

УДК: 621.315.592

ЭПИТАКСИАЛЬНЫЙ РОСТ ПЛЕНОК 3C-SiC НА ПОДЛОЖКАХ САПФИРА (0001) И КРЕМНИЯ (111) МЕТОДОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОГО ПАРОВОГО ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Р.Е. Бейсенов^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,3}, С.Ж. Токмолдин⁴, А. Игнатьев²¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан, renat7787@mail.ru²Центр перспективных материалов университета Хьюстон, Хьюстон, Техас, США³Институт проблем горения, Алматы, Казахстан⁴Физико-технической институт, Алматы, Казахстан

Абстракт

В работе были получены эпитаксиальные пленки кубического политипа 3C-SiC на подложках Si 111 и сапфира 0001 методом металлоорганического парового химического осаждения (MOCVD), при температурах осаждения 850 °C и 900 °C. В качестве единого источника Si и C было использовано металлоорганическое соединение диэтилметилсилан (DEMS) без газов носителей. Структурный и элементный анализ пленок карбида кремния был исследован методами XRD и Оже-спектроскопии. Морфология и толщина осажденных пленок карбида кремния исследовалась растровым электронным и атомно-силовым микроскопами. Рентгенодифракционным анализом показано что использование диэтилметилсилана в качестве прекурсора позволяет получить кристаллические пленки карбида кремния при температуре 850 °C. Установлено также что при температурах осаждения 850 °C и 900 °C пленки имеют структуру кубического политипа 3C-SiC с ориентацией 111 на обеих подложках. Исследования морфологии пленок показывают, что полученные пленки имеют гладкую поверхность и показывают более высокий кристаллический порядок на подложке сапфира чем на подложке кремния. Толщина пленок была измерена сканирующим электронным микроскопом поперечного среза образцов и составила более 6 мкм, при времени осаждения 2ч. Средняя скорость роста составила 40 нм/мин. Данная работа была выполнена для получения гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния на различных дешевых подложках для дальнейшего их применения в качестве подложечного материала для III группы нитридных светодиодов, фотоприемников в УФ диапазоне а также в газовых сенсорах.

Ключевые слова: эпитаксиальные пленки, кремний, сапфир, осаждение, углерод

Введение

Развитие гетероструктур на основе SiC в основном поддерживается из за необходимости разработки нового поколения устройств, которые могут работать в самых экстремальных условиях. Карбид кремния является одним из наиболее перспективных материалов для высокотемпературной, мощной, быстродействующей и радиационностойкой электроники, благодаря уникальным физическим свойствам, среди которых широкая запрещенная зона (2.4—3.2 eV), высокое критическое поле лавинного пробоя (в 10 раз больше, чем у кремния), высокая насыщенная скорость дрейфа электронов (в 2.5 раза больше, чем у кремния и арсенида галлия). [1]

В области силовой, в том числе быстродействующей электроники наибольший интерес представляют эпитаксиальные структуры на основе карбида кремния; в СВЧ-электронике повышенной мощности домини-

руют композиции GaN/AlN/SiC; в оптоэлектронике особый интерес представляют структуры GaAlN/SiC, обеспечивающие излучение, в том числе в УФ-области спектра[1]. В работе [2] описана новая область применения и использования нанокристаллических пленок 3C-SiC в качестве электродного материала для электрохимии и биоэлектрохимии. Приборы на SiC долговечны и технологичны в изготовлении. Несмотря на то что карбид кремния уступает по ряду параметров другим широкозонным полупроводникам – GaN и AlN, но у них нет собственных подложек, рост происходит на подложках SiC или сапфире. Эпитаксиальный рост – ключевой процесс в технологии получения SiC для полупроводниковой промышленности. В настоящее время интенсивные исследовательские работы по получению эпитаксиальных пленок карбида кремния приборного качества проводят крупнейшие компании, специализирующиеся на производстве полупроводниковых приборов: CREE (США), АВВ (Швеция), «Сименс»

(Германия), «Хитачи» (Япония). Наиболее распространенным методом получения гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния является метод парового химического осаждения (CVD). Ранее в работах [3-7] были получены гетероэпитаксиальные слои SiC на подложках кремния различной ориентации методом (CVD). Методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) были получены гетероэпитаксиальные пленки на различных подложках [8-13]. Монокристаллические подложки SiC идеально подходят как подложечный материал для GaN светодиодов, так как разница между параметрами решетки SiC и GaN очень низкая (3%). Основным недостатком использования монокристаллов подложек SiC их высокая стоимость и ограниченные размеры. Возможным решением этой задачи

будет рост тонких гетероэпитаксиальных пленок карбида кремния на дешевых подложках.

