

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

**Султанов Азрет Оюсович**

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

Специальность 01.04.10 – «физика полупроводников»

Автореферат диссертации  
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

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы.

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 – 4]. 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 300 нм [3]. 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 - 6]. В этом случае податливый остов пористого материала должен подстраиваться под параметры синтезируемой пленки 3C-SiC, уменьшая величину внутренних напряжений [4]. 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.

**Объектами исследования** в настоящей работе являются слои карбида кремния кубического политапа (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 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).

**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), Международной научно-практической конференции 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).

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** кратко обосновывается актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований, отмечена научная и практическая значимость полученных данных, приведены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** описана структура и физические свойства карбида кремния. Рассмотрены основные методы эпитаксиального выращивания слоев 3C-SiC на кремнии. Проведен анализ литературных данных по использованию подложек с приповерхностным пористым слоем для эпитаксии широкозонных полупроводниковых соединений. Приведены литературные данные, касающиеся процессов карбидизации пористого кремния.

**Во второй (методической) главе** определены области значений технологических параметров гетероэпитаксии 3C-SiC из газовой фазы на кремнии монокристаллическом (давления в ростовой камере, температуры, соотношения потоков прекурсоров [Si]/[C]), наиболее оптимальные с точки зрения кристаллического совершенства и морфологии поверхности синтезируемых слоев.

Также проведено исследование влияния режимов формирования на параметры мезопористых слоев кремния. На основе экспериментальных данных построены зависимости, отражающие кинетику формирования слоев мезопористого кремния и позволяющие задавать режимы формирования пористых слоев с требуемой толщиной и пористостью.

**В третьей главе** представлено экспериментальное и теоретическое исследование процессов карбидизации мезопористого кремния, как начальной стадии процесса выращивания слоя 3C-SiC из газовой фазы.

Для сравнительной оценки характеристик синтезируемых пленок использовались подложки монокристаллического кремния с пористым слоем (пластины Si (100) диаметром 76 мм со слоем мезопористого кремния толщиной 2 мкм) и без. Карбидизацию экспериментальных образцов проводили в CVD-реакторе душевого типа с холодными стенками в системе  $H_2-C_2H_4$ . Процесс осуществляли в две стадии. На первом этапе происходил нагрев подложки в потоке  $H_2$ . Скорость подъема температуры составляла 30 град/мин. На втором этапе в поток  $H_2$  (1000 см<sup>3</sup>/мин) добавлялся этилен (15 см<sup>3</sup>/мин). Карбидизация проводилась при температуре подложки 1100°C и процессном давлении 5 торр. Время карбидизации варьировалось в диапазоне 3 – 15°мин.

Для исследования морфологии и состава экспериментальных образцов использовали растровый электронный микроскоп LYRA 3 (Tescan) с рентгеновским микроанализатором. Толщину слоя 3C-SiC на монокристаллическом кремнии определяли путем анализа РЭМ-изображений

поперечного скола структуры (рисунок 1, а). Измеренные таким образом толщины подтверждаются данными энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Профиль интенсивности линии  $SiK_{\alpha}$  вдоль скола (рисунок 1, б) дает представление о распределении углерода в объеме образца.

Поскольку прямое наблюдение карбидизированного слоя на пористом кремнии было затруднено, для определения его толщины экспериментальные образцы SiC/por-Si подверглись травлению в водном растворе KOH (30%) при температуре 70 °С (травление кремния). После полного отделения от подложки и промывки в деионизированной воде свободные пленки карбида кремния располагали на специальных медных сетках (рисунок 1, в). Толщины пленок SiC, определенные по РЭМ-изображениям, приведены в таблице 1.

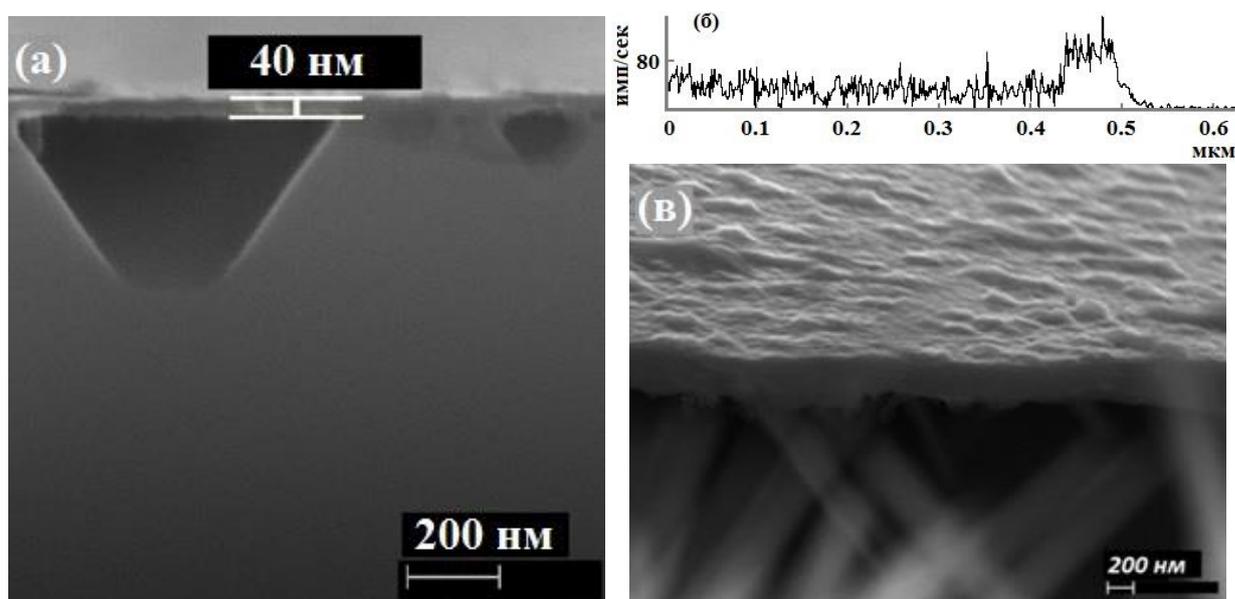


Рисунок 1 – РЭМ-изображение поперечного скола структуры SiC/Si (а); профиль интенсивности линии  $SiK_{\alpha}$  вдоль представленного скола (б); РЭМ-изображение свободной пленки SiC после удаления пористой подложки (в)

Таблица 1.

