаметр 15 нм. При увеличении плотности анодного тока от 10 до 80 мА/см<sup>2</sup> диаметр пор увеличивается от 15 до 30 нм. Зависимость плотности пор на поверхности ПК имеет другой характер (см. рисунок 2.19). При увеличении плотности тока от 1 до 10 мА/см<sup>2</sup> количество пор увеличивается от  $1 \cdot 10^{10}$  до  $2,5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup> и затем в диапазоне плотностей токов от 10 до 80 мА/см<sup>2</sup> количество пор постепенно возрастает до  $5,5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

## Выводы по главе 2

1. Исследовано влияние температуры подложки и процессного давления на закономерности роста тонких пленок карбида кремния на кремнии. Определены области значений параметров, наиболее оптимальные, с точки зрения кристаллического совершенства, синтезируемых пленок карбида кремния.

2. Исследовано влияние соотношения атомов [Si]/[C] в газовой фазе на качество кристаллической структуры и морфологию поверхности образцов 3C-SiC/Si выращенных методом химического осаждения из газовой фазы. Данными рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии, выявлена эволюция структурного качества и морфологии поверхности образцов 3C-SiC/Si.

3. Существенного влияния процессного давления и соотношения атомов [Si]/[C] на скорость роста пленок не обнаружено. Результаты проведенных исследований позволяют определить область оптимальных значений соотношения [Si]/[C] около точки 0,5 для синтеза пленок 3C-SiC.

4. Получены образцы мезопористого кремния с использованием различных режимов гальваностатического анодирования и водного раствора плавиковой кислоты в качестве электролита. На основе результатов структурных и гравиметрических исследований построены зависимости, отражающие кинетику формирования слоев мезопористого кремния, а также определена их объемная плотность в зависимости от режимов анодирования. Показано, что используя эти

данные, можно задавать режимы формирования одного или нескольких слоев мезопористого кремния с требуемыми параметрами. Проведена статистическая обработка растровых снимков поверхности мезопористого кремния, результаты которой позволяют утверждать, что водный раствор без добавления спирта пригоден для формирования относительно однородных на макроскопическом уровне слоев мезопористого кремния.

### **Глава 3. Моделирование процессов карбидизации пористого кремния**

Возможность релаксации упругих напряжений, вызванных несоответствием параметров кристаллических решеток (~19,72%) и температурных коэффициентов расширения (~8%), позволяет рассматривать пористый кремний, как чрезвычайно привлекательный материал для формирования буферного слоя при гетероэпитаксии SiC на Si [56]. В этой связи исследование карбидизации пористого кремния, как начальной стадии процесса выращивания 3C-SiC из газовой фазы, является актуальной научно-технической задачей. Как указано в главе I, большинство работ, посвященных карбидизации пористого кремния, как правило, связаны с компьютерным моделированием [73-75]. Вместе с тем, практически не приводилось описание карбидизации как детерминированного диффузионного процесса. Поэтому основной целью данного этапа работы было математическое описание процесса карбидизации с учетом собственных экспериментальных и литературных данных.

#### **3.1 Процесс карбидизации подложек кремния**

Процесс карбидизации заключается в обработке поверхности кремниевой подложки углеродсодержащими газообразными компонентами при температуре от 700°C и более, с целью создания буферного слоя SiC. Во время процесса в транспортный газ ( $H_2$  или Ar), который осуществляет доставку активных элементов в реактор и в то же время отвод продуктов реакции из зоны осаждения, добавляется предельный углеводород ( $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $CH_4$ , и тд.). Температура карбидизации подбирается в соответствии с температурой разложения углеродсодержащих газов. Например, для пропана, минимальная температура карбидизации составляет 1100°C [45, 113, 114, 115].

По аналогии с процессом химического осаждения, карбидизация включает в себя следующие этапы:

1. Доставка углеродсодержащего реагента в реактор;

2. Термическое разложение исходного реагента на составляющие;
3. Адсорбция на поверхности подложки атомов углерода;
4. Тепловая диффузия атомов кремния из подложки на поверхность и атомов углерода вглубь кремния;
5. Взаимодействие атомов кремния и углерода с образованием тонкого слоя SiC;
6. Десорбция атомов углерода, не вступивших в реакцию;
7. Отвод продуктов реакции.

В упрощенном виде процесс описывают два уравнения [116]:  
 $C_nH_{(2n+2)}=nC+(n+1)H_2$  и  $nC+nSi=nSiC$ .

### 3.2 Получение и исследование экспериментальных образцов

#### *Исследование экспериментальных образцов пористого кремния*

В ходе выполнения работы слои пористого кремния толщиной 2 мкм получали электрохимическим травлением пластин Si (100) диаметром 76 мм в системе  $NF:H_2O:CH_3CH(OH)CH_3$  (соотношение 1:3:1). Пластины кремния располагались в электрохимической ячейке на керамическом столике (анод), покрытом медной сеткой. Катод представляет собой свинцовую проволоку в форме спирали. Для формирования ПК использовался гальваностатический режим анодирования, при котором плотность анодного тока через образец поддерживают постоянной во времени. Структура полученных пористых слоев и кинетика их формирования описаны в пункте 2.4.

С помощью растрового электронного микроскопа были получены изображения планарной и торцевой поверхностей образца. На рисунке 2.17 представлены РЭМ изображения планарной и торцевой поверхностей пористого кремния.

Для исследования поверхности пористых образцов использовалась программа ImageJ [117]. Проведен анализ на компьютере РЭМ изображений

планарной поверхности образцов. При работе на программе ImageJ выполнен следующий алгоритм действий:

- определение масштаба РЭМ изображения в пикселях. Выделение на изображении исследуемого участка поверхности определенного размера (в пикселях);
- сегментирование области пор и заднего фона изображения подбором яркости. По мере необходимости устранение шумов на изображении;
- запуск автоматического вычисления количества пор на выделенном фрагменте изображения, отношения суммарной площади областей соответствующих порам на поверхности, среднего размера пор, перевод размерности вычисленных линейных параметров в нанометры.

С помощью программы ImageJ был повышен контраст изображения планарной поверхности образца. На рисунке 3.1 представлены результаты обработки изображения.

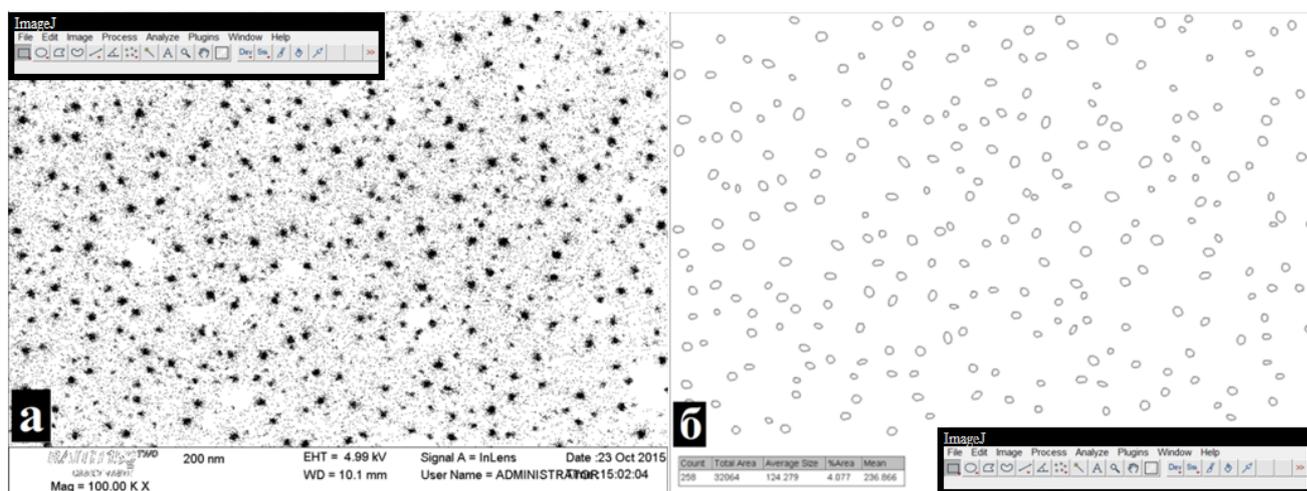


Рисунок 3.1 - (а) Контрастное изображение планарной поверхности полученного образца пористого кремния; (б) Изображение планарной поверхности пористого кремния после обработки

Контраст повышен до степени сведения изображения к черным областям на белом фоне. Программа произвела поиск замкнутых областей, соответствующих порам.

Программа вычислила общую площадь замкнутых областей в пикселях, а также среднюю площадь одного контура, соответствующую площади поперечного сечения одной поры, откуда был найден средний диаметр поры (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1

Параметры поверхности образца пористого кремния

Площадь изображения $S$ , нм <sup>2</sup>	781221
Площадь не пористой поверхности $S_{\text{пов}}$ , нм <sup>2</sup>	745405
Суммарная площадь сечения пор $S_{\text{пор}}$ , нм <sup>2</sup>	35816
Усредненная площадь сечения поры $S_{\text{поры}}$ , нм <sup>2</sup>	138
Средний диаметр поры $d$ , нм	13
$\Delta d$ , нм	1

В таблице 3.1 приведены такие параметры пористого слоя как среднеарифметический диаметр пор и суммарная площадь сечения, выходящих на поверхность. Вычисленные данные позволяют составить модель слоя пористого кремния.

### *Получение и исследование экспериментальных гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si*

Карбидизацию экспериментальных образцов проводили в CVD реакторе душевого типа с холодными стенками в системе «Н<sub>2</sub> – С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>». Диаграмма процесса формирования приведена на рисунке 3.2. Процесс осуществляли в две стадии. На первом этапе происходил нагрев подложки в потоке Н<sub>2</sub>. Скорость подъема температуры составляла 30°С/мин. Краткий период (5 минут) поддержания значения температуры 900°С необходим для стабилизации температуры подложки. На втором этапе в поток Н<sub>2</sub> (1000 sccm) добавлялся этилен (15 sccm). Карбидизация проводилась при температуре подложки 1100°С и процессном давлении 5 торр. Время карбидизации варьировалось в диапазоне 3 – 15 минут.

С целью удаления пленки оксида, перед осаждением подложки монокристаллического кремния подвергались химическому травлению в плавиковой кислоте в течение 2 минут. После травления подложки промывались в деионизованной воде с последующей сушкой в потоке азота.

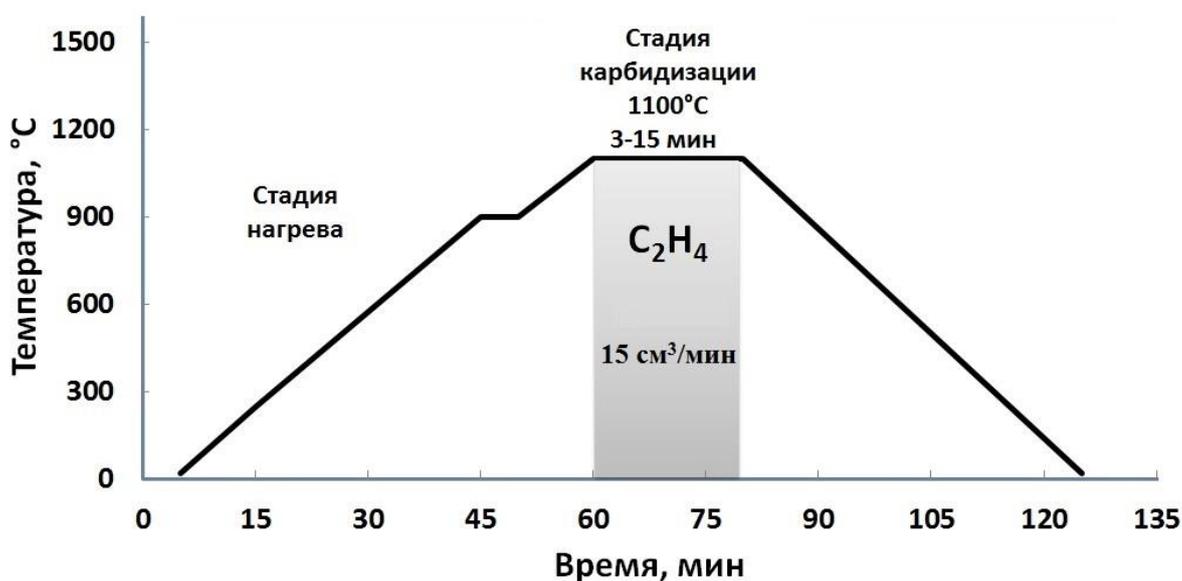


Рисунок 3.2 - Диаграмма процесса формирования структур SiC/Si и SiC/por-Si

Для исследования морфологии и состава экспериментальных образцов в работе использовался растровый электронный микроскоп высокого разрешения «LYRA 3» (Tescan) с рентгеновским микроанализатором. Толщина слоя SiC на кремнии монокристаллическом определялась путем анализа РЭМ изображений поперечного скола структуры (см. рисунок 3.3,а). Измеренные таким образом значения толщин подтверждаются данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Профиль интенсивности линии C  $K_{\alpha}$  вдоль скола (рисунок 3.3, б) дает представление о распределении углерода в объеме образца. Как видно из рисунка 3.3, б, углерод сосредоточен в тонком приповерхностном слое пластины, глубина которого практически соответствует толщине пленки, наблюдаемой на рисунке 3.3, а.

Поскольку прямое наблюдение карбидизированного слоя на пористом кремнии оказалось затруднено, для определения его толщины экспериментальные

образцы SiC/por-Si подверглись травлению в водном растворе KOH (30%) при температуре 70°C (травление кремния). После полного отделения от подложки и промывки в деионизованной воде, свободные пленки карбида кремния располагались на специальных медных сетках (рисунок 3.3, в). Толщины пленок SiC, определенные анализом РЭМ изображений, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Толщины пленок карбида кремния экспериментальных образцов.

Время карбидизации, мин	Толщина выращенной пленки структуры SiC/por-Si, ( $\pm 6$ нм)	Толщина выращенной пленки структуры SiC/Si, ( $\pm 6$ нм)
3	92	23
5	150	35
7	221	-
10	200	40
12	311	32

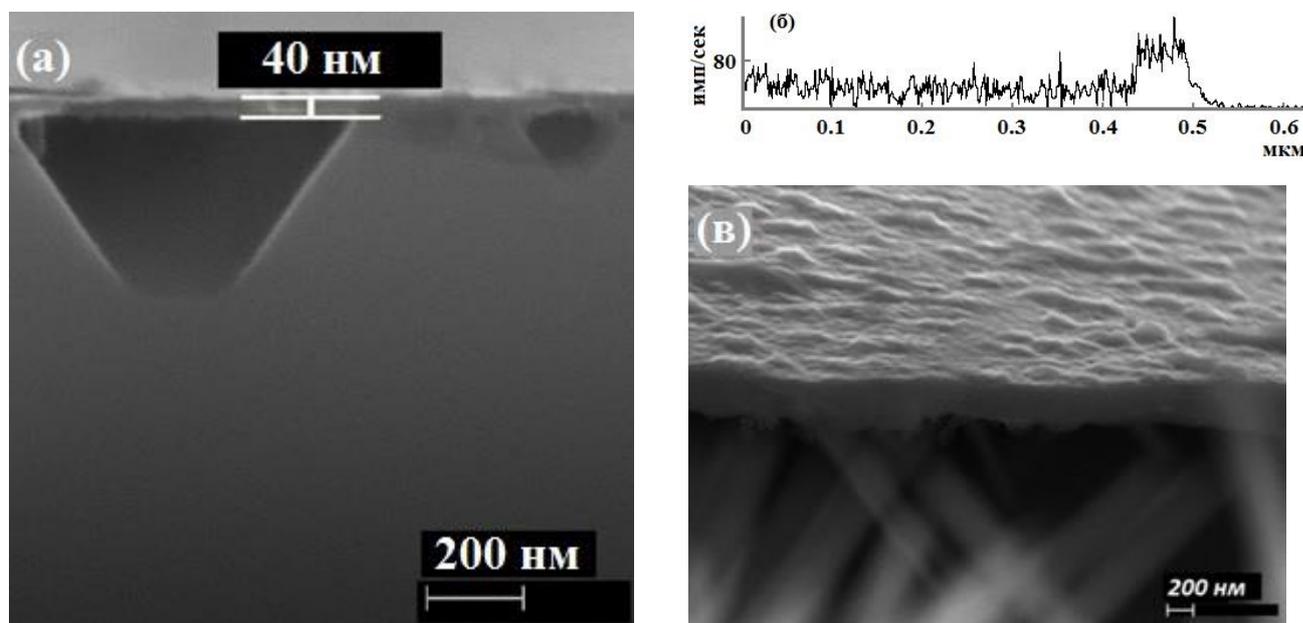


Рисунок 3.3 – (а) РЭМ изображение поперечного скола структуры SiC/Si; (б) профиль интенсивности линии C Kα вдоль представленного скола; (в) РЭМ изображение свободной пленки SiC после удаления пористой подложки

Характерной особенностью роста является эффект Киркендалла, т. е. образование пор на поверхности раздела SiC/Si размерами до 1 мкм. В дальнейшем происходит коагуляция пор в более крупные полости. Пустоты ограничены плоскостями {111}, т.к. грани этих плоскостей образуют наиболее эффективные «внутренние» стоки диффузионных потоков кремния.