Эксперимент

Рост карбид кремниевых гетероструктур осуществлялся в вертекальном металлическом реакторе методом MOCVD (рисунок 1). Преимуществом выбранного метода является то что атомы для структуры кристалла, переходят из сложных скомбинированных органических молекул газа на нагретую поверхность подложки при этом не нарушая стехиометрии. Энергия тепла проводит к распаду молекул на отдельные компоненты и к их осаждению на поверхности подложки слой за слоем, что гарантирует эпитаксиальный рост пленок при низких температурах.



Рис. 1 – Установка photo-assisted MOCVD

Нагрев образца осуществлялся при помощи нагревательного термостолка и 5-ти галлоговых ламп (мощностью 1000 Ватт каждая) установленных на верхней части реактора. Осаждение проводилось на предварительно очищенных подложках кремния Si(111) и сапфира Al₂O₃ (0001) размером 1.5x1.5 см. Очистка каждой подложки проходила по отдельной технологии: Очистка кремниевой подложки проходила в несколько этапов:

1) Химическое травление в 2% растворе HF в течении 5 минут для удаления естественного оксидного слоя.

2) Удаление загрязнений с поверхности при помощи органических растворителей ацетона и метанола в ультразвуковом очистителе.

По завершению очищения образец промывался дистиллированной водой и продувался в потоке азота. Для очистки подложки сапфира образец был помещен в раствор ксилола на 12 часов для обезжиривания поверхности, после образец протравливался в растворе кислот H₂SO₄ H₃PO₄ с соотношением 3:1 для удаления металлических ионов с поверхности. По завершению образец также промывался дистиллированной водой и продувался в потоке азота. Образец помещался в центре нагревательного столка после чего производилась откачка

ка камеры вакуумным насосом до 10 мТорр. Нагрев термостолка а также ламп накаливания проводился программированным термоконтроллером “Eurotherm”. Поток прекурсора подавался из металлического цилиндра по стальным трубкам которые обворачивались нагревательной лентой и нагревались выше температуры кипения метало-органического соединения (в целях избежания конденсации прекурсора на стенках) металлический цилиндр также помещался в масляную баню которая также нагревалась до 65°C для получения паров прекурсора. Поток подачи прекурсора контролировался высокочувствительным игловым вентилем. Были подобраны оптимальные параметры роста кристаллических пленок SiC. Осаждение проходило при темпе-

ратурах 850°C и 900°C, давлением с потоком прекурсора 80 мТорр и времени осаждения 2 часа. Скорость роста пленок при данных параметрах составила 40нм/мин.

Результаты

Морфология полученных пленок карбида кремния была исследована сканирующим электронным (СЭМ) и атомно-силовым (АСМ) микроскопами. Для измерения толщины пленки были сделаны снимки сканирующего электронного микроскопа поперечного среза образцов осажденных на Si 111 и сапфире 0001 осажденных при температурах 850°C и 900°C (рисунок 2).