Толщины пленок SiC

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

Аппроксимация экспериментальных данных по толщине пленок карбида кремния на монокристаллическом кремнии имеет вид корневой зависимости от времени карбидизации  $t$  (рисунок 2), что соответствует диффузионной модели Дила-Гроува [7].

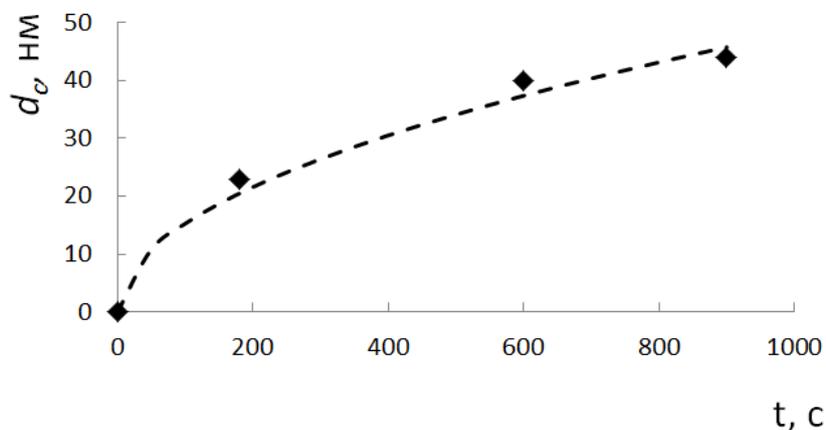


Рисунок 2 - Зависимость квадрата толщины  $d_c$  пленки SiC от времени карбидизации  $t_{\text{карб}}$

Рентгенофазовый анализ экспериментальных образцов проводили на дифрактометре Ultima IV (Rigaku) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -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 рентгеновские дифракционные спектры экспериментальных образцов, полученных на монокристаллической и пористой подложках, представлены на рисунке 3 (кривые 1 и 2 соответственно). На приведенных рентгенограммах индицируются линии при  $2\theta = 41,40^\circ$ , соответствующие дифракционному отражению от плоскостей семейства (200) 3C-SiC [8] и их второй порядок при  $2\theta = 89,98^\circ$ .

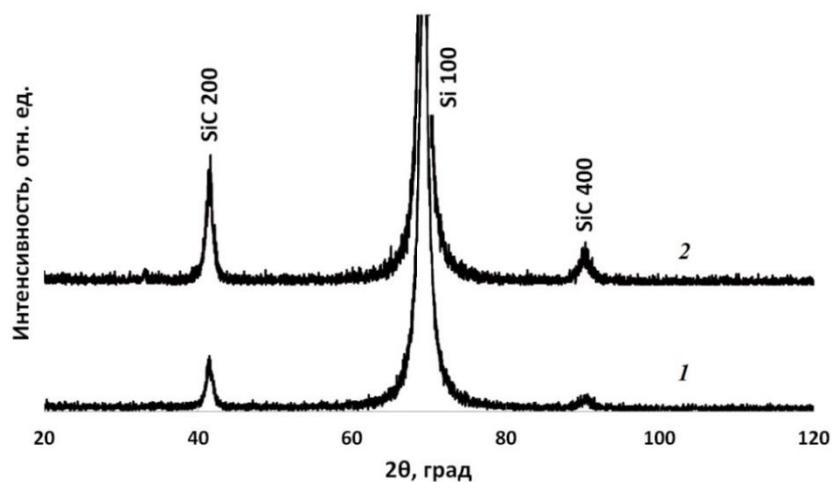


Рисунок 3 - Рентгеновские дифракционные спектры образцов, полученных на монокристаллической кремниевой подложке (1) и на подложке с пористым слоем (2), время карбидизации 15 мин

Слой пористого кремния представляет собой монокристаллический остов, в котором в результате электрохимической обработки образована система пор (рисунок 4, а, б). Такие поры при использовании кремния с кристаллографической ориентацией (100) могут быть сведены к массиву каналов цилиндрической формы, направленных перпендикулярно поверхности пластины (рисунок 4, в). Иными словами, пористый кремний можно представить в виде протяженных элементов объема, ориентированных параллельно направлению потока углерода [9, 10], и, опираясь на экспериментальные данные, рассчитать эффективный коэффициент диффузии в виде:

$$AD_{эфф} = \sum A_i D_i, \quad (1)$$

где  $A$  – площадь поверхности материала,  $A_i$  – площадь поперечного сечения  $i$ -го элемента объема,  $D_i$  – коэффициент диффузии в  $i$ -м элементе объема. Таким образом, диффузия углерода в пористом кремнии может идти как через поры, так и через “сплошной” материал. Эффективный коэффициент диффузии в этом случае описывается уравнением:

$$D_{эфф} = aD_{пор} + (1 - a)D_C, \quad (2)$$

где коэффициент  $a$  – доля площади открытых пор на планарной поверхности образца;  $D_{пор}$  – коэффициент диффузии в порах,  $D_C = (2,9 \pm 0,5) \times 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$  – коэффициент диффузии углерода в SiC. Анализ экспериментальных данных (рисунок 5) приводит к линейной зависимости параметра  $a$  от времени карбидизации:

$$a = a_0 - \alpha t, \quad (3)$$

где  $a_0 = 0,045$  – доля площади открытых пор на поверхности при  $t = 0$ ,  $\alpha = 0,0000427 \text{ с}^{-1}$ .

Критерием, определяющим механизм диффузии в порах, является число Кнудсена:

$$K_n = \frac{\lambda}{d}, \quad (4)$$

где  $\lambda$  – средняя длина свободного пробега молекулы, м;  $d$  – диаметр поры, м. При диаметре пор 13 нм и  $K_n = 2,15 \times 10^5 \gg 1$  (рисунок 4, г), диффузия через поры идет по механизму Кнудсена [11, 12]:

$$D_{Кн} = \frac{2}{3} \bar{r}_n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = V \bar{r}_n(t), \quad (5)$$

где  $D_{Kn}$  – коэффициент кнудсеновской диффузии;  $\bar{r}_n$  – среднеарифметический радиус пор;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура процесса, К;  $M$  – молярная масса вещества. Параметр  $V$ , нм/с – средняя скорость атомов углерода в порах цилиндрической формы. При кнудсеновской диффузии атомы углерода, достигая стенок пор, адсорбируются на них и после десорбции движутся в произвольном направлении. Адсорбция атомов на стенках пор снижает плотность диффузионного потока. В этом случае роль межатомных соударений незначительна, и атомы углерода движутся независимо друг от друга, что стирает различия между течением газа как целого и диффузией.