Рентгенофазовый анализ экспериментальных образцов проводился на дифрактометре «Ultima IV» (Rigaku) с использованием Cu K $\alpha$  излучения ( $\lambda = 0,15406$  нм) по двухкристальной схеме. Съемка осуществлялась в геометрии  $2\theta/\omega$ , шаг съемки  $0,05^\circ$  с экспозицией 10 с в каждой точке. Типичные рентгенодифракционные спектры экспериментальных образцов, полученных на монокристаллической (кривая 1) и пористой (кривая 2) подложке, представлены на рисунке 3.4. На приведенных рентгенодифракционных спектрах индуцируются линии при  $2\theta=41,40$  град., соответствующие дифракционному отражению от плоскостей семейства (200) 3C-SiC [34, 118] и их второй порядок при  $2\theta = 89.98$  град.

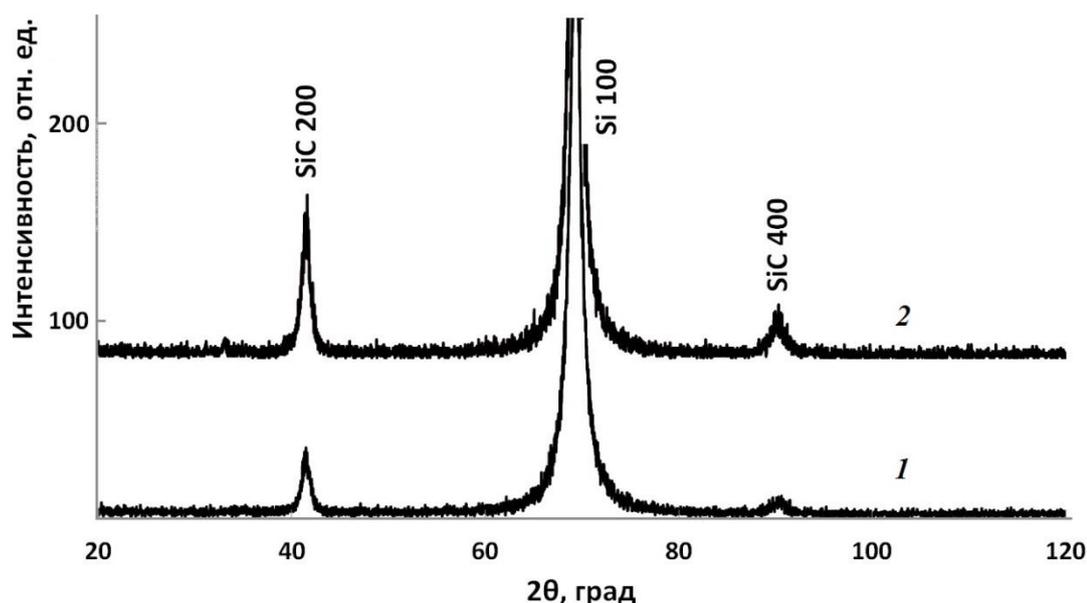


Рисунок 3.4 - Рентгенодифракционные спектры образцов, полученных на монокристаллической кремниевой подложке (линия 1) и на подложке с пористым слоем (линия 2), время карбидизации 15 минут

Кроме того, экспериментальные гетероструктуры исследованы методом рамановской спектроскопии. С помощью конфокального микроскопа inVia (Renishaw) были измерены спектры пленок в интервале рамановского сдвига от 700 до 3200  $\text{см}^{-1}$  (рисунок 4.10). Длина волны лазерного излучения 532 нм.

Согласно данным научных работ [88, 119, 120, 121, 122], в рамановских спектрах наблюдаются две линии соответствующие карбиду кремния, обусловленные поперечными оптическими (TO) и продольными оптическими (LO) модами. В зависимости от типа внутренней симметрии и напряжений растяжения-сжатия в пленке SiC, положение TO моды в спектре меняется в диапазоне 767 – 797  $\text{см}^{-1}$ , а положение LO моды от 960 до 975  $\text{см}^{-1}$  [119]. Интенсивность TO и LO мод сильно зависит от степени кристалличности материала.

На рисунке 3.5 а, б приведена эволюция спектральных линий экспериментальных структур 3C-SiC/por-Si и 3C-SiC/Si при изменении времени роста. Для всех экспериментальных образцов, наблюдается характерный пик комбинационного рассеяния, соответствующей поперечной моде оптического фонона (TO) карбида кремния (в окрестности точки 790  $\text{см}^{-1}$ ). Пик подложки Si образует суперпозицию с LO пиком карбида кремния [121-123].

Пик в области точки 1350  $\text{см}^{-1}$  (*D*-пик) характерен для связей C–C в  $sp^3$ -,  $sp^2$ -гибридизации и соответствует отдельной фазе углерода. В области точки 1590  $\text{см}^{-1}$  находится четко выраженный *G*-пик соответствующий углероду в  $sp^2$ -гибридизации [88, 124]. Наличие данных полос можно объяснить накоплением углерода в синтезируемой пленке карбида кремния. Для гетероструктуры, синтезированной за время роста 5 минут, *D*- и *G*-пики не проявляются, что очевидно связано с тем, что атомы углерода полностью расходуются на рост пленки карбида кремния.

Смещение пиков пленки карбида кремния  $\omega_{TO}$  от положения линии для монокристалла SiC объясняется наличием остаточных напряжений несоответствия [125].

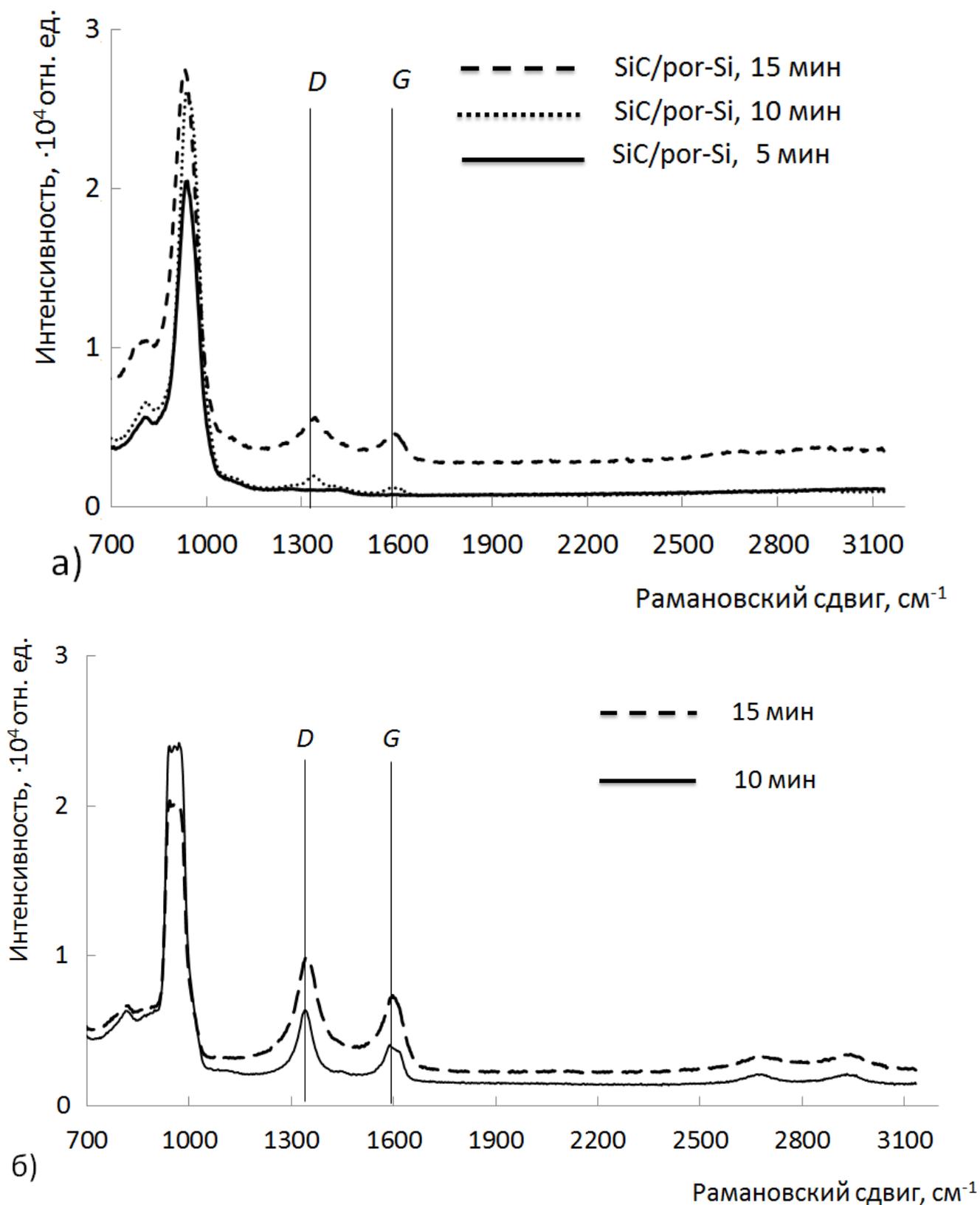


Рисунок 3.5 – Пример рамановских спектров пленок 3C-SiC: а) выращенных на подложках кремния с пористым слоем; б) на подложках монокристаллического кремния

### Модель карбидизации монокристаллического кремния

Аппроксимация экспериментальных данных по толщине пленок карбида кремния на монокристаллическом кремнии имеет вид корневой зависимости от времени карбидизации  $t$  (см. рисунок 3.6), что соответствует диффузионной модели Дила-Гроува [126-129].

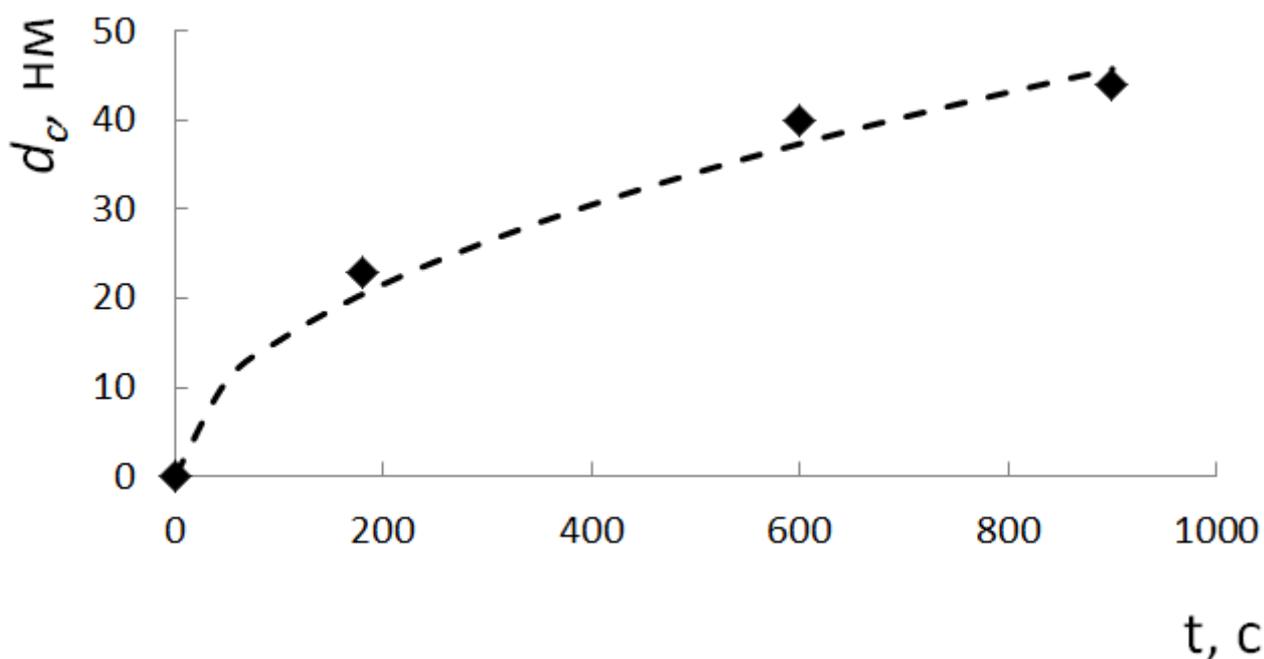


Рисунок 3.6 - Зависимость квадрата толщины  $d_c$  пленки SiC от времени карбидизации  $t_{\text{карб}}$

Авторы работ [82, 130-132] описали карбидизацию монокристаллического кремния как процесс установившегося диффузионного потока атомов углерода в растущем слое SiC. Адсорбируемые молекулы углеводорода (поток  $F_1$ ) после термического разложения формируют диффузионный поток атомов углерода  $F_2$ , распространяющийся от внешней поверхности вглубь растущего слоя 3C-SiC (см. рисунок 3.7). Диффузией атомов кремния в слое 3C-SiC можно пренебречь вследствие низкой растворимости Si в SiC. Атомы углерода, достигая внутренней границы SiC/Si, взаимодействуют с атомами кремния [130-132]. В результате рост слоя SiC происходит по внутренней границе SiC/Si.

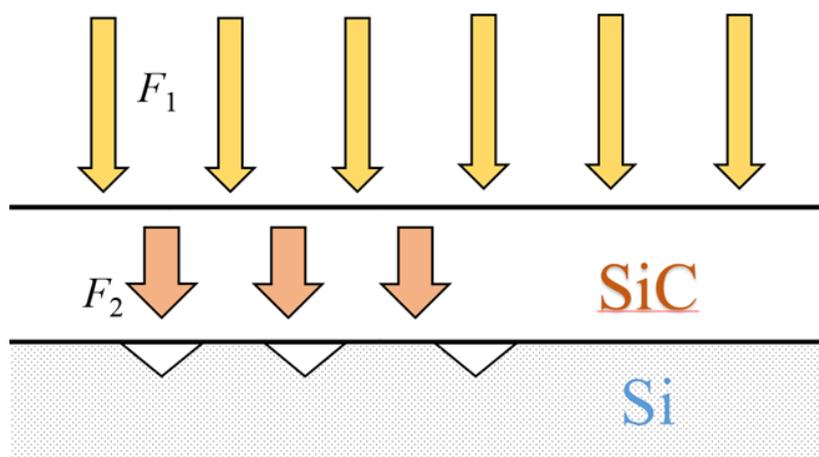


Рисунок 3.7 - Схема процесса карбидизации

При образовании на поверхности кремния сплошного монослоя карбида кремния происходит появление пор и пустот на границе роста. Генерация пустот не влияет на качество пленки SiC.

Модель Дила-Гроува определяет закон роста слоя SiC в виде:

$$d_c^2 = D_c \cdot t, \quad (3.1)$$

где  $D_c$  – коэффициент диффузии атомов углерода в карбиде кремния,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $d_c^2$  – квадрат толщины пленка карбида кремния,  $\text{м}^2$ ;  $t$  – время карбидизации, сек. Коэффициент диффузии  $D_c$  в общем случае зависит от температуры, и в первом приближении, в широком интервале температур, эта зависимость представляет собой уравнение Аррениуса:

$$D_c = D_{c0} \exp(-E_a/RT), \quad (3.2)$$

где  $D_{c0}$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_a=1,17$  эВ – энергия активации диффузии [133].

Используя соотношение (3.1) можно определить коэффициент диффузии атомов углерода в слое карбида кремния.  $D_{эксн}=(2,9\pm 0,5)\cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Рассчитанный коэффициент диффузии атомов углерода в слое кремния  $D_{теор}=2,54\cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ . Теоретическое и экспериментальное значения коэффициентов диффузии сходятся в пределах погрешности.

### 3.3 Диффузия Кнудсена

При описывании кинетики диффузионных процессов во время карбидизации пористого кремния, необходимо рассматривать пористый кремний, как сложную, неоднородную систему, в которой одновременно реализуется несколько механизмов переноса. По аналогии с другими видами переноса, т.е. течение жидкости, теплопроводность, электрический ток и т.д., диффузию в неоднородном материале можно представить в виде разветвленной на  $n$  ветвей системы каналов. Отдельные диффузионные потоки атомов углерода в ветвях цепи  $J_1, J_2, \dots$  и  $J_n$  аддитивны.

В предлагаемой формальной схеме химические свойства и морфология среды заключены в кинетических коэффициентах, т. е. основным механизмам переноса соответствуют коэффициенты диффузии, характеризующие свойства каналов, через которые идет процесс переноса.

Критерием, с помощью которого можно определить тип диффузии через поры, является число Кнудсена [134-138], определяемое как:

$$K_n = \frac{\lambda}{d}, \quad (3.3)$$

где  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега молекулы, м;  $d$  – диаметр поры, м. Среднюю длину свободного пробега можно вычислить по формуле:

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 P}, \quad (3.4)$$

где  $\sigma$  – эффективный диаметр атома;  $P$  – давление в системе, Па;  $T$  – температура роста;  $k$  – постоянная Больцмана.