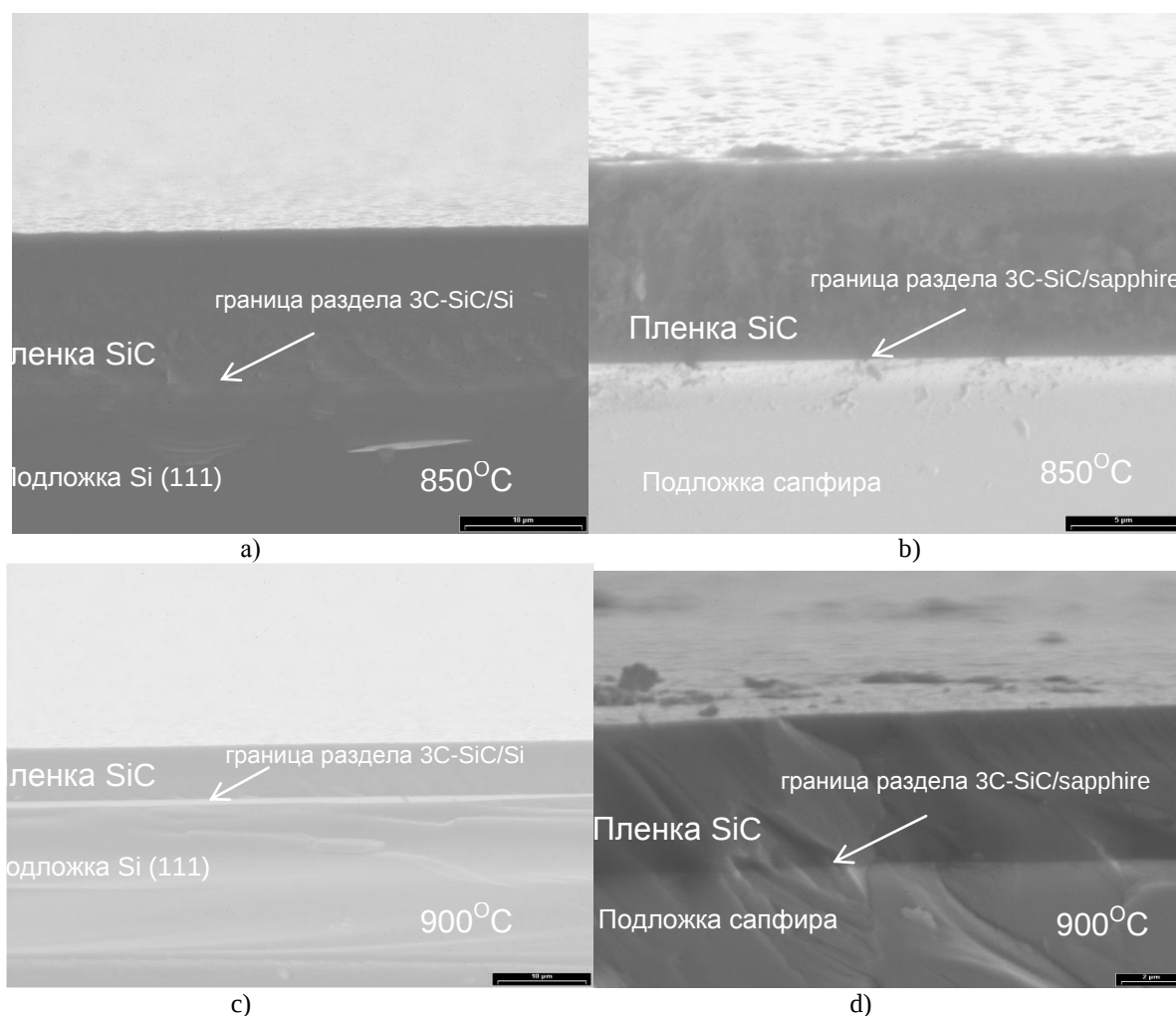


Рис. 2 – Снимки сканирующего электронного микроскопа пленок карбида кремния осажденных при 850°C на подложке кремния 111 (а) и сапфира 0001 (б) а также при 900°C на подложке кремния 111 (с) и сапфира 0001 (д) с использованием диэтилметилсилана в качестве прекурсора в течении 2 часов

Показано, что толщина выращенных пленок составляет от более 6 мкм, при потоке прекурсора 80 мТорр и времени осаждения 2ч.

На рисунке 2д показано что на границе раздела гетероструктуры образца осажденного на сапфире пленка повторяет структуру подложки и

имеет и гладкую поверхность. Рост пленок на кремниевой подложке (рисунок 2с) проходил при одинаковых параметрах как и на сапфире, как показано на снимке поверхность пленок гладкая кристаллическая пленка карбида кремния толщиной 6-7 мкм. Выяснилось что

при более длительном осаждении и большем потоке осаждаемого материала пленки получаются очень толстыми и происходит отслаивание пленки на кремниевой подложке из-за увеличения стресса на границе раздела гетероструктуры (рисунок 3).