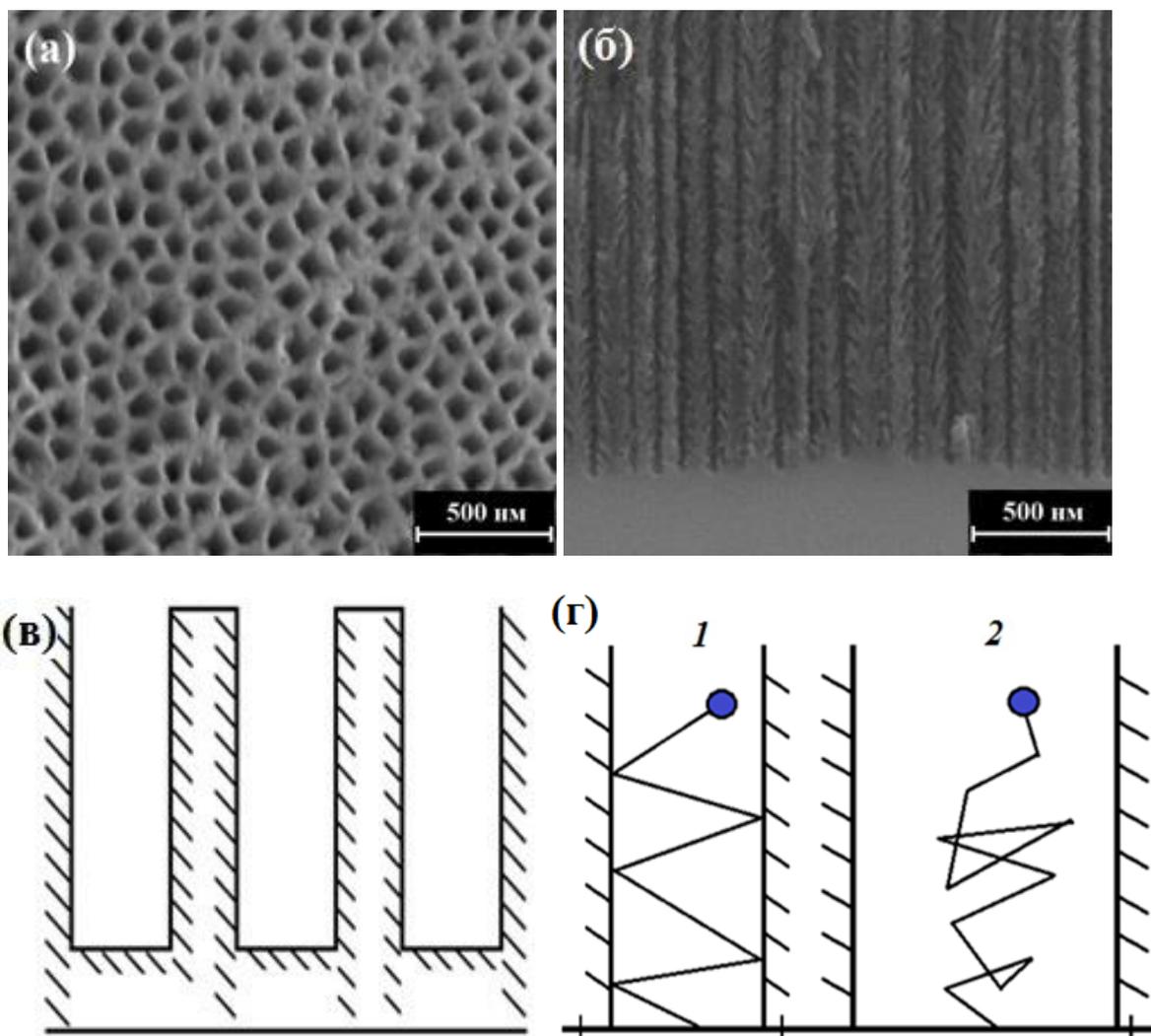


Рисунок 4 - РЭМ-изображение слоя  $\text{por-Si}$ : а – планарной поверхности; б – профиля. Схематическое изображение: в – пористой структуры с идеальной цилиндрической формой пор; г – механизмов диффузии в микропорах:  $K_n \ll 1$  – молекулярного (1);  $K_n \gg 1$  – преимущественно диффузии Кнудсена (2)