При значениях  $K_n \ll 1$ , течение газа вязкое, механизм диффузии – молекулярный. Если число  $K_n \gg 1$ , преимущественную роль играет кнудсеновская

диффузия. При  $K_n \approx 1$  реализуется переходный механизм диффузии, промежуточный между кнудсеновской и молекулярной (см. рисунок 3.8).

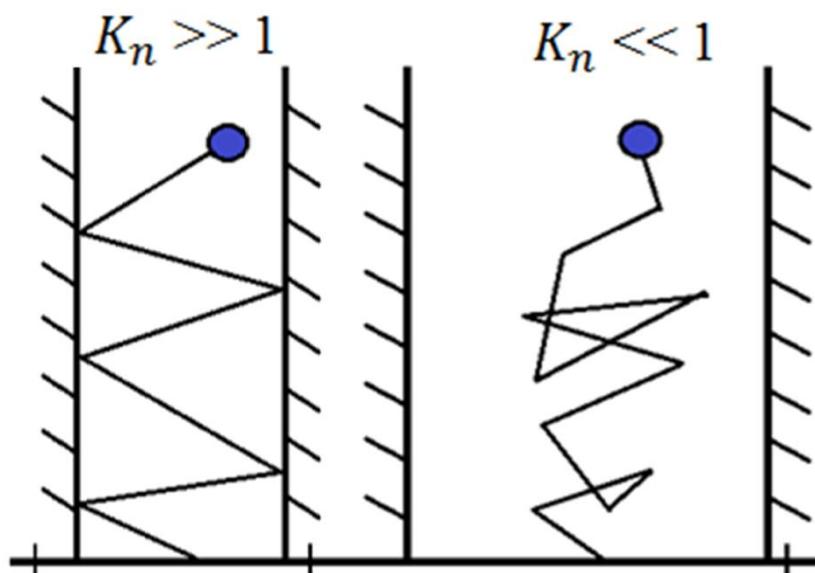


Рисунок 3.8 - Механизмы диффузии в микропорах

В случае переходной диффузии ( $K_n \approx 1$ ), когда оба механизма имеют место, общий коэффициент диффузии ( $D_{K-M}$ ), определяется выражением:

$$\frac{1}{D_{K-M}} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_M}, \quad (3.5)$$

где  $D_K$  – коэффициент диффузии Кнудсена,  $D_M$  - коэффициент молекулярной диффузии.

Область значений диаметра пор, соответствующих кнудсеновской диффузии, составляет от 2 до 50 нм, что гарантирует отсутствие межатомных столкновений при прохождении газа через отверстие, что и определяет данный механизм. Другими словами, при реализации механизма Кнудсена, частотой столкновений между атомами можно пренебречь по сравнению с частотой их столкновений с поверхностями каналов пористой системы. При этом плотность потока атомов через отверстие произвольной формы равна числу атомов, влетающих в отверстие за единицу времени, отнесенному к площади отверстия и умноженному на вероятность  $\omega$  того, что атом, попавший в отверстие, пролетит

сквозь него и не вылетит в обратном направлении. Эта вероятность зависит от геометрии отверстия и особенностей отражения атомов при взаимодействии с внутренней стенкой поры.

Поток кнудсеновской диффузии описывается уравнением типа [137]:

$$J_{\Gamma} = -D_{\text{кн}} \text{grad} C_{\Gamma}, \quad (3.6)$$

где  $J_{\Gamma}$  – плотность диффузионного потока газа, моль/(м<sup>2</sup>·с);  $D_{\text{кн}}$  – коэффициент кнудсеновской диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $C_{\Gamma}$  – концентрация молекул газа в газовой смеси в порах материала, см<sup>-3</sup>. Знак «минус» соответствует положительному значению диффузионного потока в направлении уменьшения концентрации. При кнудсеновской диффузии атомы углерода, достигая стенок пор, адсорбируются на них некоторое время, а после десорбции движутся в произвольном направлении. Время задержки на стенках пор снижает плотность диффузионного потока. В этом случае роль межатомных соударений незначительна, поэтому понятия «поток» и «диффузия» при кнудсеновской диффузии совпадают, и каждый компонент ведет себя так, как если бы в смеси присутствовал он один.

Также, при механизме кнудсеновской диффузии поток частиц имеет вид:

$$J = \omega C_{\Gamma} \bar{v}, \quad (3.7)$$

где  $\omega$  – безразмерный множитель вероятности,  $\bar{v}$  – скорость частиц. Параметр  $\bar{v}$  определяется как:

$$\bar{v} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}. \quad (3.8)$$

Для длинной цилиндрической трубки радиусом  $r$  и длиной  $L$ , при  $r \ll L$ , вероятность  $\omega$  равна:

$$\omega = \frac{2}{3} \frac{r_p}{L}. \quad (3.9)$$

Из выражений (3,6) – (3.9) следует, что коэффициент диффузии Кнудсена, учитывающий столкновения только со стенкой пор, определяется соотношением:

$$D_K = \frac{2}{3} r_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (3.10)$$

где  $r_p$  – радиус поры, м;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура роста, К;  $M$  – молярная масса вещества, кг/моль [137]. Данное значение диффузии справедливо только для случая, когда поры имеют идеально цилиндрическую геометрию [139, 140].

### 3.4 Механизм карбидизации пористого кремния

Для описания кинетики карбидизации пористого кремния, за основу взята диффузионная модель Дила-Гроува, с заменой коэффициента диффузии углерода в сплошном материале  $D_c$  на эффективный коэффициент диффузии  $D_{эфф}$ . По существу, получение аналитического выражения диффузионных процессов сводится к нахождению эффективного коэффициента диффузии углерода в пористом кремнии. Таким образом, в пористом кремнии, в процессе карбидизации, закон роста определяется выражением:

$$d_c^2 = D_{эфф} \cdot t. \quad (3.11)$$

Обычно эффективный коэффициент диффузии вычисляется из коэффициентов диффузий различных механизмов. В работах [141, 142] приводится следующий подход: дается два вида эффективного коэффициента диффузии в композиционных системах с двумя типами комбинаций слоев с определенными коэффициентами диффузии: параллельно и перпендикулярно направлению потока диффузанта (см. рисунок 3.9 а, б).

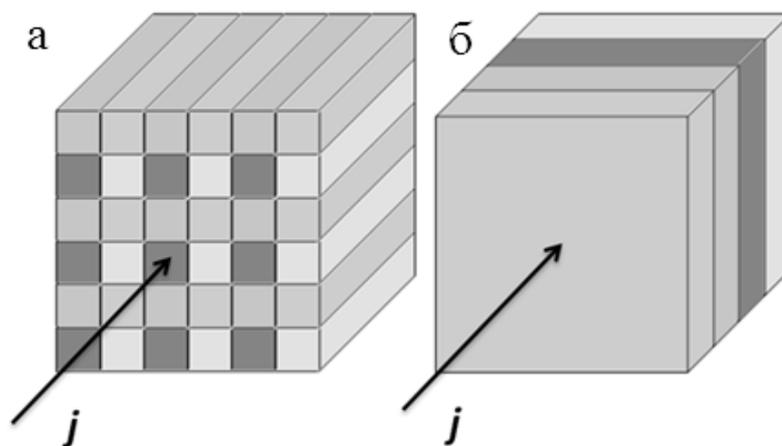


Рисунок 3.9 - Композиционные материалы из тонких слоев, расположенных параллельно (а) и последовательно (б) к потоку диффузанта

Для случая (а) уравнение имеет вид:

$$A \cdot D_{eff} = \sum A_i \cdot D_i. \quad (3.12)$$

Для случая (б):

$$\frac{l}{D_{eff}} = \sum \frac{l_i}{D_i}. \quad (3.13)$$

Здесь  $l$  - длина композиционного материала,  $l_i$  - длина  $i$ -го слоя,  $A$  площадь поперечного сечения композиционного материала, и  $A_i$  площадь поперечного сечения  $i$ -го слоя,  $D_i$  – коэффициент диффузии в  $i$ -том слое.

Слой пористого кремния представляет собой монокристаллический остов, в котором в результате электрохимической обработки образована система пор. Такие поры при использовании кремния с кристаллографической ориентацией (100) могут быть сведены к массиву каналов цилиндрической формы, ориентированных по нормали к поверхности подложки. Опираясь на выводы авторов работ [141, 142], пористый кремний, можно условно разделить на протяженные элементы объема, ориентированные параллельно к направлению потока углерода (рисунок 3.9, а) и рассчитать эффективный коэффициент диффузии.

Таким образом, диффузия углерода в пористом кремнии может идти как через поры, так и через сплошной материал. Следовательно, данную пористую систему можно считать составным материалом с двумя видами протяженных элементов объема, параллельными потоку диффундирующих атомов, т. е. условно состоит из пор и стенок пор. Используя выражение (3.12) для случая (а), эффективный коэффициент диффузии можно представить в виде:

$$D_{\text{эфф}} = aD_{\text{пор}} + (1 - a)D_{\text{ТВ}}, \quad (3.14)$$

где  $a$  – относительное значение суммарной площади сечения открытых пор на планарной поверхности образца;  $S_{\text{пор}}$  – общая площадь сечения пор,  $S$  – площадь образца (таблица 3.1),  $D_{\text{пор}}$  – коэффициент диффузии через поры,  $D_{\text{ТВ}}$  – коэффициент диффузии через сплошной материал (стенки пор).

Безразмерный параметр  $a$ , характеризуется как отношение:

$$a = \frac{S_{\text{пор}}}{S}, \quad (3.15)$$

где  $S_{\text{пор}}$  – суммарная площадь сечений пор на поверхности,  $S$  – общая площадь поверхности образца.

Анализ литературных [133] и экспериментальных данных (рисунок 3.10) приводит к линейной зависимости параметра  $a$  от времени карбидизации:

$$a = a_0 - \alpha t, \quad (3.16)$$

где  $\alpha$  – параметр, характеризующий скорость перекрытия пор,  $\text{сек}^{-1}$ ,  $t$  – время карбидизации, сек.

Значения параметра  $a$  получены с помощью программы обработки и анализа РЭМ изображений ImageJ.

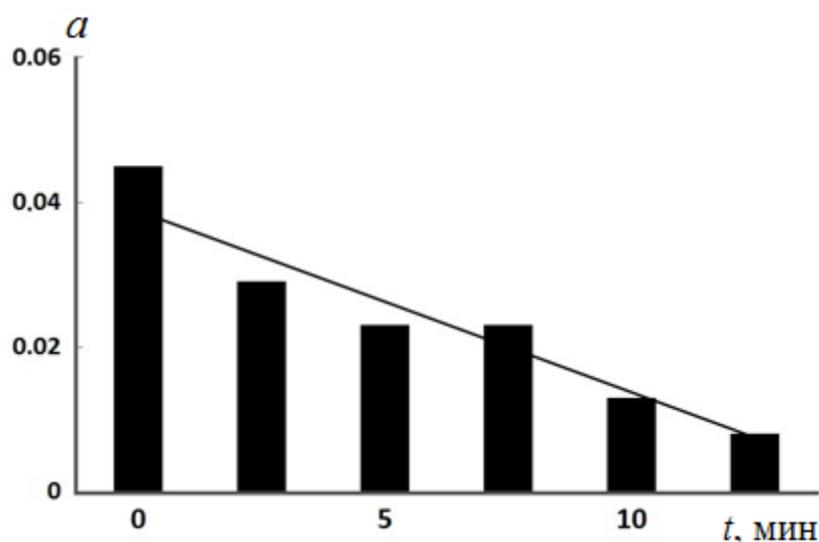


Рисунок 3.10 - Экспериментальные данные по зависимости доли площади открытых пор  $a$  от времени карбидизации и их аппроксимация

Критерием, определяющим механизм диффузии через поры, является число Кнудсена. Для пористого слоя, со средним диаметром пор 13 нм (см. таблицу 3.1),  $K_n = 2,15 \cdot 10^5$ , что указывает на механизм диффузии Кнудсена и определяет коэффициент диффузии выражением (3.10).

Необходимо учесть, что в пористом кремнии перенос частиц осложнен рядом факторов – извилистостью пор, их пересечением и разветвлением, переменным сечением. Поэтому необходимо ввести эмпирический коэффициент проницаемости  $\Pi$ , связывающий коэффициенты диффузии в порах  $D_{пор}$  и коэффициент кнудсеновской диффузии  $D_k$ :

$$D_{пор} = \Pi \cdot D_{кн}. \quad (3.17)$$

Кроме того, в процессе карбидизации на пористую систему одновременно воздействуют такие факторы как коагуляция и зарастание пор. Из литературных данных известно, что в процессе карбидизации происходит зарастание пор [133], т.е. в порах образуются выступы, постепенно перекрывающие поры, т. е. вклад коэффициента  $D_{пор}$  в общий процесс диффузии в режиме постепенного перекрытия пор будет уменьшаться.

Экспериментальная зависимость среднеарифметического радиуса пор от времени (см. рисунок 3.11) может быть аппроксимирована выражением вида:

$$\bar{r}_n(t) = -\omega t^2 + vt + r_0, \quad (3.18)$$

где  $\omega = 0,00027255 \text{ нм/с}^2$  и  $v = 0,28 \text{ нм/с}$ , – коэффициенты, характеризующие изменение среднеарифметического радиуса пор. Параметр  $r_0 = 6.5 \text{ нм}$  есть среднеарифметический радиус пор до начала процесса. Учитывая зависимость (3.18) выражение для коэффициента кнудсеновской диффузии принимает вид:

$$D_{\text{кн}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} r_p = V \cdot \bar{r}_n(t). \quad (3.19)$$

Физический смысл параметр  $V \text{ нм/с}$  – средняя скорость атомов углерода в порах цилиндрической формы.

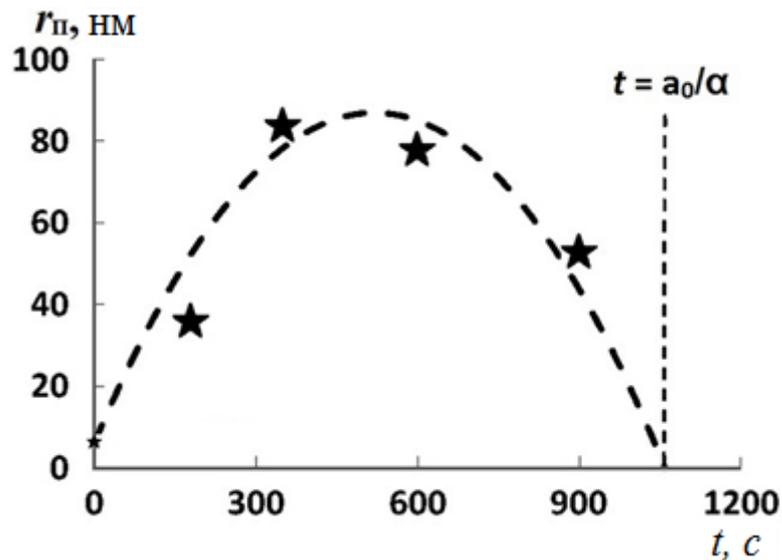


Рисунок 3.11 - Экспериментальные данные по зависимости среднеарифметического радиуса пор  $\bar{r}_n$  от времени карбидизации и их аппроксимация. Значения  $\bar{r}_n$  получены с помощью программы обработки и анализа РЭМ изображений планарной поверхности [117]

Учитывая выражения (3.16 – 3.19) эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{\text{эфф}} = D_{\text{эфф}0} + [a_0 Rv - \alpha(Rr_0 - D_c)]t - R(a_0\omega + \alpha v)t^2 + \alpha R\omega t^3, \quad (3.20)$$

где  $R = PV$  – средняя скорость атомов углерода в порах сложной морфологии;  $D_{\text{эфф}0} = a_0 Rr_0 + (1 - a_0)D_c$  – эффективный коэффициент диффузии атомов углерода в момент времени  $t = 0$  при отсутствии эффектов перекрытия и коагуляции пор.

Интегрирование уравнения (3.20) по времени дает выражение для квадрата диффузионной длины атомов углерода (толщины карбидизированного слоя). Графический вид зависимостей  $D_{\text{эфф}}(t)$  и  $d_c^2(t)$  представлен на рисунке 3.12. Экспериментальные точки для  $d_c^2(t)$  отмечены звездами с черной заливкой. Увеличение коэффициента диффузии на первой стадии процесса карбидизации очевидно, связано с преобладанием процесса коагуляции пор (увеличение среднего радиуса пор усиливает вклад кнудсеновской диффузии в общий процесс массопереноса). При переходе через точку максимума начинает преобладать фактор зарастания пор формирующимся слоем карбида кремния. Областью определения функции  $D_{\text{эфф}}(t)$  является интервал времени  $t = 0 - a_0/\alpha$ . При выходе из указанного интервала начинает действовать модель Дила-Гроува [128].