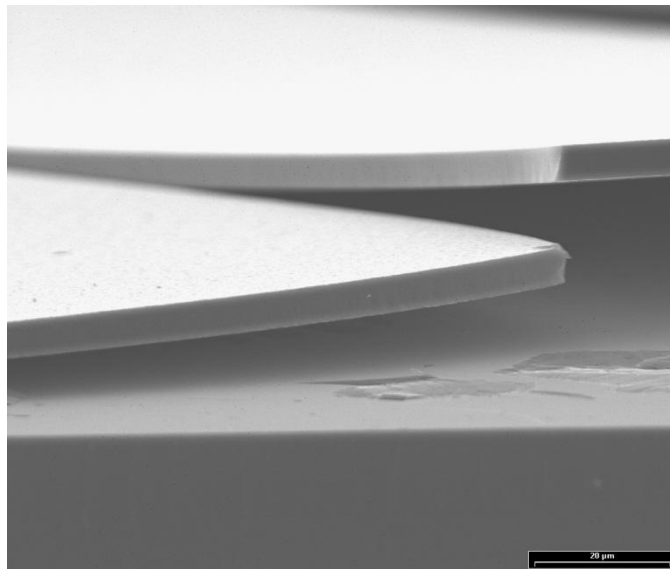
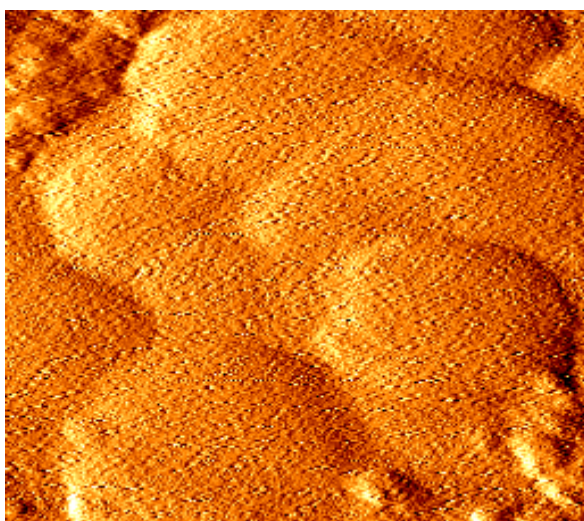


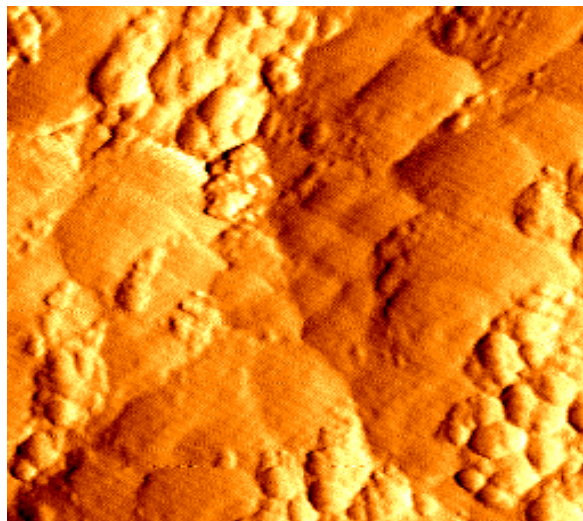
Рис. 3 – Отслоенная пленка SiC, осажденная на Si 111 при времени 3 часа, при потоке прекурсора 80 мТорр при 900°C

Морфология поверхности пленок карбида кремния была исследована АСМ. На рисунке 4а показана пленка осажденная на подложке сапфира, сканирование АСМ показыва-

ет увеличение размера зерен кристалла и более высокий эпитаксиальный порядок чем пленка осажденная на кремниевой подложке рисунок 4б.