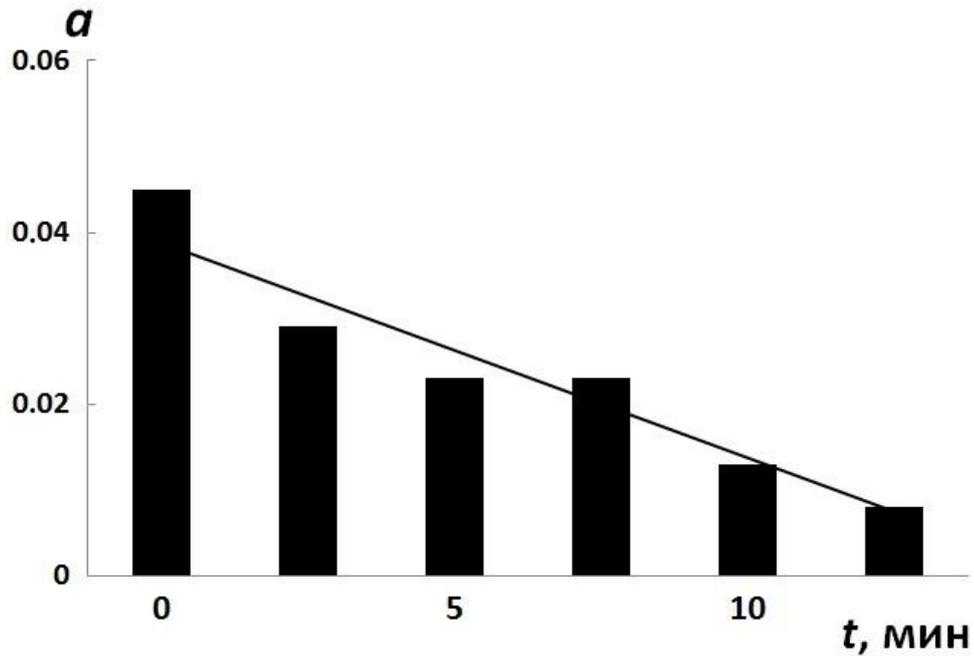


Рисунок 5 - Экспериментальная зависимость доли площади открытых пор  $a$  от времени карбидизации  $t$  и ее аппроксимация. Значения параметра  $a$  получены с помощью программы обработки и анализа РЭМ-изображений планарной поверхности [13]

Выражение (5) справедливо при диффузии через поры с идеально цилиндрической геометрией стенок. Однако необходимо учесть, что в пористом кремнии перенос частиц осложнен рядом факторов – извилистостью пор, пересечением и их разветвлением, переменным сечением. Для учета сложной морфологии пор вводится эмпирический коэффициент проницаемости  $\Pi$ .

$$D_{\text{пор}} = \Pi D_{\text{КН}}. \quad (6)$$

Кроме того, в процессе карбидизации на пористую систему одновременно воздействуют такие факторы, как коагуляция и зарастание пор [14]. Экспериментальная зависимость среднеарифметического радиуса пор от времени (рисунок 6) может быть аппроксимирована квадратичной функцией вида:

$$\bar{r}_{\text{п}}(t) = -\omega t^2 + \nu t + r_0, \quad (7)$$

где  $\omega = 0,00029855 \text{ нм/с}^2$  (фактор зарастания пор) и  $\nu = 0,31 \text{ нм/с}$  (фактор коагуляции пор). Параметр  $r_0 = 6,5 \text{ нм}$  – среднеарифметический радиус пор при  $t = 0$ .

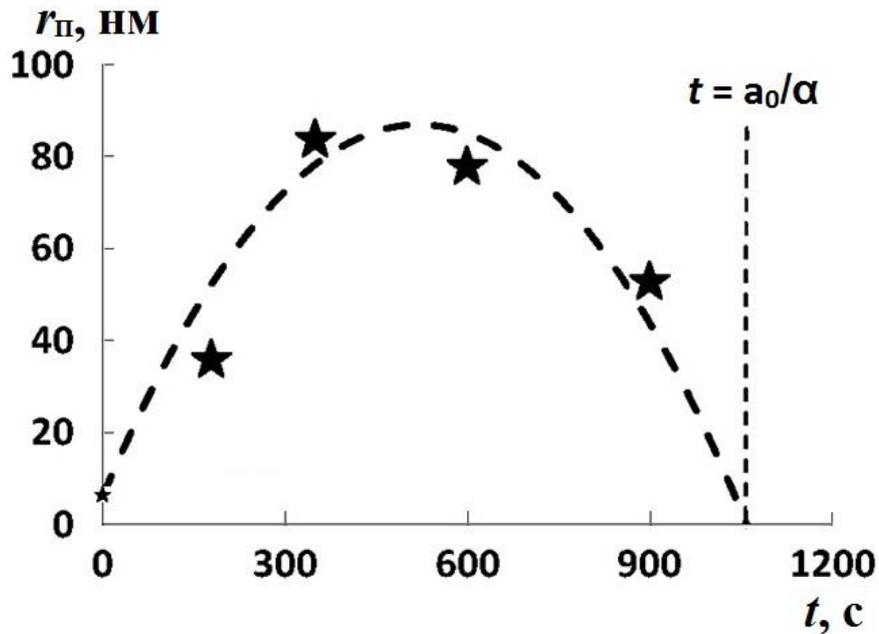


Рисунок 6 - Экспериментальная зависимость среднеарифметического радиуса пор  $\bar{r}_П$  от времени карбидизации (точки) и ее аппроксимация (кривая). Значения  $\bar{r}_П$  получены с помощью программы обработки и анализа РЭМ-изображений планарной поверхности,  $r_0 = 6,5$  нм

Учитывая выражения (3) – (7), получим эффективный коэффициент диффузии:

$$D_{эфф} = D_{эфф0} + [a_0 Rv - \alpha(Rr_0 - D_C)]t - R(a_0\omega + \alpha v)t^2 + \alpha R\omega t^3, \quad (8)$$

где  $R = PV$  – средняя скорость атомов углерода в порах сложной морфологии;  $D_{эфф0} = a_0 Rr_0 + (1 - a_0)D_C$  – эффективный коэффициент диффузии атомов углерода в момент времени  $t = 0$  при отсутствии эффектов перекрытия и коагуляции пор.

Интегрирование уравнения (8) по времени дает выражение для квадрата диффузионной длины атомов углерода ( $d_C^2(t)$ ) или, иными словами, квадрата толщины карбидизированного слоя. Зависимости  $D_{эфф}(t)$  и  $d_C^2(t)$  представлены на рисунках 7, а и 7, б, соответственно. Экспериментальные точки для  $d_C^2(t)$  отмечены звездами с черной заливкой. Увеличение коэффициента диффузии в ходе первой стадии карбидизации, очевидно, связано с преобладанием процесса коагуляции пор (увеличение среднего радиуса пор усиливает вклад кнудсеновской диффузии в общий процесс массопереноса). При переходе через максимум начинает преобладать фактор зарастания пор формирующимся слоем карбида кремния. Областью определения функции  $D_{эфф}(t)$  является интервал времени  $[0; a_0/\alpha]$  (рисунок 7, а). При выходе из указанного интервала начинает действовать модель Дила–Гроува [7].