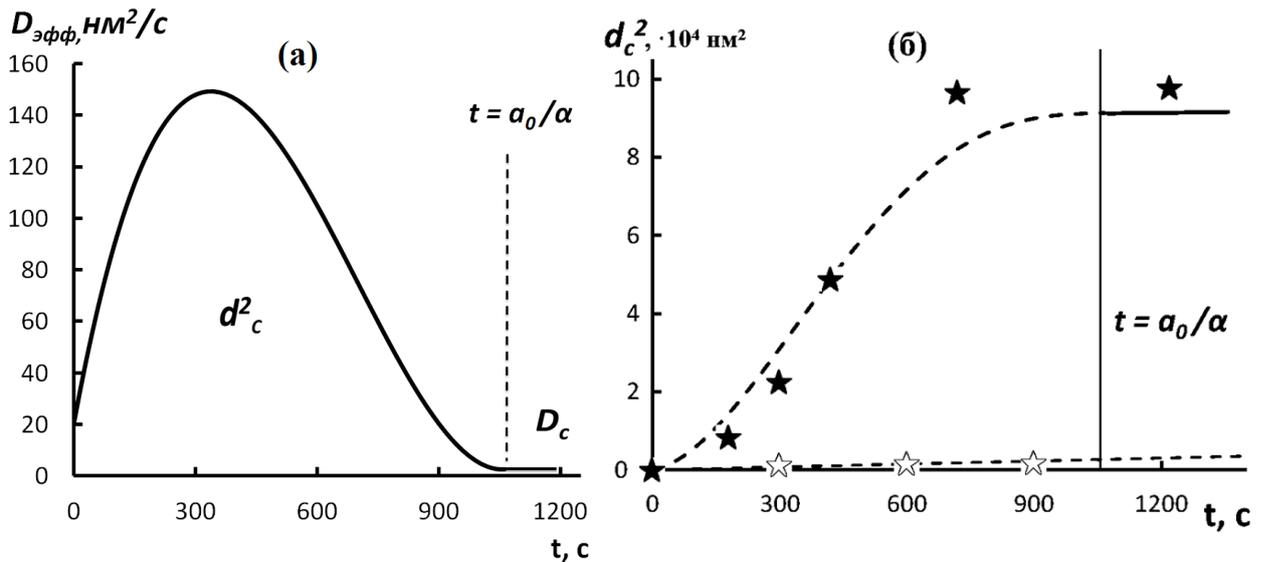


Рисунок 3.12 - Вид зависимостей  $D_{\text{эфф}}(t)$  и  $d_c^2(t)$  с учетом процессов коагуляции пор

Как видно из рисунка 3.12, б зависимость  $d_C^2$  выходит на насыщение вблизи точки  $a_0/\alpha$ . Для получения теоретической зависимости  $d_C^2$  от времени  $t$ , введена функция  $f(\Pi)$ , представляющей собой сумму расхождений экспериментальных и теоретических значений. Выбранное значение коэффициента проницаемости  $\Pi$  и теоретическая зависимость соответствуют положению точки минимума функции  $f(\Pi)$ .

### Выводы по главе 3

1. Установлено, что карбидизация монокристаллического кремния протекает по механизму, описываемому моделью Дила-Гроува (определяется диффузионными процессами). На основе экспериментальных данных, проведена оценка коэффициента диффузии атомов углерода в слое 3C-SiC при температуре 1100°C ( $D_{\text{экс}} = (2,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

2. Предложено физико-математическое описание, объясняющее кинетику карбидизации мезопористого кремния, в которой учитываются процессы кнудсеновской диффузии, а также коагуляция пор при высоких значениях температуры и их перекрытие в результате роста слоя 3C-SiC. Получено аналитическое выражение для эффективного коэффициента диффузии углерода в системе 3C-SiC/por-Si.

## Глава 4. Релаксация механических напряжений в эпитаксиальных пленках кубического карбида кремния на кремниевых подложках с буферным пористым слоем

Для нивелирования размерного несоответствия кристаллических решеток кремниевой подложки с эпитаксиальными пленками широкозонных полупроводников на поверхности исходной подложки Si должен быть создан специальный буферный слой, занимающий с точки зрения кристаллической структуры промежуточное положение между подложкой и растущим материалом. В качестве такого буфера при росте нитридов III группы может быть использован тонкий эпитаксиальный слой кубического карбида кремния (3C-SiC) на подложке Si (111) [3, 5, 6, 7]. Гексагональная симметрия плоскостей (111) кубического кристалла обеспечивает согласование решеток с нитридами III группы в плоскости спайности. Вместе с тем, несоответствие параметров решеток в системе AlInN/SiC оказывается существенно меньше, чем в системе AlInN/Si (рисунок 4.1) [4, 8].

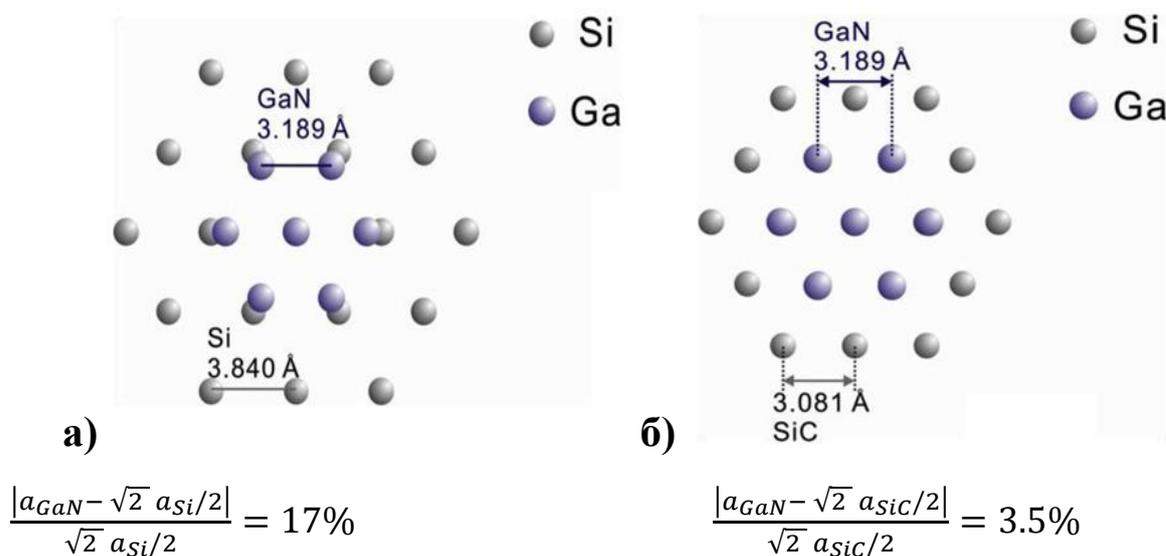


Рисунок 4.1 - Рассогласование кристаллических решеток: (а) плоскости (0001) GaN и (111) Si, и (б) плоскости (0001) GaN и (111) SiC

Как указано в главах 1 и 3, для формирования слоя SiC на кремнии проводится карбидизация поверхности подложки. Рост качественных пленок

карбида кремния на кремнии ограничен рядом факторов предопределяющих механические напряжения в синтезируемой пленке: большим рассогласованием параметров кристаллических решеток (~19,72 %) и коэффициентов теплового расширения (~8 %).

В процессе получения гетероструктур 3C-SiC/Si, пленка карбида кремния, подвергается деформации растяжения, которая приводит к образованию в эпитаксиальной пленке релаксирующих дефектов несоответствия, в свою очередь снижающих кристаллическое совершенство синтезируемых пленок карбида кремния. Для минимизации влияния линейных дефектов несоответствия и улучшения кристаллического совершенства синтезируемой пленки 3C-SiC, на подложке кремния может быть сформирован специальный мезопористый слой, выполняющий функцию релаксатора напряжений несоответствия [30, 56]. Предполагается, что эпитаксия карбида кремния на подложках с релаксирующим пористым слоем, позволяет существенно снизить внутренние напряжения несоответствия в синтезируемых пленках. Тем не менее, в настоящее время в специальной научной литературе отсутствуют научные исследования влияния буферного пористого слоя на распределение напряжений несоответствия и структурное совершенство синтезируемых пленок карбида кремния.

Таким образом, на данном этапе работы решались следующие задачи:

- расчет распределения механических напряжений несоответствия в объеме гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si;
- исследование влияние линейных дефектов несоответствия на распределение напряжений в эпитаксиальной пленке;
- исследование влияния пористости буферного слоя на распределение напряжений в структуре 3C-SiC/por-Si и на значение критической толщины эпитаксиальной пленки карбида кремния.

#### **4.1 Распределение напряжений в гетероструктурах 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si**

Монокристаллические пленки являются анизотропными, т. е. произвольно выбранные направления по свойствам неэквивалентны. В общем случае

напряжения и деформации в монокристаллическом теле описываются тензорами второго ранга, каждый из которых определяется девятью компонентами. При бесконечно малой и однородной деформации каждая компонента тензора деформации линейно связана со всеми компонентами тензора напряжений и, наоборот, каждая компонента тензора напряжения линейно связана со всеми компонентами тензора деформаций. Закон Гука для монокристаллов имеет вид:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (4.1)$$

где  $C_{ij}$  - константы жесткости кристалла, всего 81 компонента. Величины  $C_{ij}$  образуют тензор четвертого ранга. Тензор, составленный из коэффициентов  $C_{ij}$ , называют тензором упругой жесткости или просто тензором упругости. Число независимых компонентов упругости можно свести к 21 для случая твердого тела, не обладающего никакой симметрией. В случае кубического кристалла оси координат выбираются в соответствии со структурой кристалла для обнуления некоторых констант жесткости. Оси координат параллельны направлениям [100], [010] и [001]. В таком случае упругие свойства кубического кристалла полностью определяются тремя константами  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  и  $C_{44}$  [143]. Для растянутой монокристаллической пленки 3C-SiC, при деформации вдоль осей [100] и [010], закон Гука записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= C_{11}\varepsilon_x + C_{12}\varepsilon_y + C_{12}\varepsilon_z, \\ \sigma_y &= C_{12}\varepsilon_x + C_{11}\varepsilon_y + C_{12}\varepsilon_z, \\ C_{12}\varepsilon_x + C_{12}\varepsilon_y + C_{11}\varepsilon_z &= 0, \end{aligned} \quad (4.2)$$

где  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  – напряжения вдоль осей координат  $x$  и  $y$  соответственно,  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  и  $\varepsilon_z$  – деформации по осям координат. Напряжение по оси  $z$  принято равным нулю. При условии  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon$  систему уравнений (4.2) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_y = E \varepsilon, \\ |\varepsilon_z| &= \frac{2C_{12}}{C_{11}} |\varepsilon|, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где постоянная упругости  $E = C_{11} + C_{12} - 2(C_{12})^2/C_{11}$ . Карбиду кремния кубического поли типа соответствуют компоненты  $C_{11} = 290$  ГПа и  $C_{12} = 235$  ГПа [144].

На этапе охлаждения гетероструктуры SiC/Si до комнатной температуры, пленка карбида кремния «стягивает» подложку кремния, что приводит к изгибу темп лейта. Упругие напряжения, вызванные несоответствием постоянных решеток подложки кремния и пленки карбида кремния, определяются выражением (4.3).

Упругие напряжения в гетероструктурах 3С-SiC/Si могут быть проанализированы с использованием модели Олсена и Эттенберга [145, 146]. В рамках данной модели рассматривается деформация двухслойной структуры, шириной  $W$ , постоянными упругости  $E_i$  и толщинами слоев  $t_i$ , радиусом кривизны  $R$ , как показано на рисунке 4.2, а. На систему действуют силы растяжения-сжатия  $F_i$ . Здесь  $i=1$  и 2 обозначают подложку кремния и слой карбида кремния соответственно.

Декартова система координат выбрана таким образом, что оси  $x$  и  $y$  параллельны поверхности подложки, ось  $z$  ориентирована по нормали к поверхности гетероструктуры как показано на рисунке 4.2, б. Для сведения задачи к одному измерению принимается, что длина выделенного элемента  $L \gg W$ , в этом случае изгибом по ширине можно пренебречь.

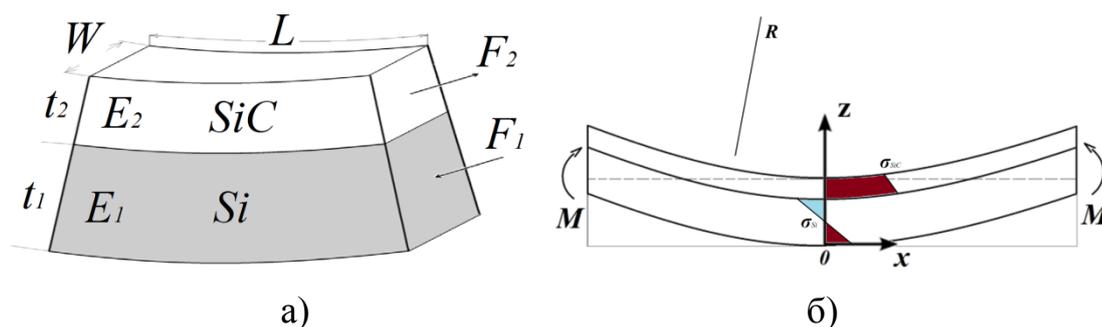


Рисунок 4.2 – Схема изогнутой двухслойной структуры SiC/Si

Эпюры напряжений слоев строятся с помощью условий равновесия сил  $F_i$  и моментов сил  $M_i$ . Условия равновесия представлены выражениями:

$$F_1 - F_2 = 0, \quad (4.4)$$

$$M_1 + M_2 = F_2 \left( t_1 + \frac{t_2}{2} \right) - F_1 \left( \frac{t_1}{2} \right). \quad (4.5)$$

Изгибающий момент  $i$ -го слоя является функцией соответствующего параметра  $E_i$ , момента инерции поперечного сечения слоя  $I_i$  и радиуса кривизны  $R$ :

$$M_1 = \frac{E_1}{R} \cdot I_1 = \frac{E_1}{R} \cdot \frac{t_1^3 W}{12}, \quad M_2 = \frac{E_2}{R} \cdot I_2 = \frac{E_2}{R} \cdot \frac{t_2^3 W}{12}, \quad (4.6)$$

Деформация каждого слоя образуется из нескольких составляющих. Поскольку сжимаемостью подложки, ввиду ее малого значения, можно пренебречь, то деформацию пленки 3C-SiC ( $i=2$ ) можно представить суммой несоответствия по параметрам решетки и слагаемых определяемых разностью коэффициентов теплового расширения, образованием дислокаций и изгибом гетероструктуры. Согласно теории упругости, деформация, обусловленная изгибом, задается как  $\varepsilon_{\text{изги}} = t_i/2R$ . Таким образом, деформации в релаксированных слоях можно представить в виде:

$$\varepsilon_1 = \frac{t_1}{2R}, \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b - \frac{t_2}{2R}, \quad (4.7)$$

где  $\varepsilon_0 = \Delta a/a = 0,197$  – несоответствие параметров решеток SiC и Si [145];  $\Delta\alpha$  – разность коэффициентов теплового расширения слоев 2 и 1,  $\Delta T=1280^\circ\text{C}$ ;  $\rho_0$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и  $b$  – линейная плотность и модуль вектора Бюргерса системы дислокаций, введенных в пленку. С учетом выражения (4.7), силы растяжения-сжатия:

$$F_1 = E_1 W \frac{t_1^2}{2R}, \quad F_2 = E_2 t_2 W \left( \varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b - \frac{t_2}{2R} \right). \quad (4.8)$$

Уравнения (4.4) и (4.8) дают значение для радиуса кривизны:

$$R = \frac{E_1 t_1^2 + E_2 t_2^2}{2E_2 t_2 (\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b)}. \quad (4.9)$$

Напряжение в  $i$ -м слое  $\sigma_i(z)$  задается суммой напряжений, вызванных силой растяжения-сжатия  $F_i$  и деформацией изгиба:

$$\sigma_i(z) = \frac{F_i}{W t_i} + \frac{E_i}{2R} \left( z - \frac{t_i}{2} \right) \quad (4.10)$$

где  $z$  - координата в  $i$ -м слое, измеренная со «дна». На рисунке 4.3 приведен результат расчета распределения напряжений (эпюры) в объеме релаксированной структуры 3C-SiC/Si.