а)



б)

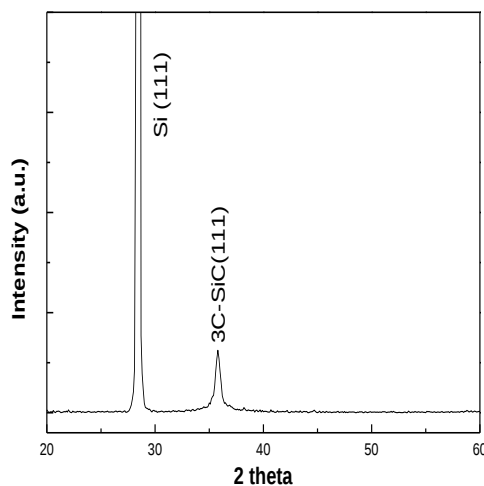
Рис. 5 – Снимки АСМ поверхности пленок SiC на подложке сапфира 0001 (а) и Si 111 (б), осажденных при температуре 900°C

Рентгенодифракционный анализ был сделан на дифрактометре компании Siemens «D5000», анализ показал наличие кристалл-

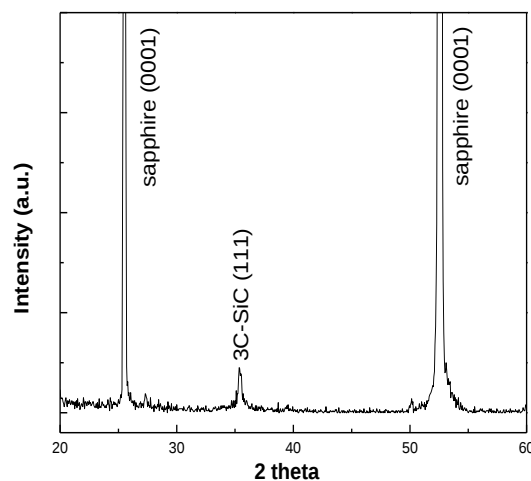
лической структуры кубического политипа 3C-SiC. На рисунках 6(а,б), 7(а,б) показаны рентгенограммы полученных пленок выращенных на

сапфире 0001 и Si 111, видно что пленки имеют одинаковую интенсивность пиков монокристаллического карбида кремния на различных подложках. Также, что при увеличении

температуры осаждения от 850°C до 900°C интенсивность пика кристалличности увеличивается, при том как остальные параметры оставались одинаковыми.

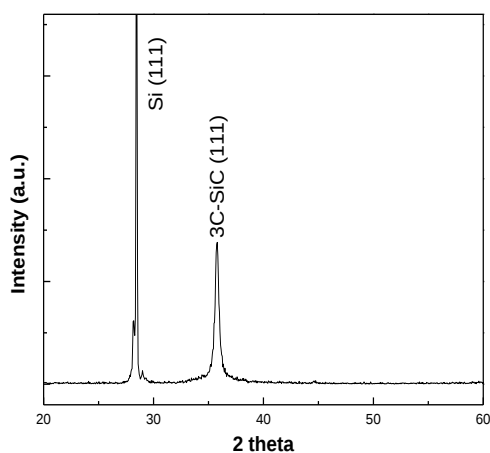


(a)

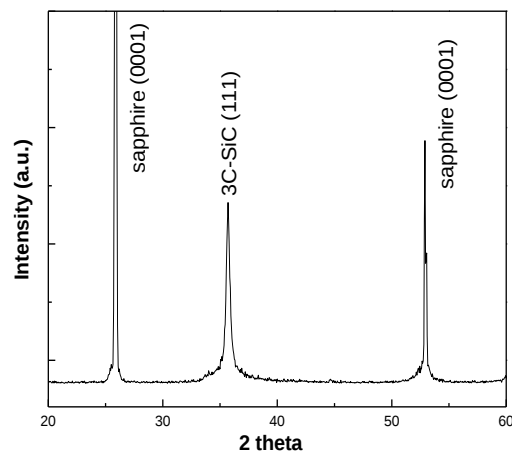


(b)

Рис. 6 – Рентгеновская дифракция пленок карбида кремния, выращенных на подложке кремния Si (111) (a) и на сапфире (0001) (b) при температуре 850°C



(a)



(b)

Рис. 7 – Рентгеновская дифракция пленок карбида кремния, выращенных на подложке кремния Si 111 (a) и на сапфире 0001 (b) при температуре 900°C

Предполагалось что структура подложки должна влиять как матрица на ориентацию выращиваемой пленки, однако результаты данных рентгеновской дифракции видно что ключевым фактором формирования кристаллической структуры является температура подложки.