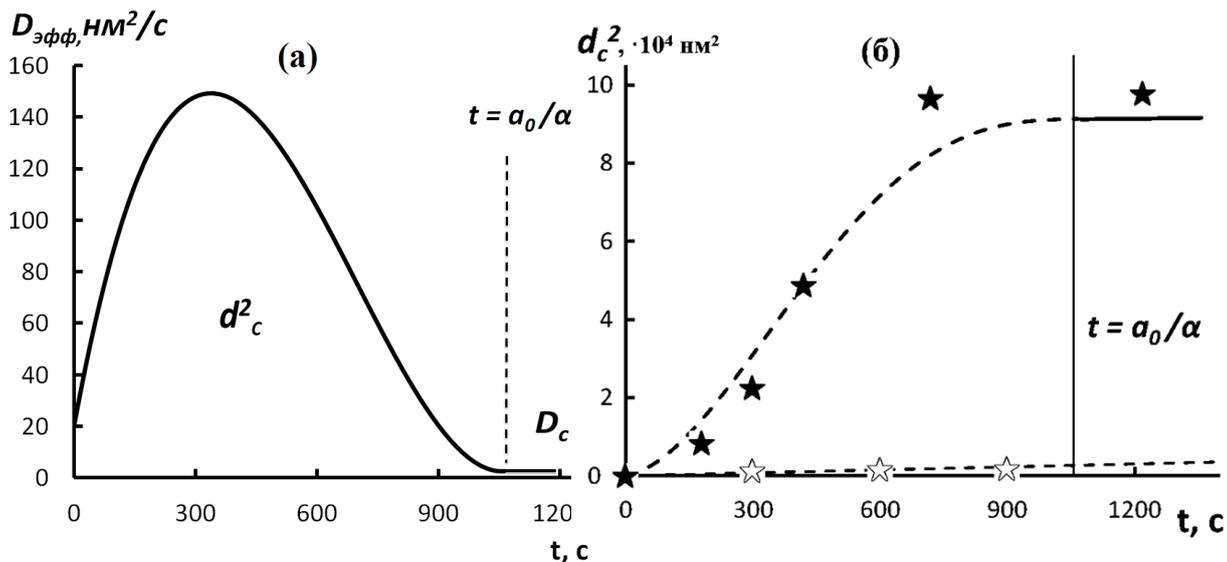


Рисунок 7 - Зависимости  $D_{эфф}(t)$  (а) и  $d_c^2(t)$  (б) с учетом процессов коагуляции пор

Как видно из рисунка 7, б зависимость  $d_c^2$  выходит на насыщение вблизи точки  $a_0/\alpha$ . Значение коэффициента проницаемости  $\Pi$  и теоретическая линия соответствуют положению точки минимума функции  $f(\Pi)$ , представляющей собой сумму расхождений экспериментальных и теоретических значений  $d_c^2$ .

**В четвертой главе** представлено обоснование применения слоя пористого кремния в синтезе релаксированных монокристаллических пленок 3C-SiC. В процессе синтеза, пленка 3C-SiC, подвергается деформации растяжения, которая приводит к образованию релаксирующих дефектов несоответствия, в свою очередь снижающих кристаллическое качество синтезируемых пленок карбида кремния. В главе 1 приведены литературные данные, что применение буферных пористых слоев при гетероэпитаксии полупроводниковых материалов приводит к уменьшению напряжений несоответствия и улучшению кристаллического совершенства выращиваемых слоев. В главе 4 приведено сравнение расчетных и экспериментальных значений напряжений несоответствия структур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si, а также результатов других авторов.

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:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (9)$$

где  $C_{ij}$  - константы жесткости кристалла. 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 3 для случая твердого тела, с кубическим типом решетки. Для растянутой монокристаллической пленки 3C-SiC, при деформации вдоль направлений [100] и [010], упругие напряжения несоответствия описываются с помощью закона Гука в форме:

$$\begin{aligned} \sigma_x = \sigma_y = E \varepsilon, \\ |\varepsilon_z| = \frac{2C_{12}}{C_{11}} |\varepsilon|, \\ E = C_{11} + C_{12} - 2C_{12}^2/C_{11}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\sigma_x$  и  $\sigma_y$  – напряжения вдоль осей координат  $x$  и  $y$  соответственно,  $\varepsilon$  – деформация по осям координат  $x$  и  $y$ ,  $\varepsilon_z$  – деформация по оси  $z$ ,  $E$  – постоянная упругости, ГПа. Карбиду кремния кубического политипа соответствуют константы жесткости  $C_{11}=290$  ГПа и  $C_{12}=235$  ГПа [15, 16].

Также, на этапе охлаждения гетероструктуры 3C-SiC/Si до комнатной температуры, пленка карбида кремния «стягивает» подложку кремния, что приводит к изгибу темплейта.

С учетом сказанного выше, распределение механического напряжения в структуре 3C-SiC/Si можно построить с использованием модели предложенной в [17, 18]. 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 8, а. На систему действуют силы растяжения-сжатия  $F_i$ . Здесь  $i=1$  и  $2$  обозначают подложку кремния и слой карбида кремния соответственно.

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 8, б. Напряжение по оси  $z$  принято равным нулю. Для сведения задачи к одному измерению принимается, что длина выделенного элемента  $L \gg W$ , в этом случае изгибом по ширине можно пренебречь.

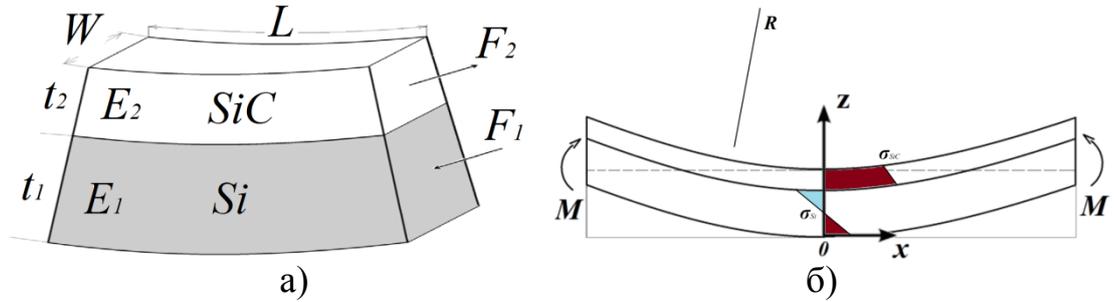


Рисунок 8 – Схема изогнутой двухслойной структуры SiC/Si

Построение эпюр напряжений слоев происходит с помощью условий равновесия сил  $F_i$  и моментов сил  $M_i$ . Условия равновесия представлены выражениями:

$$F_1 - F_2 = 0, \quad (11)$$

$$M_1 + M_2 = F_2 \left( t_1 + \frac{t_2}{2} \right) - F_1 \left( \frac{t_1}{2} \right). \quad (12)$$