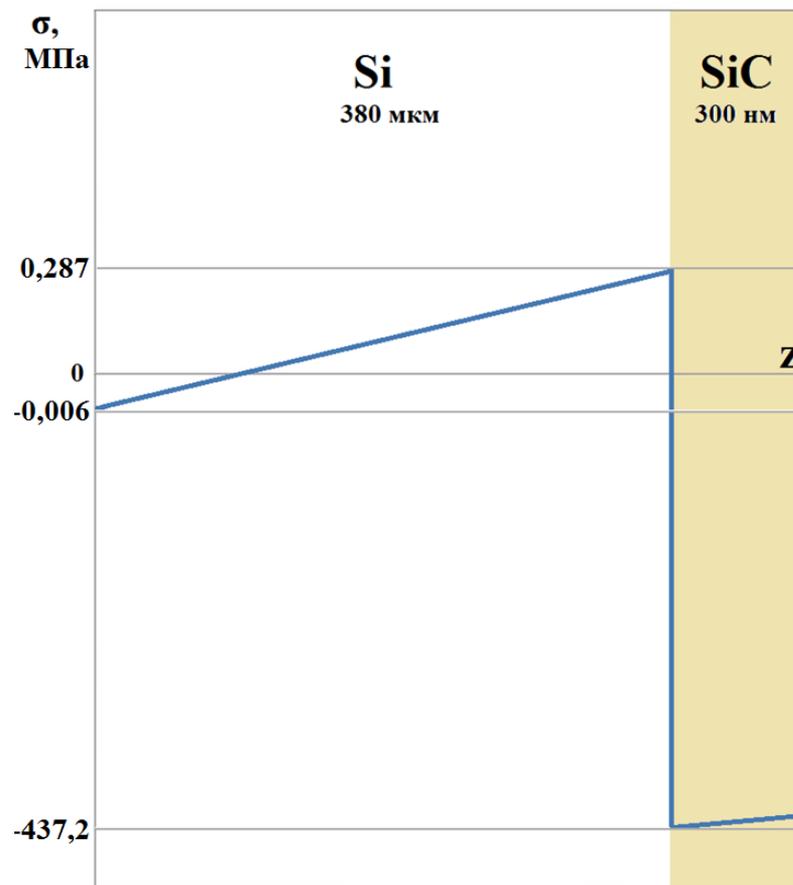


Рисунок 4.3. – Эпюра напряжений несоответствия в объеме гетероструктуры 3C-SiC/Si

Как видно из рисунка, общее распределение напряжения состоит из отдельных эпюр, строящихся по формуле (4.10). Эпюра механических напряжений показывает, что максимальное напряжение растяжения приложено в плоскости сопряжения слоев и составляет 437,2 МПа. Положение нейтрального (нерастянутого) слоя подложки, на оси  $z$ , смещается ближе к началу координат, что связано с приложением к подложке силы сжатия  $F_1$ .

Построение эпюр нормальных напряжений структуры SiC/Si, при наличии буферного пористого слоя (рисунок 4.4), проводится по аналогичной схеме, с помощью уравнений равновесия (4.4) и (4.5).

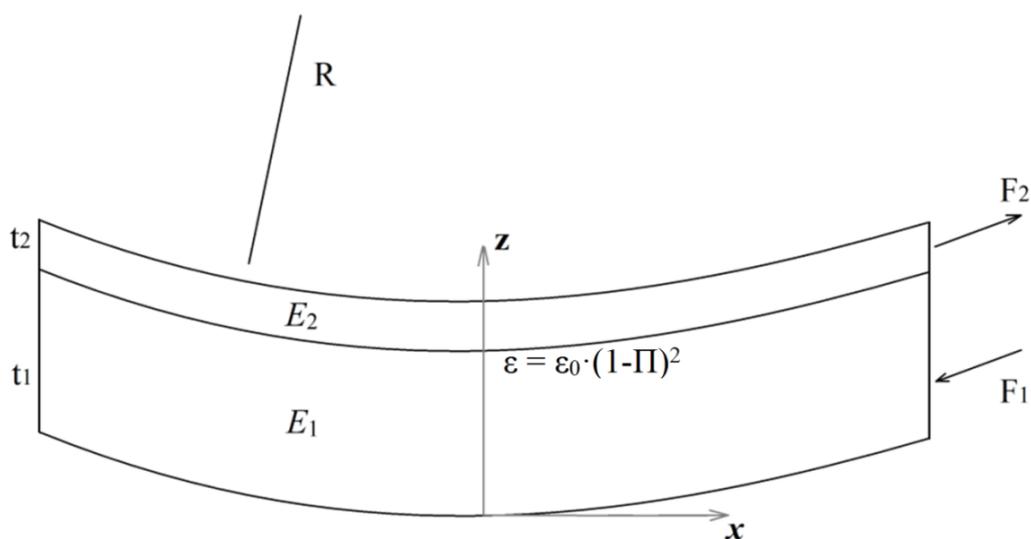


Рисунок 4.4 – Схема изогнутой структуры SiC/Si с буферным слоем пористого кремния ( $i=2$ )

Условия равновесия также представлены выражениями (4.4) и (4.5). Деформации в слоях также выражаются соотношениями (4.7) с поправкой на несоответствие параметров решеток. Выражение для рассогласования параметров решеток карбида кремния и пористого кремния можно получить при рассмотрении упрощенной модели пористого слоя как вертикального массива прямых цилиндрических пор в сплошном материале. В подобной структуре площадь сопряжения пленки карбида кремния и подложки определяется пористостью буферного слоя ( $\Pi$ ). Для учета влияния пористости на параметр  $\varepsilon_i$  введен поправочный коэффициент  $(1 - \Pi)^2$  [9]. В таком случае деформации в слоях:

$$\varepsilon_1 = \frac{t_1}{2R}, \quad \varepsilon_2 = (\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b) \cdot (1 - \Pi)^2 - \frac{t_2}{2R}. \quad (4.11)$$

Как видно из выражения (4.11), в гетероструктуре 3C-SiC/por-Si линейная плотность дислокаций несоответствия определяется выражением:  $\rho = \rho_0 (1 - \Pi)^2$ .

Значение постоянной упругости подложки  $E_1$  меняется скачкообразно на границе раздела «сплошной материал – пористый слой». Изменение постоянной упругости схематически представлено на рисунке 4.5. Значение постоянной упругости в пористом слое равно  $E_1 \cdot (1 - \Pi)^2$  [9].

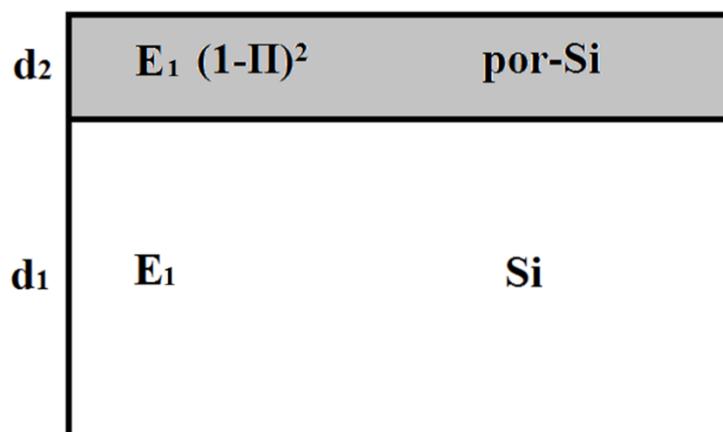


Рисунок 4.5. – Значения модуля упругости в подложке Si с пористым слоем

В рассматриваемой модели наблюдаются два предельных условия:  $d_2 \ll d_1$  и  $d_2 \gg d_1$ . В первом случае, когда толщина пористого слоя предельно мала, можно принять общее значение постоянной упругости подложки равным  $E_1$ . Тогда решение уравнений равновесия дает следующее выражение для радиуса кривизны гетероструктуры:

$$R = \frac{E_1 t_1^2 + E_2 t_2^2}{2E_2 t_2 (\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b) (1 - \Pi)^2}. \quad (4.12)$$

Изменение радиуса кривизны структуры SiC/por-Si при увеличении пористости подложки приведено на рисунке 4.6 (кривая а). На графике

наблюдается резкий рост радиуса кривизны при приближении пористости буферного слоя к единице, что соответствует свободной пленке, несвязанной с подложкой. Поскольку радиус кривизны зависит от механических напряжений несоответствия системы, то увеличение значения  $R$  в гетероструктуре с пористым буферным слоем подтверждает наличие конкурирующего механизма релаксации. При  $\Pi=0$  выражение для радиуса кривизны (4.12) переходит в форму (4.9). Значение максимального значения напряжения несоответствия плавно уменьшается с увеличением пористости (рисунок 4.7). Поскольку реальные значения пористости для буферных слоев лежат в диапазоне  $[0; 0,75]$ , то кривые  $R(\Pi)$  и  $\sigma(\Pi)$  за указанным диапазоном, обозначенные пунктирной линией, можно считать теоретическим продолжением.

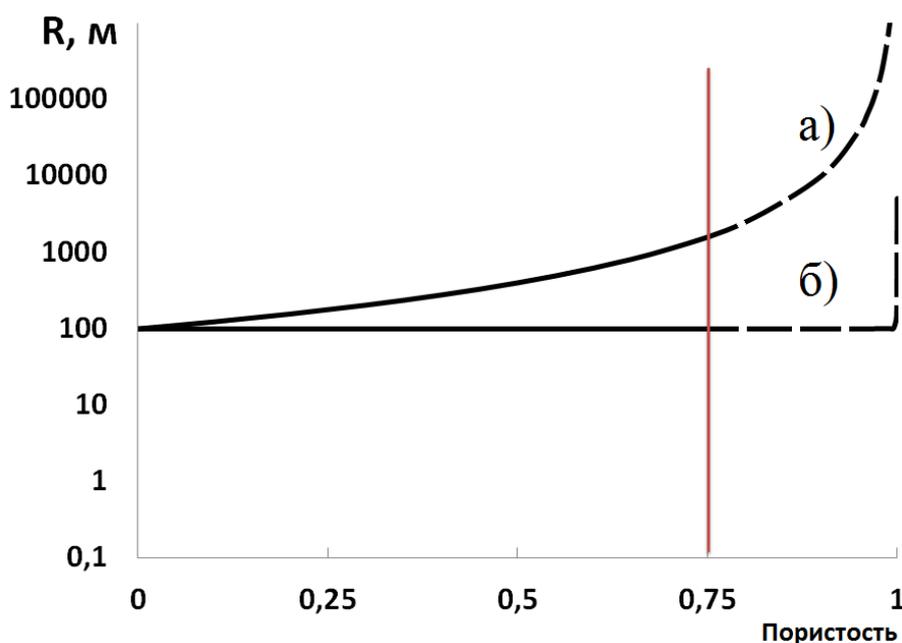


Рисунок 4.6 – а) Вид теоретической зависимости  $R(\Pi)$  при  $d_2 \ll d_1$ ;  
 б) Вид теоретической зависимости  $R(\Pi)$  при  $d_2 \gg d_1$

Во втором предельном случае, при  $d_2 \gg d_1$ , выражение для радиуса кривизны принимает вид:

$$R = \frac{E_1 t_1^2}{2E_2 t_2 (\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b)} + \frac{t_2}{2(\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b)(1 - \Pi)^2}. \quad (4.13)$$

На рисунке 4.6 (кривая б) приведен вид выражения (4.13). В диапазоне реальных значений пористости радиус кривизны  $R$  практически остается неизменным, что существенно отличается от хода зависимости  $R(\Pi)$  при  $d_2 \ll d_1$ . Подобное изменение характера зависимости радиуса кривизны от пористости очевидно связано с уменьшением значения модуля упругости. Вместе с тем значение радиуса кривизны при  $d_2 \ll d_1$  существенно возрастает в диапазоне пористости  $[0; 0,75]$ . Таким образом, сравнение двух граничных условий, в рамках предложенной модели, позволяет рассматривать предельное условие  $d_2 \ll d_1$  как наиболее оптимальное для эпитаксиального роста пленок 3C-SiC на подложках Si с пористым слоем.

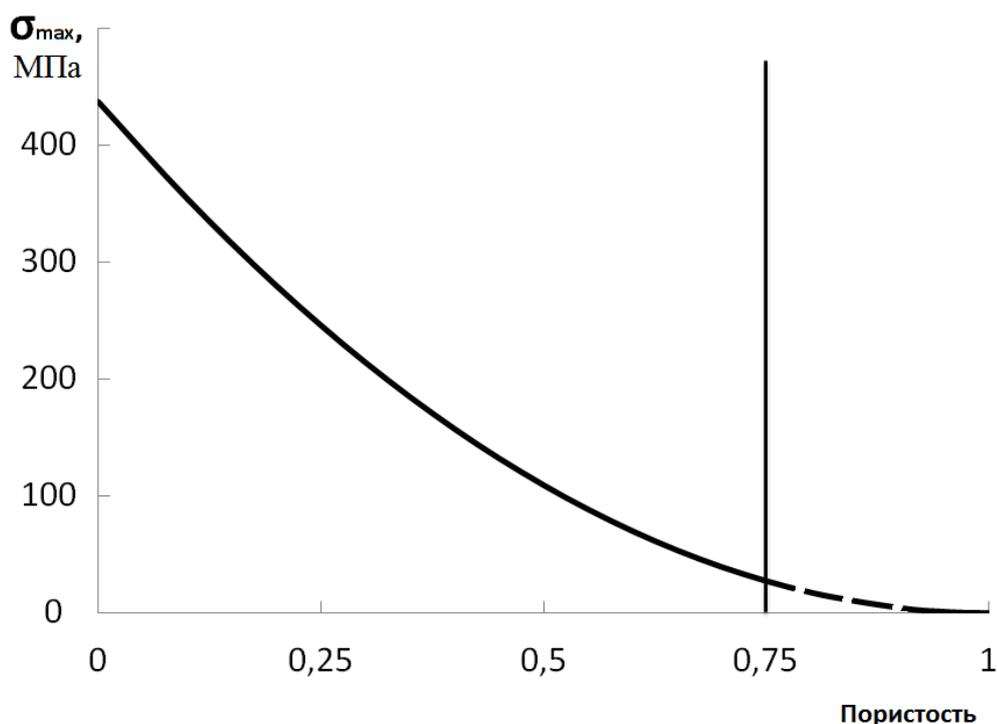


Рисунок 4.7 – Вид теоретической зависимости остаточного напряжения в пленке 3C-SiC

На рисунке 4.8 приведен результат расчета распределения напряжений в объеме структуры 3C-SiC/por-Si при условии малой толщины пористого слоя. Максимальное значение механических напряжений, приложенных к пленке SiC,

сократилось до 157 МПа. Выбор значения пористости обусловлен тем, что при  $\Pi=0,4$  механические напряжения в пленке уменьшаются в  $e$  раз.

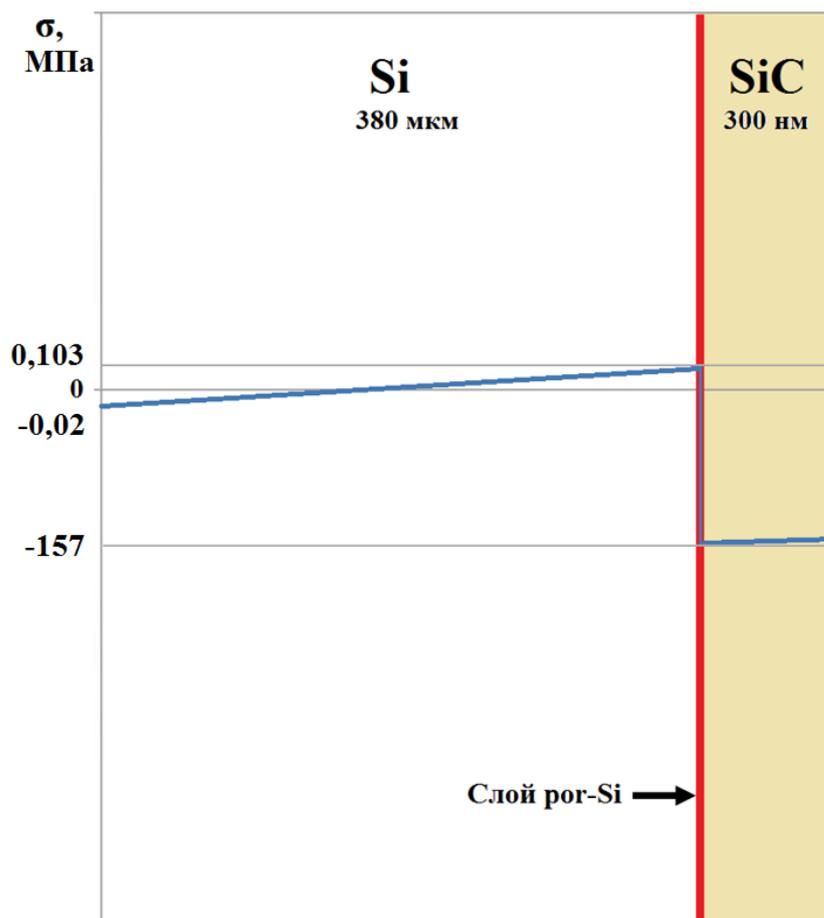


Рисунок 4.8 – Эпюра напряжений несоответствия в объеме гетероструктуры 3C-SiC/Si с применением буферного слоя пористого кремния. Значение пористости  $\Pi=0,4$

Таким образом, применение буферного слоя por-Si с параметром  $\Pi=0,4$  снижает механические напряжения с 437 до 157 МПа, что приводит, согласно выражению (4.11) к падению плотности дислокаций. Следует заметить, что рассчитанные значения напряжений значительно меньше предела упругости монокристаллического карбида кремния  $\sigma_{уп}=21$  ГПа [147].

#### 4.2 Дислокации несоответствия в напряженных пленках SiC и расчет критической толщины

К линейным дефектам кристаллической решетки относятся дислокации, являющиеся результатом незавершенного смещения одной части кристалла

относительно другой его части. Дислокация – дефект кристалла, представляющий собой линию, вдоль которой нарушено характерное для кристалла правильное расположение плоскостей. Основными видами дислокаций, встречающихся в реальных монокристаллах, являются краевые, винтовые и смешанные.

Затраты энергии на образование дислокации несоответствия значительно больше, чем на образование вакансии или внедренного атома, поэтому дислокация не может возникать самопроизвольно в результате тепловых колебаний атомов. В реальных монокристаллах дислокации возникают в процессе кристаллизации, фазовых превращений, а также в ходе пластической деформации.

В процессе пластической деформации часть дислокаций выходит на поверхность монокристалла или взаимно уничтожается (например, при слиянии положительных или отрицательных краевых дислокаций). Однако, несмотря на это, общее количество дислокаций при пластической деформации увеличивается.

Для карбида кремния, обладающего гранецентрированной (ГЦК) решёткой плоскостями скольжения ДН являются плотноупакованные плоскости  $\{111\}$ , а направлениями скольжения  $\langle 110 \rangle$ . Векторы Бюргерса ДН в кристалле карбида кремния направлены под углом  $90^\circ$  к линии дислокации [98, 148].

В случае эпитаксии  $3C\text{-SiC}$  на поверхности кремния с кристаллографической ориентацией (111), релаксация упругих напряжений происходит вхождением трех дислокационных систем по схеме, приведенной на рисунке 4.9, б [98].

При гетероэпитаксии кубического карбида кремния на монокристаллическом кремнии, энергия упругих напряжений в пленке пропорциональна толщине [149]. Значение толщины псевдоморфного слоя, при достижении которого на границе раздела вводятся дислокации несоответствия, называется критической толщиной  $h_c$ . После достижения толщины значения  $h_c$  рост энергии упругих напряжений прекращается, поскольку избыток энергии расходуется на образование дислокаций [150-152].

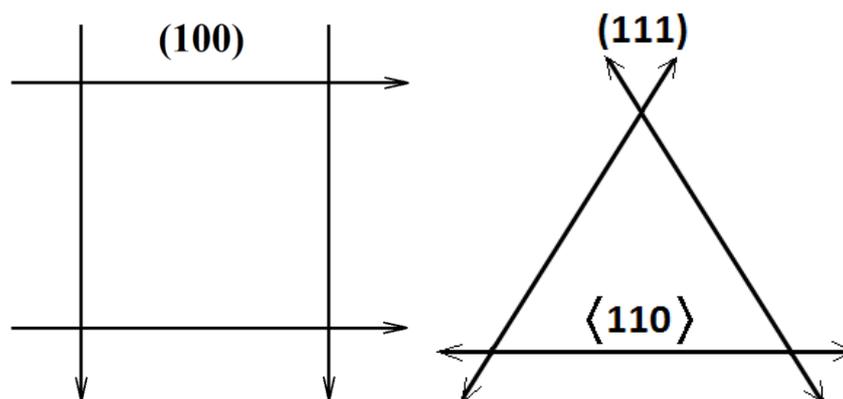


Рисунок 4.9 – Схема ожидаемой дислокационной структуры при введении дислокаций несоответствия в растущую пленку 3C-SiC: а) с кристаллографической ориентацией (100); б) с кристаллографической ориентацией (111)

Значения критической толщины пленки можно определить на основе энергетического баланса. Полная энергия единицы площади эпитаксиальной пленки представляет собой сумму:

$$E = E_{\varepsilon} + E_d, \quad (4.14)$$

где  $E_{\varepsilon}$  – энергия упругих напряжений единицы площади пленки,  $E_d$  – энергия единицы площади сетки дислокаций.

Энергия напряжений единицы площади пленки определяется выражением:

$$E_{\varepsilon} = 2G \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \varepsilon^2 h, \quad (4.15)$$

где  $G$  – модуль сдвига материала пленки;  $\nu$  – коэффициент Пуассона SiC;  $\varepsilon$  – двумерная упругая деформация в пленке;  $h$  – толщина пленки.

Приращение энергии кристалла при введении дислокации равно сумме энергии упругой деформации и энергии дислокационного ядра.

$$E_d = E_{\text{деф}} + E_{\text{я}}. \quad (4.16)$$

Энергия упругой деформации на единицу длины определяется выражением:

$$E_{\text{деф}} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R_d}{r_0}, \quad (4.17)$$

где  $K=1$  для винтовых дислокаций и  $K=1-\nu$  для краевых. В выражении (4.17):  $G$  - модуль сдвига;  $b$  - вектор Бюргерса дислокации;  $r_0$  - радиус ядра дислокации;  $R_d$  - расстояние, на которое распространяется упругая деформация от дислокации.

Расстояние (период) между линиями дислокации обозначается через  $P_d$ . Поскольку  $R_d=h$  при  $h < P_d$  и  $R_d=P_d$  при  $h > P_d$ , можно принять  $R_d=h$  [98].

Для случая  $r_0 \approx b$  энергия дислокационного ядра на единицу длины определяется выражением:

$$E_{\text{я}} \approx \frac{Gb^2}{4\pi} Z, \quad (4.18)$$

где  $Z \approx 1-3$ .

Вектор Бюргерса смешанной дислокации можно разложить на краевую и винтовую компоненты:

$$b_{\text{кр}} = b \sin \alpha, \quad b_{\text{винт}} = b \cos \alpha, \quad (4.19)$$

где  $\alpha$  – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации.

Учитывая выражения (4.17) - (4.19), энергию единицы длины смешанной дислокации (4.16) можно представить выражением:

$$E_d = \frac{Gb^2(1 - \nu \cos^2 \alpha)}{4\pi(1 - \nu)} \left( \ln \frac{h}{b} + Z \right). \quad (4.20)$$

С учетом схемы введения в синтезируемую пленку карбида кремния  $n$  систем дислокаций (в случае поверхности с ориентацией (111) – трех систем), энергия единицы площади сетки дислокаций определяется выражением:

$$E_d = \frac{n G b^2 (1 - \nu \cos^2 \alpha)}{n' 4\pi(1 - \nu)} \left( \ln \frac{h}{b} + Z \right). \quad (4.21)$$

Количество дислокаций  $n'$ , необходимое для релаксации пленки, согласно выражению (4.7) равно

$$n' = \frac{b_{eff}}{\varepsilon_0 - \varepsilon + \Delta\alpha\Delta T - \frac{t_2}{2R}}, \quad (4.22)$$

где  $b_{eff}$  – эффективный вектор Бюргерса (т.е. компонента вектора Бюргерса, лежащая в плоскости границы раздела в направлении, перпендикулярном ДН – величина абсолютной пластической релаксации, являющейся следствием появления одной ДН),  $\varepsilon_0$  – несоответствие параметров решетки пленки SiC и подложки Si. Тогда

$$E_d = \frac{nG(b/b_{eff})b(1-\nu\cos^2\alpha)}{4\pi(1-\nu)} \left( \varepsilon_0 - \varepsilon + \Delta\alpha\Delta T - \frac{t_2}{2R} \right) \left( \ln \frac{h}{b} + Z \right). \quad (4.23)$$

Учитывая выражения (4.15) и (4.23), полную энергию единицы площади пленки можно представить в виде

$$E = 2G \frac{1+\nu}{1-\nu} \varepsilon^2 h + \frac{nG(b/b_{eff})b(1-\nu\cos^2\alpha)}{4\pi(1-\nu)} \left( \varepsilon_0 - \varepsilon + \Delta\alpha\Delta T - \frac{t_2}{2R} \right) \left( \ln \frac{h}{b} + Z \right). \quad (4.24)$$

Очевидно, что упругая деформация  $\varepsilon^*$  при минимальном значении полной энергии пленки определяется из  $d(E_s + E_d)/d\varepsilon = 0$ . Тогда

$$\varepsilon^* = \frac{n(b/b_{eff})b(1-\nu\cos^2\alpha)}{16\pi h(1+\nu)} \left( \ln \frac{h}{b} + Z \right). \quad (4.25)$$

Предельным значением  $\varepsilon^*$  является несоответствие параметров решеток  $\varepsilon_0$ . Таким образом, толщина бездефектного эпитаксиального слоя карбида кремния

$$h_c = \frac{n(b/b_{eff})b(1-\nu\cos^2\alpha)}{16\pi\varepsilon_0(1+\nu)} \left( \ln \frac{h_c}{b} + Z \right) \quad (4.26)$$

Для системы скольжения дислокации в семействе плоскостей (111) значение эффективного вектора Бюргерса

$$b_{eff} = \frac{1}{\sqrt{2}} a,$$

где  $a = 0,3081$  нм – параметр решетки 3С-SiC в плоскости (111).

Численное решение уравнения (4.26) дает значение критической толщины для эпитаксиального слоя карбида на подложке Si с ориентацией поверхности (111)  $h_c=3 \text{ \AA}$ . В случае пленки карбида кремния, выращенной на пористой подложке кремния несоответствие параметров решетки, как указано выше, определяется выражением:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot (1 - \Pi)^2. \quad (4.27)$$

Решением уравнения (4.26) для пленки карбида кремния на пористом кремнии ( $\Pi=0,48$ ) с ориентацией поверхности (111), с учетом (4.27), является значение  $h_c=18 \text{ \AA}$ . В результате показано, что в процессе роста 3С-SiC на кремнии дислокации несоответствия образуются непосредственно у гетерограницы. Также показано увеличение толщины бездефектного слоя кубического карбида кремния, синтезированного кремнии с пористым буферным слоем.

### 4.3 Определение величины остаточных напряжений в пленках карбида кремния методом рентгенофазового анализа

Методикой проверки истинности построенных эпюр механических напряжений гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si является сравнение теоретических и расчетных значений. Поэтому важной задачей работы являлось экспериментальное определение остаточных напряжений в синтезируемых пленках карбида кремния.

Для определения остаточных напряжений был получен экспериментальный ряд гетероструктур. Синтез пленок 3C-SiC проводился в системе «H<sub>2</sub> - SiH<sub>4</sub> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>» при температуре 1300 °С. Время роста варьировалось от 3 до 12 минут.

Для определения структуры и состава, а также расчета остаточных напряжений синтезированных пленок, экспериментальные образцы исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV. Длина волны рентгеновского излучения  $\lambda_{Cu} = 0,154056$  нм. На рисунке 4.10 приведен пример рентгенодифракционного спектра гетероструктуры 3C-SiC/por-Si.

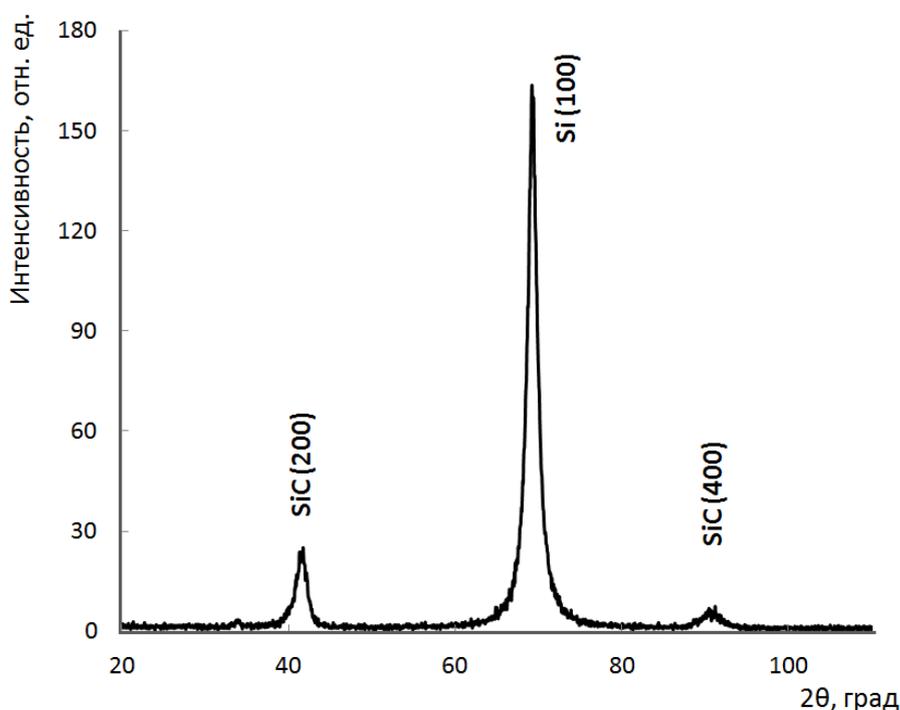


Рисунок 4.10 – Пример рентгенодифракционного спектра пленки 3C-SiC, синтезированной на пористом кремнии при времени роста 3 минуты

Расчет остаточных напряжений основан на представлении об изменении межплоскостных расстояний в кристалле при упругой деформации. При наличии упругих напряжений в пленке карбида кремния система плоскостей ( $hkl$ ) изменяет строго определенное значение межплоскостного расстояния  $d_0$ . Величина остаточных напряжений определяется по соответствующему значению относительной деформации  $\varepsilon$ . Значение остаточных напряжений в пленке определяется следующей формулой:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{d_0 - d}{d_0} \cdot \frac{E_{100}}{\mu}, \quad (4.28)$$

где  $d_0 = 0,21791649$  нм – межплоскостное расстояние для плоскостей  $\{100\}$  в монокристалле 3C-SiC;  $d$  – межплоскостное расстояние в упруго-напряженной пленке 3C-SiC;  $E_{100} = 144$  ГПа – модуль упругости для плоскостей  $\{100\}$  3C-SiC;  $\mu = 2C_{12}/C_{11}$  – коэффициент Пуассона [118]. Межплоскостные расстояния определялись с помощью условия Вульфа-Брэгга.

В таблице 4.1 приведены рассчитанные по смещению рентгеновских пиков остаточные напряжения в пленках карбида кремния. Расчет остаточных напряжений по формуле (4.28) дает значения  $\sigma_{\text{ост}}$  приблизительно соответствующие данным теоретически рассчитанным в п. 4.1. По значениям остаточных напряжений с помощью выражения (4.11) произведена оценка линейной плотности дислокаций вдоль направления  $[100]$  при степени релаксации пленки  $R_{\text{рел}} > 0,95$ . Степень релаксации определяется выражением:

$$R_{\text{рел}} = 1 - \frac{\varepsilon_{\text{ост}}}{\varepsilon_{\text{max}}}, \quad (4.29)$$

где  $\varepsilon_{\text{ост}} = \sigma_{\text{ост}}/E_{100}$ ,  $\varepsilon_{\text{max}} = \varepsilon_0 = 0,19705$ .

Таблица 4.1.

Значения остаточных напряжений (МПа) и линейной плотности дислокаций несоответствия ( $10^6 \text{ см}^{-1}$ ) пленок 3C-SiC на подложках Si (100)

Время роста, мин.	Остаточные напряжения (МПа)		Плотность дислокаций несоответствия ( $\cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ )	
	Si (100)	Si (100) с пористым слоем	Si (100)	Si (100) с пористым слоем
3	428	82	9,01	3,22
7	489	326	8,88	3,14
12	245	163	8,96	3,20

Таким образом, эпюры механических напряжений, теоретически найденные в пункте 4.1, подтверждены расчетом остаточных напряжений в экспериментальных образцах гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si.

В таблице 4.2 приведены экспериментальные значения остаточных напряжений других авторов.

Таблица 4.2.

Значения остаточных напряжений пленок 3C-SiC взятые из литературных источников.

№	Значение остаточных напряжений, МПа	Метод синтеза пленок и измерения напряжения	Работа
1	550 – 750	Подложки Si(100). LPCVD процесс в среде $CH_4Si - H_2$ . $T_{рост} = 700 \div 850^\circ\text{C}$ . Измерение кривизны пластин и расчет остаточных напряжений по формуле Стоуни.	[153]
2	215 – 450	Подложки: Si (100) и (111) 50 мм Тонкие пленки 3C-SiC, нанесенные на кремниевые пластины методом CVD.	[154]

№	Значение остаточных напряжений, МПа	Метод синтеза пленок и измерения напряжения	Работа
3	450-870	Подложки: Si (001)/ Тонкие пленки 3C-SiC, нанесенные на кремниевые пластины методом CVD.	[155]
4	540	Подложки Si(001) и Si (111). CVD процесс в системе $SiH_4$ - $C_3H_8-H_2$ . $T_{pocm}=1350^{\circ}C$ . Расчет сдвига частот LO- фононов в область с более низкими значениями, по сравнению с пленками 3C-SiC без механических напряжений.	[123]

#### 4.4 Релаксация напряжений несоответствия пористым слоем

Согласно определению пористый кремний представляет собой слой монокристаллического кремния с образованной в нем системой каналов-пор. Без существенных изменений в картине релаксации напряжений несоответствия можно принять модельное представление пористого кремния как массив прямых каналов в сплошном материале. Гетероструктуру 3C-SiC/por-Si можно представить в виде схемы, приведенной на рисунке 4.11, где параметры  $r$  – ширина пор и  $l$  – толщина стенки пор являются постоянными.