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  $\epsilon_{\text{изги}} = t_i/2R$ . Таким образом, деформации в релаксированных слоях можно представить в виде:

$$\epsilon_1 = \frac{t_1}{2R}, \quad \epsilon_2 = \epsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b - \frac{t_2}{2R}, \quad (13)$$

где  $\epsilon_0 = 0,197$  – несоответствие параметров решеток SiC и Si [17];  $\Delta\alpha$  – разность коэффициентов теплового расширения слоев 2 и 1,  $\Delta T = 1280$  °C;  $\rho_0 = 10^6$  (см<sup>-1</sup>) и  $b$  – линейная плотность и модуль вектора Бюргерса системы дислокаций, введенных в пленку. С учетом выражения (13), силы растяжения-сжатия:

$$F_1 = E_1 W \frac{t_1^2}{2R}, \quad F_2 = E_2 t_2 W \left( \epsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b - \frac{t_2}{2R} \right). \quad (14)$$

Уравнения (11) и (14) дают значение для радиуса кривизны структуры:

$$R = \frac{E_1 t_1^2 + E_2 t_2^2}{2E_2 t_2 (\epsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b)}. \quad (15)$$

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

$$\sigma_i(z) = \frac{F_i}{Wt_i} + \frac{E_i}{2R} \left( z - \frac{t_i}{2} \right) \quad (16)$$

где  $z$  - координата в  $i$ -м слое, измеренная со «дна».

Построение эпюр нормальных напряжений при наличии буферного мезопористого слоя проводится по аналогичной схеме с помощью уравнений равновесия.

Условия равновесия также представлены формулами (11) и (12). Деформации в слоях в свою очередь выражаются соотношениями (13) 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  $(1-\Pi)^2$  [19]. В таком случае деформации в слоях:

$$\varepsilon_1 = \frac{t_1}{2R}, \quad \varepsilon_2 = (\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b) \cdot (1 - \Pi)^2 - \frac{t_2}{2R}. \quad (17)$$

Как видно из выражения (17), в гетероструктуре 3C-SiC/por-Si, линейная плотность дислокаций несоответствия определяется выражением:  $\rho = \rho_0 (1-\Pi)^2$ .

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

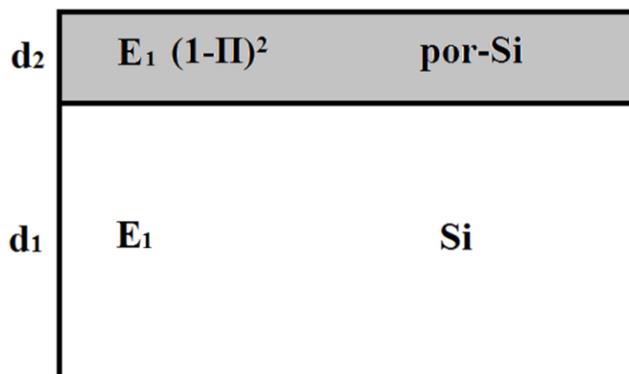


Рисунок 9 – Значения модуля упругости в подложке Si с пористым слоем

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

$$R = \frac{E_1 t_1^2 + E_2 t_2^2}{2E_2 t_2 (\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b)(1 - \Pi)^2}. \quad (18)$$

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

$$R = \frac{E_1 t_1^2}{2E_2 t_2 (\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b)} + \frac{t_2}{2(\varepsilon_0 + \Delta\alpha\Delta T - \rho_0 b)(1 - \Pi)^2}. \quad (19)$$

Изменение радиуса кривизны структуры SiC/por-Si при увеличении пористости подложки приведено на рисунке 10. 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 внутренних механических напряжений системы, то увеличение значения  $R$  в гетероструктуре с пористым буферным слоем подтверждает наличие конкурирующего механизма релаксации. При значении  $\Pi=0$  выражение для радиуса кривизны (18) переходит в форму (15). Значение внутреннего напряжения плавно уменьшается с увеличением пористости (рисунок 11). 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. На рисунке 10 (кривая б) приведен вид выражения (19). В диапазоне реальных значений пористости радиус кривизны  $R$  практически остается неизменным, что существенно отличается от хода зависимости  $R(\Pi)$  при тонком пористом слое. 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 предельных условий, в рамках предложенной модели, позволяет рассматривать тонкий пористый слой как наиболее оптимальный материал буферного слоя для эпитаксиального роста пленок 3C-SiC на подложках Si.

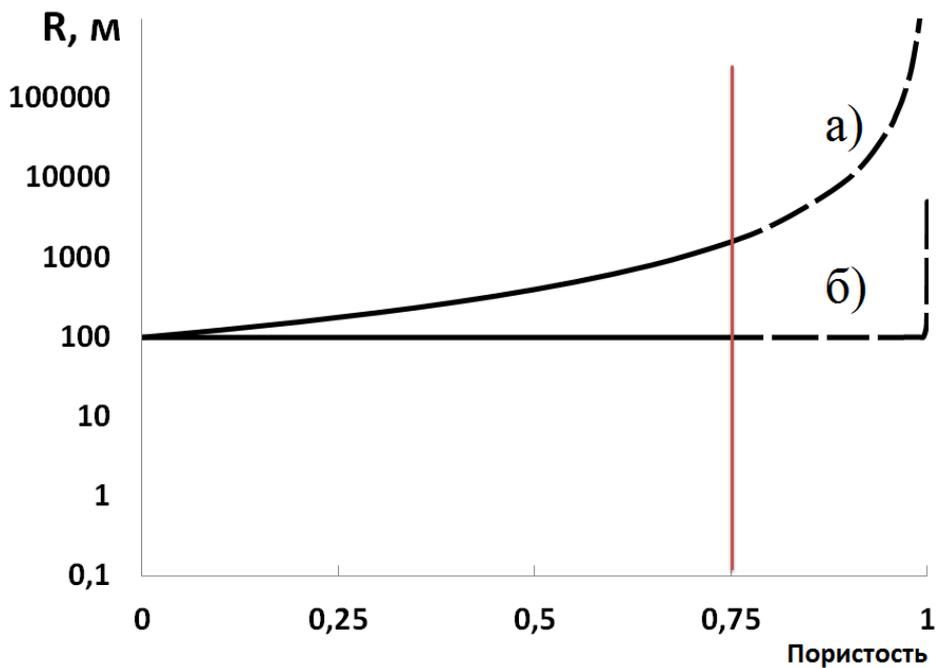


Рисунок 10 – Вид теоретической зависимости  $R(\Pi)$ : а) при  $d_2 \ll d_1$ ; б) при  $d_2 \gg d_1$

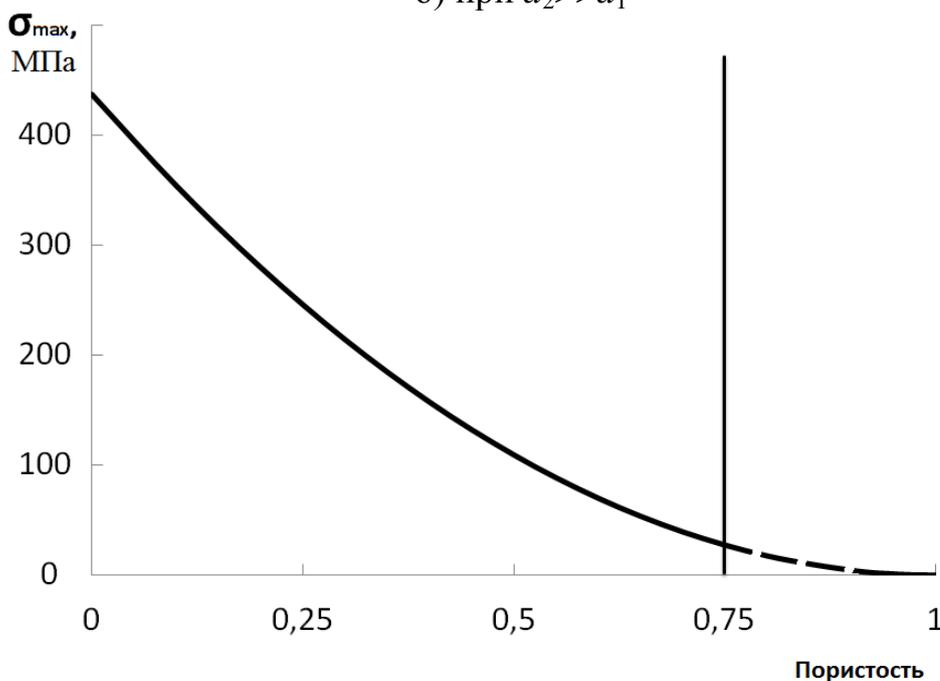


Рисунок 11 – Вид теоретической зависимости остаточного напряжения в пленке 3C-SiC

С помощью выражений (14) – (15) построены эпюры внутренних напряжений структур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si для значения толщины слоя 3C-SiC  $t_2=300$  нм. Вид эпюр приведен на рисунке 12. Значение пористости буферного слоя  $\Pi=0,4$ . При значении  $\Pi=0,4$  ожидается уменьшение механических напряжений в  $e$  раз.

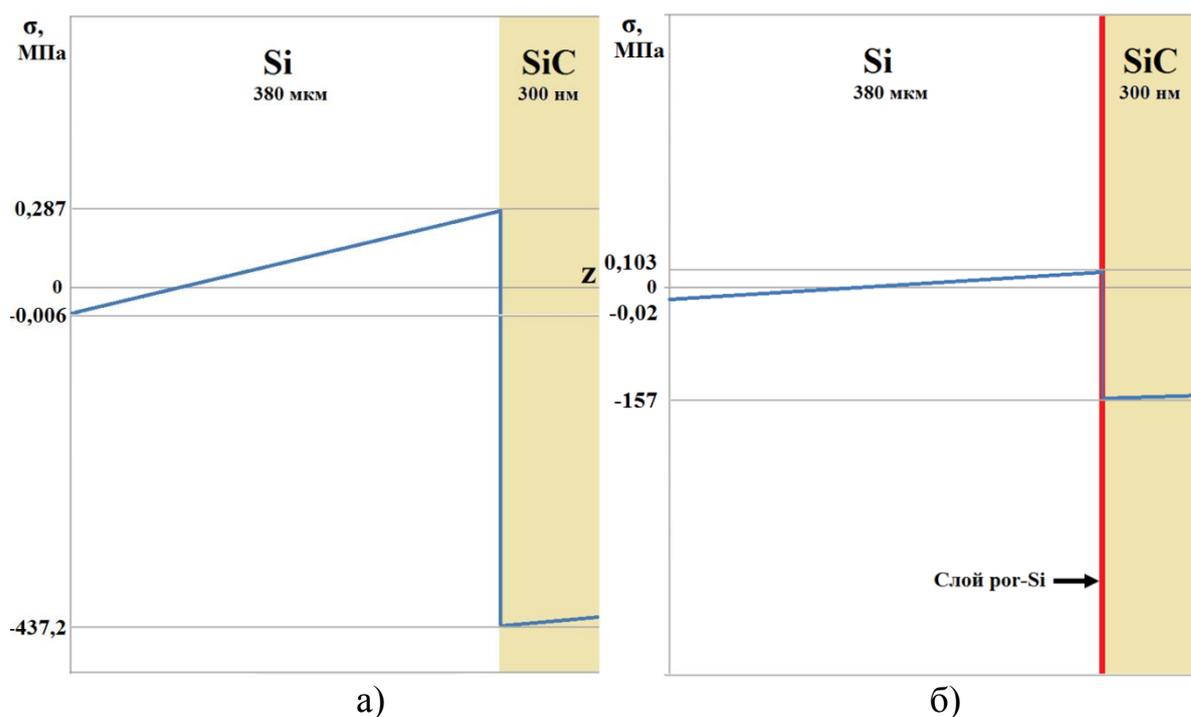


Рисунок 12 – а) Эпюра напряжений несоответствия в объеме гетероструктуры 3C-SiC/Si; б) Эпюра напряжений несоответствия в объеме гетероструктуры 3C-SiC/Si с применением буферного слоя пористого кремния

Таким образом, применение буферного слоя пор-Si с параметром  $\Pi=0,4$  снижает механические напряжения с 437 до 157 МПа, что приводит, согласно выражению (17) к падению плотности дислокаций. Следует заметить, что рассчитанные значения напряжений значительно меньше предела упругости монокристаллического карбида кремния  $\sigma_{\text{уп}}=21$  ГПа [20].