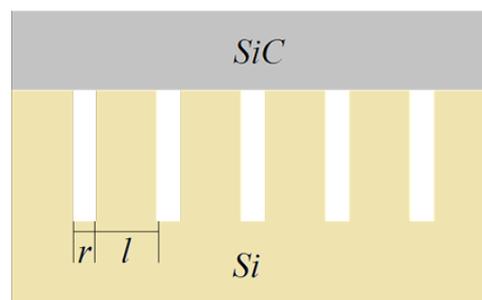


Рисунок 4.11 - Схема гетероструктуры 3C-SiC/por-Si, где  $r$  – средний диаметр пор,  $l$  – толщина стенок остова

Гетероэпитаксиальный рост пленки 3C-SiC на подложке кремния с нанопористым буферным слоем происходит как на поверхности сопряжения со стенками остова, так и над порами. Образование 3C-SiC над порами идет путем их зарастания. Гетероэпитаксия на поверхности сопряжения со стенками пор, как и в случае роста пленки 3C-SiC на сплошном материале подложки, проходит под влиянием факторов несоответствия по параметрам кристаллических решеток и коэффициентов теплового расширения, приводящих к образованию дислокаций несоответствия.

В гетероэпитаксиальной структуре 3C-SiC/Si согласно данным таблицы 4.1 несоответствие по параметрам решеток может компенсироваться дислокациями с максимальной линейной плотностью вдоль направления [100]  $\rho_0 \approx 9 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Оценочное значение периода дислокаций  $P_d = 1/\rho_0$  составляет примерно 1,1 нм.

Для случая гетероструктуры 3C-SiC/por-Si несоответствие по параметрам решеток компенсируется как пористым слоем, так и дислокациями несоответствия. Линейная плотность дислокаций в данном случае описывается выражением:

$$\rho = \rho_0(1 - \Pi)^2 . \quad (4.30)$$

Для представленной на рисунке 4.11 модели пористого слоя можно принять:

$$(1 - \Pi)^2 = \left(1 + \frac{r^2}{l^2}\right)^{-2} , \quad (4.31)$$

а плотность дислокации представить выражением:

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left(1 + \frac{r^2}{l^2}\right)^2} . \quad (4.32)$$

Полученное выражение истинно при значениях толщины стенок пор  $l > 1/\rho_0$ . Согласно (4.32) с увеличением толщины стенок пористого слоя вклад

факторов несоответствия решеток при гетероэпитаксии 3C-SiC растет и плотность дислокаций стремится к значению  $\rho_0$ . Для случая  $l < 1/\rho_0$ , в рамках предложенной модели, ожидается рост пленки 3C-SiC без образования дислокаций.

#### **Выводы по главе 4**

Построены распределения механических напряжений в объеме гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si с учетом влияния деформаций изгиба и плотности дислокаций. Для гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC на подложках кремния с пористым слоем теоретически и экспериментально выявлен механизм релаксации напряжений несоответствия конкурирующий с системой дислокаций. Найдена зависимость радиуса кривизны и остаточного напряжения гетероструктур 3C-SiC/por-Si от степени пористости буферного слоя.

Результаты анализа напряжений несоответствия в структурах 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si согласуются с данными расчета критической толщины синтезируемых пленок.

Проведенные расчеты, в рамках предложенной модели, показывают, что применение пористого кремния как буферного слоя для эпитаксии пленок 3C-SiC на подложках кремния приводит к уменьшению изгибающих напряжений в гетероструктуре.

## Заключение

В настоящей работе исследованы процессы формирования буферных слоев на подложках кремния. В ходе выполнения работы получены следующие результаты:

1) Для гетероструктур 3C-SiC/Si, полученных методом эпитаксии из газовой фазы, было исследовано влияние основных параметров роста на кристаллическую структуру и морфологию поверхности образцов. По данным атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии установлено, что область значений 0,4 - 0,6 соотношения атомов в газовой фазе [Si]/[C] наиболее оптимальное с точки зрения эпитаксии пленок 3C-SiC на Si.

2) Получены данные о влиянии режимов формирования пор на скорость роста и параметры слоя мезопористого кремния. Получены экспериментальные зависимости позволяющие задавать режимы формирования пористых слоев с требуемой толщиной и пористостью.

3) Изучена кинетика карбидизации мезопористого кремния из газовой фазы, в том числе предложена модель, учитывающая процессы кнудсеновской диффузии, коагуляции и зарастания пор при формировании слоя 3C-SiC. Получено аналитическое выражение для эффективного коэффициента диффузии в системе 3C-SiC/por-Si.

4) Изучен механизм релаксации напряжений несоответствия в гетероструктуре 3C-SiC/Si с буферным слоем мезопористого кремния. Получены аналитические выражения, отражающие влияние факторов толщины и пористости буферного слоя на распределение механических напряжений и деформаций в системе 3C-SiC/por-Si.

5) По смещению рентгеновских линий 3C-SiC рассчитаны значения остаточных механических напряжений гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si. Экспериментальные данные, согласуются с результатами теоретических расчетов. При этом величина рассчитанных механических напряжений в слое 3C-SiC составляла меньше 1 ГПа, в зависимости от условий эпитаксиального роста.

## Литература

1. А.А. Лебедев. Радиационная стойкость приборов на основе SiC / А.А. Лебедев, Е.В. Калинина, В.В. Козловский // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. - №4. - С. 77–82.
2. Elaboration of (111) oriented 3C–SiC/Si layers for template application in nitride epitaxy / M. Zielinski [et al.] // Materials Science and Engineering. – 2009. - V. 165. - P. 9-14.
3. Снижение трещинообразования при росте AlN на подложках Si методом хлоридно-гидридной эпитаксии / Ш.Ш. Шарофидинов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2016. – 50. - 4. - С. 549-552.
4. Р.С. Телятник. Релаксация деформаций несоответствия за счет пор и отслоений и условия образования дислокаций, трещин и гофров в эпитаксиальной гетероструктуре AlN(0001)/SiC/Si(111) / Р.С. Телятник, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин // Физика и техника полупроводников. - 2015. - Т. 57. - В. 1. - С. 153-162.
5. Приготовление и исследование карбидизированного пористого кремния / О.М. Сресели [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. -Т. 36. -В. 5. -С. 604-610.
6. С.И Новикова. Тепловое расширение твердых тел / С.И Новикова – Москва: Наука, - 1974. - С. 294.
7. Сверхвысокочастотные полевые транзисторы на основе нитридов III группы / С.Б. Александров [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. - 38. - 10. - С. 1275-1279.
8. Рост и структура слоев GaN, выращенных на SiC, синтезированном на подложке Si методом замещения атомов: модель образования V-дефектов при росте GaN / С.А. Кукушкин [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2015. - Т. 57. - В. 9. -С. 1850-1858.

9. Численное моделирование механического поведения модельных хрупких пористых материалов на мезоуровне / И.Ю. Смолин [и др.] // Вестник томского государственного университета. – 2013. - №5. - С. 78-90.
10. Peter T. B. Shaffer. Beta silicon carbide // Mat. Res. Bull. – 1968. - Vol. 4. - P. 97- 106.
11. R.C. Marshall. Growth of silicon carbide from solution / R.C. Marshall, L.G. Hanscom Field // Mat. Res. Bull. – 1969. - Vol. 4. - P. 73 - 84.
12. В.С. Урусов. Кристаллохимия (краткий курс) / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин // Издательство МГУ им. М.В. Ломоносова. Москва. – 2005. - С. 64.
13. В.В. Лучинин. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами / В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров // Журнал «Наноиндустрия». - 2010. - С. 36-40.
14. SiC surface reconstruction: relevancy of atomic structure for growth technology / U. Starke [et al.] // Surface Review and Letters. – 1999. - P. 1-9.
15. Ю. Карами. Синтез пленок карбида кремния из газовой фазы метилсилана: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, специальность 02.00.04. – Санкт-Петербург, -2000.
16. Г.С. Олейник. Политипообразование в неметаллических веществах / Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко // Успехи химии. – 1997. - Т. 66. - Вып. 7. - С. 615–6404.
17. А.А. Лебедев. Центры с глубокими уровнями (обзор) // Физика и техника полупроводников. – 1999. - 33. - 2. - С. 129-155.
18. Ш.М. Рамазанов. Получение и исследование эпитаксиальных пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , и поверхностно-барьерных структур на их основе: диссертация на соискание уч. ст. кандидата физико-математических наук, специальность 01.04.10. – Махачкала, - 2015.
19. Карбид кремния: технология, свойства, применение / О.А. Агеев [и др] // Харьков, «ИСМА». – 2010. - С. 21-524.
20. P.T.B. Shaffer. Refractive Index, Dispersion, and Birefringence of Silicon Carbide Polytypes // Appl. Opt. – 1971. – 10. - P. 1034-1036.

21. A. Severino. 3C-SiC epitaxial growth on large area silicon: Thin films. Silicon Carbide Epitaxy // Epitaxial Technology Center. – 2012. - P. 145-191.
22. В.И. Ратушный. Методы получения эпитаксиальных гетерокомпозиций / В.И. Ратушный, Н.В. Ермолаева, А.Ю. Смолин // Учебное пособие НИЯУ МИФИ. - 2012.
23. Р.Е. Бейсенов. Исследование методов синтеза тонких пленок карбида кремния на различных подложках: диссертация на соискание ученой степени доктора философии. Алматы, - 2013.
24. S. Harvey. Growth of 3C-SiC via a hot-wall CVD reactor: graduate Theses and Dissertations. University of South Florida. - 2006.
25. В.Ю. Петухов. Ионно-лучевые методы получения тонких пленок / В.Ю. Петухов, Г.Г. Гумаров // - Казань, - 2010. - С. 3-87.
26. В.Ю. Киреев. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы / В.Ю. Киреев, А.А. Столяров // Москва: Техносфера, - 2006. - С. 25-188.
27. G. Vitor Zaia. Epitaxial growth of Si and 3C-SiC by chemical vapor deposition: dissertation. - Munich, – 2002.
28. <http://www.cryosystems-mve.ru/lm/equipment/t-o/cvd/>, 30.10.2018 г.
29. В.В. Скудин. Получение композиционных неорганических мембран с селективным слоем на основе молибдена методом химического осаждения из газовой фазы / В.В. Скудин, С.Г. Стрельцов // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – 21. – 6. - С. 55-59.
30. А. В. Матузов // Технология структур «карбид кремния на кремнии» для приборов микроэлектроники и микросистемной техники: диссертация на соискание ученой степени канд. тех. наук, специальность 02.00.04. – Санкт-Петербург, - 2008.
31. J. Hujun. Epitaxial growth and microstructure of cubic SiC films on Si substrate // Optical Materials. – 2003. - №23. - P. 49-54.
32. А.А. Лебедев. Влияние собственных дефектов на политипизм SiC // Физика и техника полупроводников. – 1999. – 33. – 7. - С. 769 – 771.

33. Получение гетероструктур на основе нанокристаллических слоев политипов карбида кремния / А.В. Семенов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. - Т. 44. - Вып. 6. - С. 845-852.

34. Effect of propane/silane ratio on the growth of 3C-SiC thin films on Si(100) substrates by APCVD / B. Shi [et al.] // Applied Surface Science. – 2012. – 259. - P. 685–690.

35. Effect of C/Si ratio on the characteristics of 3C-SiC films deposited on Si(100) base on the four-step non-cooling process / Z. Zhao [et al.] // Superlattices and Microstructures. – 2016. - P. 1 – 5.

36. Effect of SiH<sub>4</sub>/CH<sub>4</sub> flow ratio on the growth of b-SiC on Si by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition at 500°C / C. Liu [et al.] // Applied Physics Letters. – 1995. - 66. - P. 168 – 170.

37. Jian Mi. SiC Growth by Laser CVD and Process Analysis: In Partial Fulfilment of the Requirements for the Degree Doctor of Philosophy, Georgia Institute of Technology. - 2006.

38. Структурное совершенство эпитаксиальных слоев 3C-SiC, выращенных методом вакуумной сублимации на подложках 6H-SiC / А.Н. Андреев [и др.] // Физика и техника полупроводников. - 1997. – Том 31. – № 3. – С. 285 – 290.

39. Структура и свойства карбида кремния выращенного на пористой подложке методом сублимационной эпитаксии в вакууме / Н.С. Савкина [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. - Том 36. - №7. - С. 812 – 816.

40. П.В. Булат. Исследование возможности выращивания объемных кристаллов карбида кремния политипа 3C для силовых приборов / П.В. Булат, А.А. Лебедев, Ю.Н. Макаров // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – 91. - №. 3. - С. 64–69.

41. J. Chen. Molecular beam epitaxy growth of SiC on Si(111) from silacyclobutane / J. Chen, A. J. Steckl, M. J. Loboda // JVST B - Microelectronics and Nanometer Structures. – 1998. – С. 1305-1308.

42. J. Kuzmik.  $\beta$ -SiC growth on si by reactive-ion molecular beam epitaxy. Acta physica slovac. – 2000. – Vol. 50. – №. 4. – P. 545 – 548.

43. Effects of carbonization and substrate temperature on the growth of 3C-SiC on Si (111) by SSMBE / Z. Liu [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2008. – 254. – P. 3207–3210.
44. И.С. Васильевский. Физика и технология МЛЭ. Курс по технологии молекулярно-лучевой эпитаксии / И.С. Васильевский. – Москва, - 2010.
45. S. Nishino. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices / S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will // *Applied Physics Letters*. – 1983. – 42. – P. 460.
46. Т.К. Ахметов. Структурно-физические свойства пленок карбида кремния, синтезированных ионно-лучевыми методами: диссертация на соискание ученой степени доктора философии. - Казахстан, 2014.
47. Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering / S.M. Rajab [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2006. – 515. – P. 170-175.
48. Ш.М. Рамазанов. Релаксирующие слои карбида кремния на кремниевой подложке, выращенные магнетронным распылением / Ш.М. Рамазанов, Г.М. Рамазанов // *Письма в ЖТФ*. – 2014. – Том 40. – Вып. 1. – С. 88-94.
49. Growth of high-quality 3C-SiC epitaxial films on off-axis Si(001) substrates at 850 °C by reactive magnetron sputtering / Q. Wahab [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1994. – 65. – 725. – P. 725-727.
50. PLD grown 3C-SiC thin films on Si: morphology and structure / S.M. Ryndya [et al.] // *Materials Science Forum*. – 2015. – Vols 821-823. – P 213-216.
51. Pulsed laser deposition of nanocrystalline SiC films / G. Socol [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – 306. – P. 66–69.
52. Silicon carbide grown by liquid phase epitaxy in microgravity / R. Yakimova [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 1998. – Vol. – 13. – Iss. 7. – P. 1812-1815.
53. J. Eid. 3C-SiC growth on Si substrates via CVD: An introduction / J. Eid, I. Galben // *Physics of Advanced Materials Winter School*. – 2008. – P. 1-8.

54. J. Salonena. Thermal carbonization of porous silicon surface by acetylene / J. Salonena, E. Laine, L. Niinisto // Journal of Applied Physics. – 2002. – 91. - P. 456-461.
55. Molecular and ion beam epitaxy of 3C-SiC / T. Miyazawa [et al.] // Applied Physics Letters. – 1984. – 45. – P. 380 – 382.
56. Пористый кремний как универсальный буферный слой в гетероэпитаксиальных структурах / В.П. Бондаренко [и др.] // Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. – 2005. – С. 399-400.
57. Фотопреобразователи на основе эпитаксиальных слоев GaAs и AlGaAs на подложках GaAs с развитой площадью поверхности / И.Н. Арсентьев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2006. - Том 40. - Вып. 7. - С. 876.
58. Получение кубического GaN молекулярно-пучковой эпитаксией на подложках пористого GaAs / В.В. Мамутин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. - Том 25. - № 1. - С. 3-9.
59. Монокристаллические слои GaAs, AlGaAs и InGaAs, полученные методом газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений на подложках пористого GaAs / Ю.Н. Бузынин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. - Том 26. - Вып. 7. - С. 64-69.
60. Гетероэпитаксия сульфида свинца на кремнии / В.П. Бондаренко [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1994. - Том 20. - Вып. 10. - С. 51- 55.
61. Эпитаксиальные пленки селенида цинка на пористом кремнии / В.И. Левченко [и др.] // Краткие сообщения. Доклады БГУИР. – 2015. - №6. - С. 100-102.
62. С.С. Chang. The study of highly crystalline ZnSe growth on porous silicon / С.С. Chang, С. Н. Lee // Journal of materials science. – 2001. – 36. - P. 3801 – 3803.
63. Особенности структуры пористого слоя карбида кремния полученного электрохимическим травлением на подложках 6H-SiC / Л. М. Сорокин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2002. - Том 28. - Вып. 22. - С. 23- 31.