С целью подтверждения истинности полученных теоретических данных проведен расчет остаточных напряжений экспериментальных гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si.

Для определения остаточных напряжений был получен экспериментальный ряд гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si. Синтез пленок 3C-SiC проводился в системе « $\text{H}_2 - \text{C}_2\text{H}_4$ ». Время роста варьировалось в диапазоне 3-15 минут.

Для определения структуры и состава, а также расчета остаточных напряжений синтезированных пленок, экспериментальные образцы исследовались методом рентгеновской дифрактометрии.

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:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{d_0 - d}{d_0} \cdot \frac{E_{100}}{2\mu}, \quad (20)$$

где  $d_0 = 0,21791649$  нм – межплоскостное расстояние 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 [15, 21]. Межплоскостные расстояния определялись анализом рентгенодифракционных спектров экспериментальных образцов, с помощью условия Вульфа-Брэгга.

В таблице 2 приведены рассчитанные по смещению рентгеновских пиков остаточные напряжения в пленках карбида кремния. Расчет остаточных напряжений по формуле (20) дает значения  $\sigma_{\text{ост}}$  приблизительно соответствующие данным по эюграмм механических напряжений. По значениям остаточных напряжений с помощью выражения (17) произведена оценка линейной плотности дислокаций вдоль направления [100] при степени релаксации пленки  $R_{\text{рел}} > 0,95$ . Степень релаксации определяется выражением:

$$R_{\text{рел}} = 1 - \frac{\varepsilon_{\text{ост}}}{\varepsilon_{\text{max}}}, \quad (21)$$

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

Таблица 2

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, эюграммы механических напряжений подтверждены расчетом остаточных напряжений в экспериментальных образцах гетероструктур 3C-SiC/Si и 3C-SiC/por-Si.

В таблице 3 приведены экспериментальные значения остаточных напряжений других авторов.

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

№	Значение остаточных напряжений 3C-SiC/Si, МПа	Метод синтеза пленок и измерения напряжения	Работа
1	550 – 750	Подложки Si(100). LPCVD процесс в среде $CH_6Si - H_2$ . $T_{рост} = 700 \div 850^\circ C$ . Измерение кривизны пластин и расчет остаточных напряжений по формуле Стоуни.	[22]
2	215 – 450	Подложки: Si (100) и (111) 50 мм Тонкие пленки 3C-SiC, нанесенные на кремниевые пластины методом CVD.	[23]
3	450-870	Подложки: Si (001)/ Тонкие пленки 3C-SiC, нанесенные на кремниевые пластины методом CVD.	[24]
4	540	Подложки Si(001) и Si (111). Пленки 3C-SiC, нанесенные на кремниевые пластины методом CVD. Расчет сдвига частот ЛО-фононов в область с более низкими значениями, по сравнению с пленками 3C-SiC без механических напряжений.	[25]

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В ходе выполнения работы получены следующие основные 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 величины рассчитанных механических напряжений в слое 3C-SiC составляли меньше 1 ГПа, в зависимости от условий эпитаксиального роста.

### **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. A.A. Andreev, A.O. Sultanov, A.S. Gusev, N.I. Kargin, E.P. 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.

### **Список цитируемой литературы:**

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.] // ФТП. – 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 // ФТП. - 2015. - Т. 57. - В. 1. - С. 153.
5. Приготовление и исследование карбидизированного пористого кремния / О.М. Сресели [и др.] // ФТП. – 2002. - Т.36. -В.5. - С. 604-610.
6. Formation and structure of mesoporous silicon / N.I. Kargin [et al.] // Russ. Microelectronics. 2014. V. 43. № 8. P. 531. DOI: 10.1134/S106373971408006X
7. В.Е. Deal. General relationship for the thermal oxidation of silicon / В.Е. Deal, А.С. Grove // Journal of Applied Physics. – 1965. – 36. – 12. - P. 3770–3778.
8. Н. Suzie. Growth of 3C-SiC via a Hot-Wall CVD Reactor // Graduate Theses and Dissertations. - 2006.
9. М. Galinsky. The Impact of Microstructure Geometry on the Mass Transport in Artificial Pores / М. Galinsky, U. Senechal // Modelling and Simulation in Engineering. – 2014. - P. 1-7.
10. J. Crank. The Mathematics of Diffusion // Oxford University Press. – 1975. - P. 266.
11. R.M.A. Roque-Malherbe. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials // CRC Press, – 2007, - P. 132.
12. 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.
13. P. Elia. Micropor. Mesopor. Mater. - 2016. - V. 225. - P. 465.
14. 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.
15. А. Kelly. Crystallography and crystal defects / А. Kelly, G.W. Groves. – London: Longman, - 1970.
16. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/mechanic.html>
17. R.H. Saul. 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 // J. Appl. Phys. – 1969. – 40. - P. 3273 – 3279.
18. G H. Olsen. Calculated stresses in multilayered heteroepitaxial structures / G H. Olsen, M. Ettenberg // J. Appl. Phys., – 1977, – 48, – P. 2543 – 2547.
19. Численное моделирование механического поведения модельных хрупких пористых материалов на мезоуровне / И.Ю. Смолин [и др.] // Вестник томского государственного университета. – 2013. - №5. - С. 78-90.
20. Stresses in chemical vapor deposited epitaxial 3C-SiC membranes / С.М. Su [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1995, - 77, P. 1280 - 1283.

21. С.С. Горелик. Рентгенографический и электроннооптический анализ (практическое руководство) / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков // Москва: Издательство «Металлургия», - 1970. - С. 126.
22. 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.
23. Residual stress in CVD-grown 3C-SiC films on Si substrates / A.A. Volinsky [et al.] // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. -2008, - Vol. 1069.
24. 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.
25. 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.