64. Chemical vapor deposition of 4H-SiC epitaxial layers on porous SiC substrates / M. Mynbaeva [et al.] // Applied physics letters. - V. 78. - № 1. - P. 117-119.
65. E. Kolesnikova. Cathodoluminescence and TEM studies of HVPE GaN layers grown on porous SiC substrates / E. Kolesnikova, M. Mynbaeva, A. Sitnikova // Физика и техника полупроводников. – 2007. - Т. 41. - В. 4. - P. 403-406.
66. Plasma-assisted molecular beam epitaxy of GaN on porous SiC substrates with varying porosity / A. Sagar [et al.] // Journal of Vacuum Science & Technology, - 2003. - В. 21. – 1812. - P. 1-11.
67. Growth of GaN films on porous SiC substrate by molecular-beam epitaxy / F. Yun [et al.] // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 81. – 22. – P. 4142-4144.
68. S. Madapura. Heteroepitaxial growth of SiC on Si(100) and (111) by chemical vapor deposition using trimethylsilane / S. Madapura, A. J. Steckl, M. Loboda // Journal of The Electrochemical Society. – 1999. – 146. – 3. – P. 1197-1202.
69. K. Shibahara. Antiphasedomainfree growth of cubic SiC on Si(100) / K. Shibahara, S. Nishino, H. Matsunsmi // Appl. Phys. Lett. – 1987. – 50. – 26. – P. 1888-1890.
70. Thin crystalline 3C-SiC layer growth through carbonization of differently oriented Si substrates / A. Severino [et al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – 102. - P. 1-10.
71. W. Lien. Growth of epitaxial 3C-SiC films on Si(100) via low temperature SiC buffer layer // Crystal Growth & Design. – 2010. – 10. – 1. – P. 36-39.
72. С.А. Кукушкин. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор) / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов // Физика твердого тела. – 2014. – 56. - 8. – С. 1457-1485.
73. Математическая модель массопереноса в поре на основе молекулярной динамики с применением алгоритма параллельных вычислений / Х.К. Чан [и др.] // Technical Sciences. Fundamental research. – 2012. - №3. – С. 432-436.

74. Y.S. Nagornov. Thermodynamics of a phase transition of silicon nanoparticles at the annealing and carbonization of porous silicon // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2015. - V. 121. - Is. 6. - P. 1042–1051.

75. H.J. Kim. Progress in thin film free-standing monocrystalline silicon solar cells / H.J. Kim, V. Depauw, G. Agostinelli // Thin Solid Films. – 2006. – 511.- P. 411-414.

76. Низкотемпературный синтез тонких пленок карбида кремния методом вакуумной лазерной абляции и исследование их свойств / А.С. Гусев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, - 2010, - 5, - С. 18–22.

77. С.М. Рындя. Особенности структуры тонких пленок SiC, формируемых методом импульсного лазерного осаждения на подложках Si и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - Москва, 2014. – С. 158.

78. Магнетронное осаждение тонких пленок твердого раствора (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> / М.К. Гусейнов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – 4. – 6. - С. 841-844.

79. Структурные свойства эпитаксиальных пленок твердого раствора (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>, полученных магнетронным распылением составных мишеней SiC с Al / Ш.М. Рамазанов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2014. – 40. – 7. - С. 49-55.

80. Получение пленок карбида кремния методом магнетронного распыления составной углерод-кремниевой мишени / В.И. Перекрестов [и др.] // Журнал нано- и электронной физики. – 2015. – Vol. 7. - № 2. – С. 1-5.

81. В.А. Лиопо. Рентгеновская дифрактометрия / В.А. Лиопо, В.В. Война // Учебное пособие. – Гродно: ГрГУ, – 2003.

82. Комплексный анализ структуры карбида кремния, выращенных на кремнии в установках вакуумной эпитаксии из гидридов и углеводородов / Л.К. Орлов [и др.] // Журнал структурной химии. – 2010. – 51. – С. 148-154.

83. Г.Е. Абросимова. Тонкая структура ГЦК-нанокристаллов в сплавах на основе Al и Ni / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин // Физика твердого тела. – 2002. – Том 44. – Вып. 6. – С. 961-965.
84. Epitaxial growth on on-axis substrates / A. Henry [et al.] // Silicon Carbide Epitaxy, – 2012. – P. 97-119.
85. В.А. Швец. Эллипсометрия. Учебно-методическое пособие к лабораторным работам / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев. – Новосибирск: - 2013. – С. 87.
86. V. P. Tolstoy. Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films / V.P. Tolstoy, I.V. Chernyshova, V.A. Skryshevsky.- New Jersey, John Wiley & Sons Inc., – 2003. – P. 710.
87. Y. Li. Molecular dynamics simulation of C/Si ratio effect on the irradiation swelling of b-SiC / Y. Li, W. Xiao, H. Li // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – 480. - P. 75-79.
88. Л.А. Кашарина. Исследование влияния структуры и состава пленок аморфного гидрогенизированного карбида кремния на механизмы переноса заряда: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, специальность 01.04.07. - Ставрополь, - 2009. – С. 130.
89. Fluoroformic acid anhydride, FC(O)OC(O)F / H. Pernice [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2002. –V. 41. – Iss. 20. – P. 3832 – 3834.
90. H. Shaik. Influence of Si–C bond density on the properties of a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> thin films / H. Shaik, K.H. Thulasi Raman, G. Mohan Rao // Applied Surface Science. – 2012. – 258. – P. 2989 – 2996.
91. Структура и состав пленок карбида кремния, синтезированных методом ионной имплантации / К.Х. Нусупов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2014. - Том 56. - вып. 11. - С. 2231-2245.
92. FTIR analysis of a-SiC:H films grown by plasma enhanced CVD / T. Kaneko [et al.] // Journal of Crystal Growth. – 2005. - Vol. 275. - P. 1097–1101.
93. R. Saleh. Infrared absorption in a-SiC:H alloy prepared by d.c. sputtering / R. Saleh, L. Munisa, W. Beyer // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 426. – P. 117–123.

94. Marius D. Stamate. Strong dependence of IR absorption in a-SiC:H dc magnetron sputtered thin films on H<sub>2</sub> partial pressure // Applied Surface Science. – 2001. - V. 172. - P. 47-50.

95. M.H. Brodsky. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering / M.H. Brodsky, M. Cardona, J.J. Cuomo // Phys. Rev. B. – 1977. - V. 16. - P. 3556–3571.

96. Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon / A.A. Langford [et al.] // Physical Review B. - 1992. - V. 45. - P. 367–377.

97. Е.А. Баранов. Синтез тонких пленок a-SiO<sub>x</sub>: H методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой / Е.А. Баранов, А.О. Замчий, С.Я. Хмель // Письма в ЖТФ. – 2015. – Том 41. – Вып. 20. – С. 89-95.

98. В.М. Иевлев. Рост и субструктура конденсированных пленок // Воронеж, Издательство Воронежского государственного технического университета, – 2000.

99. В.А. Лабунов. Пористый кремний в полупроводниковой электронике / В.А. Лабунов, В.П. Бондаренко, В.Е. Борисенко // Зарубежная электронная техника. - 1978. - № 15. - С. 3–47.

100. L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. - 1990. - V. 57. - P. 1046-1048.

101. G. Bomchil. Porous silicon: the material and its application in silicon-on-insulator technologies / G. Bomchil, A. Halimaoui, R. Herino // Appl. Surf. Sci. - 1989. - V. 41/42. - P. 604-613.

102. Ed. by L. Canham. Properties of porous silicon. – Malvern: DERA. - 1997. – 400 p.

103. Балагуров Л.А. Пористый кремний: Получение, свойства, возможные применения // Материаловедение. - 1998. - Вып. 1. - С. 50–56; - Вып. 3. - С. 23–45.

104. V.G. Shengurov, V. N. Shabanov, N. V. Gudkova, B. Ya. Tkach // Выращивание методом МЛЭ гомоэпитаксиальных слоев кремния на поверхности

пористого кремния после низкотемпературной очистки ее в вакууме. Микроэлектроника. - 1993. - Том 22. - № 1. - P. 19-21.

105. N. Naderi. Nanocrystalline SiC sputtered on porous silicon substrate after annealing / N. Naderi, M. Hashim // Mater. Lett. - 2013. - V. 97. - P. 90-92.

106. Growth and characterization of GaAs epitaxial layers on Si/porous silicon/Si substrates by chemical beam epitaxy / S. Saravanan [et al.] // J. Appl. Phys. - 2001. - V. 89. - P. 5215-5218.

107. Heteroepitaxy of PbS on porous silicon / V. Levchenko [et al.] // Thin Solid Films. – 1999. - Vol 348. - P. 141-144.

108. Porous silicon: a buffer layer for PbS heteroepitaxy / V. Yakovtseva [et al.] // Phys. status solidi (a). – 2000. - V. 182, - P. 195-199.

109. Исследование ИК фотодиодов на основе PbTe, полученных на буферном подслое пористого кремния / Л.В. Беляков // Физика и техника полупроводников. – 1997. - В. 31. - С. 93-95.

110. C. Chang. Characterization and fabrication of ZnSe epilayer on porous silicon substrate/ C. Chang, C. Lee // Thin Solid Films. - 2000. - V. 379. - P. 287-291.

111. MOCVD growth of GaN on porous silicon substrates / H. Ishikawa [et al.] // J. Cryst. Growth. - 2008. - V. 310. - P. 4900-4903.

112. A. Halimaoui. Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 1993. - V. 63. - P. 1264-1266.

113. Microtwins and twin inclusions in the 3C-SiC epilayers grown on Si(001) by APCVD / Z. Xinhe [et al.] // Science in China (series A). – 2001. - V. 44, - № 6, - P. 777-782.

114. Heteroepitaxial growth of (111) 3C-SiC on well-lattice-matched (110) Si substrates by chemical vapor deposition / Sh. Nishino [et al.] // Applied Physics Letters. - 2004, - 84, - P. 3082-3084.

115. The effects of carbonized buffer layer on the growth of SiC on Si / Y.S. Wang [et al.] // J. Cryst. Growth. - 1999, - 201/202, - P. 564-567.

116. A. Addamiano. Chemically formed buffer layers for growth of cubic silicon carbide on silicon single crystals / A. Addamiano, P. H. Klein // *J. Cryst. Growth.* - 1984, - 70, - P. 291-294.
117. <http://imagej.net/ImageJ>, 01.11.2018.
118. С.С. Горелик. Рентгенографический и электроннооптический анализ (практическое руководство) / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков // Москва: Издательство «Металлургия», - 1970. - С. 126.
119. J.A. Freitas. Optical studies of undoped and doped wide bandgap carbide and nitride semiconductors / J.A. Freitas, Jr. Moore, W.J. Moore // *Brazilian Journal of Physics.* – 1998. – V. 28. – №. 1.
120. H. Zhuang. Low temperature hetero-epitaxial growth of 3C-SiC films on Si utilizing microwave plasma CVD / H. Zhuang, L. Zhang, T. Staedler, X. Jiang // *Chem. Vap. Deposition.* – 2013. – 19. – P. 29-37.
121. Optical properties of cubic SiC grown on Si substrate by chemical vapor deposition / Z.C. Feng // *Microelectronic Engineering.* – 2006. – V. 83. – P. 165–169.
122. Y.F. Chen. Characterization of 3C-SiC micro-pillars on Si(100) substrate grown by vapor-liquid–solid process / Y.F. Chen, X.Z. Liu, X.W. Deng, Y.R. Li // *Thin Solid Films.* – 2009. – 517. – P. 2882–2885.
123. Raman scattering of SiC: Estimation of the internal stress in 3C-SiC on Si / H. Mukaida [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 1987. – 62. – P. 254-257.
124. Structural and optical properties of nc-3C–SiC films synthesized by hot wire chemical vapor deposition from SiH<sub>4</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub> mixture / H. Shen [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2012. – 522. – P. 36–39.
125. D. Olego. Pressure dependence of the optical phonons and transverse effective charge in 3C-SiC / D. Olego, M. Cardona // *Physical Review B.* – 1982. - Vol. 25. - № 6. - P. 3878–3888.
126. B.E. Deal. General relationship for the thermal oxidation of silicon / B.E. Deal, A.S. Grove // *Journal of Applied Physics.* – 1965. – 36. – 12. - P. 3770–3778.
127. Д.М. Курмашева. Адсорбция и процессы переноса молекул воды в пористых и мелкодисперсных средах: диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук, специальность 01.04.07. - Москва, - 2015. –112 с.

128. E. Bruce. Thermal oxidation kinetics of silicon in pyrogenic H<sub>2</sub>O and 5% HCl/H<sub>2</sub>O mixtures // *Solid-state Science and Technology*. - 1978, - 125, - 4, - P. 576.

129. С.А. Кукушкин. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент / С.А. Кукушкин, А.В. Осипов // *ФТТ*, - 2008, - 50, - 7, - С. 1188-1195.

130. Л.К. Орлов. Структура и ультрафиолетовая фотолюминесценция пленок 3С-SiC, выращенных на Si(111) / Л.К. Орлов [и др.] // *ФТТ*. – 2009. – 51. – 3. - С. 446-451.

131. Л.К. Орлов. Особенности морфологии и структура нанокристаллических пленок кубического карбида кремния, выращиваемых на поверхности Si / Л.К. Орлов [и др.] // *ФТТ*. - 2009. – 51. - 5. - С. 1018-1023.

132. Л.К. Орлов. Морфология гетероэпитаксиальных пленок 3С-SiC, выращенных на Si(111) методом химической конверсии в вакууме из паров гексана / Л.К. Орлов [и др.] // *ФТТ*. – 2007. - Том 49. - Вып. 4. - С. 600.

133. А.В. Золотов / Моделирование процессов термического отжига и высокотемпературной карбонизации пористого кремния: диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук. Ульяновск, - 2007. – С. 139.

134. K Malek. Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media / K Malek, M.O. Coppens // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. - Т. 119. - №. 5. - P. 2801-2811.

135. R.M.A. Roque-Malherbe. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials // *CRC Press*, – 2007, - P. 132.

136. М. М. Ишанходжаева. Физическая химия. Часть I. Диффузия в системах с твердой фазой. – Санкт-Петербург. – 2012. - С.15-22,.

137. S.E. Albo. Multiscale modeling of transport and residence times in nanostructured membranes / S.E. Albo, L.J. Broadbelt, R.Q. Snurr // *AIChE Journal*. - 2006 - V. 52 - № 11. - P. 3679–3687.

138. E.A. Mason. Gas transport in porous media: The dusty-gas model / E.A. Mason, A.P. Malinauskas // - 1983.
139. Б.М. Костишко. Аномальный характер кинетики затухания фотолюминесценции карбонизированного пористого кремния / Б.М. Костишко [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. - Том 25. - Вып. 6. - С. 13-20.
140. Б.М. Костишко. Фотолюминесценция и деградационные свойства карбонизированного пористого кремния / Б.М. Костишко, Ш.Р. Атажанов, С.Н. Миков // Письма в ЖТФ. – 1998. - Т. 24. - №.16. - С. 24-30.
141. M. Galinsky. The Impact of Microstructure Geometry on the Mass Transport in Artificial Pores / M. Galinsky, U. Senechal // Modelling and Simulation in Engineering. – 2014. - P. 1-7.
142. J. Crank. The Mathematics of Diffusion // Oxford University Press. – 1975. - P. 266.
143. A. Kelly. Crystallography and crystal defects / A. Kelly, G.W. Groves. – London: Longman, - 1970.
144. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/mechanic.html>, 14.11.2018 г.
145. Effect of a GaAs<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> Transition Zone on the Perfection of GaP Crystals Grown by Deposition onto GaAs Substrates / R.H. Saul // J. Appl. Phys. – 1969. – 40. - P. 3273–3279.
146. G H. Olsen. Calculated stresses in multilayered heteroepitaxial structures / G H. Olsen, M. Ettenberg // J. Appl. Phys– 1977. – 48. – P. 2543 – 2547.
147. Stresses in chemical vapor deposited epitaxial 3C-SiC membranes / C.M. Su [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1995, - 77, P. 1280 - 1283.
148. И.А. Случинская // Основы материаловедения и технологии полупроводников // Москва — 2002.
149. X. Ma. Nondestructive Defect Characterization of SiC Substrates and Epilayers / X. Ma, T. Sudarshan // Journal of Electronic Materials. – 2004. V. 33. – №. 5. – P. 450-455.

150. H. Ohtani. Thermodynamic Study of Phase Equilibria in Strained III-V Alloy Semiconductors / H. Ohtani, K. Kobayashi, K. Ishida // Journal of Phase Equilibria. – 2001. – V. 22. – P. 276-286.

151. L.B. Freund. A critical thickness condition for a strained compliant substrate/epitaxial film system / L.B. Freund, W.D. Nix // Appl. Phys. Lett. – 1996. – T. 69. – P. 173-175.

152. Ю.Б. Болховитянов. Кремний-германиевые эпитаксиальные пленки: физические основы получения напряженных и полностью релаксированных гетероструктур / Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков, С.И. Чикичев // УФН. – 2001. – Том 171. – № 7. – С. 689–715.

153. Residual stress characterization of polycrystalline SiC films on Si(100) deposited from methylsilane / F. Liu [et al.] // Journal of Applied Physics, - 2009, - 106, - P. 013505.

154. Residual stress in CVD-grown 3C-SiC films on Si substrates / A.A. Volinsky [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. -2008, - Vol. 1069.

155. Assessing biaxial stress and strain in 3C-SiC/Si (001) by raman scattering spectroscopy / D.N. Talwar [et al.] // Journal of Material Sciences & Engineering, - 2017, - Vol. 6, - Is. 2, - P. 1–8.