Элементный анализ приповерхностного слоя был изучен методом Оже спектроскопии. На рисунке 8 показан Оже спектр пленки карбида кремния осажденной при 900°C на подложке сапфира (0001) 8a и Si (111) 8b. На графике показаны пики атомов кремния углерода и кислорода, по интенсивности пиков видно что пики углерода и кислорода доминируют по

сравнению с кремнием, что является следствием того что карбид кремния (SiC) подобно кремнию окисляется с образованием на по-

верхности гомогенной пленки диоксида кремния а также частиц углерода который при низких температурах имеет низкую активность.

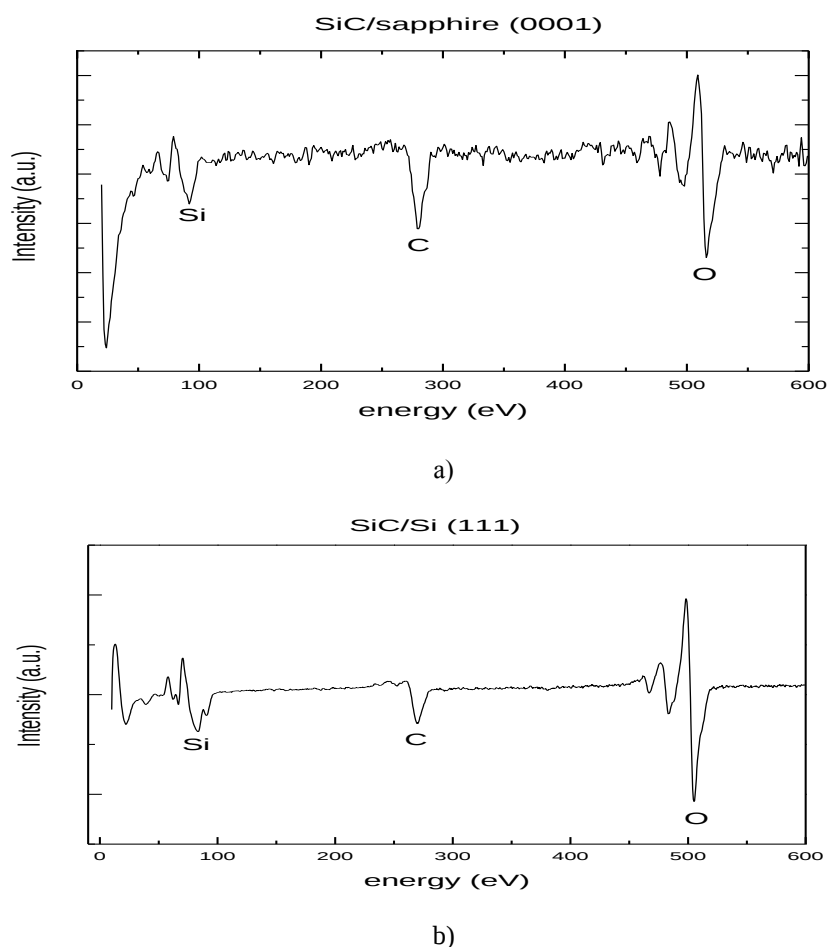


Рис. 8 – Оже спектры пленок осажденных на сапфире 0001 (a) и подложке Si 111(b) при 900°C

На рисунке 9 показан элементный анализ EDX для пленки 3C-SiC осажденной на подложке сапфире при 900°C. Интенсивный пик кремния показывает что пленка выращенная

на подложке сапфира имеет достаточно толстый слой, по этой причине сигнал алюминия в подложке имеет низкую интенсивность.

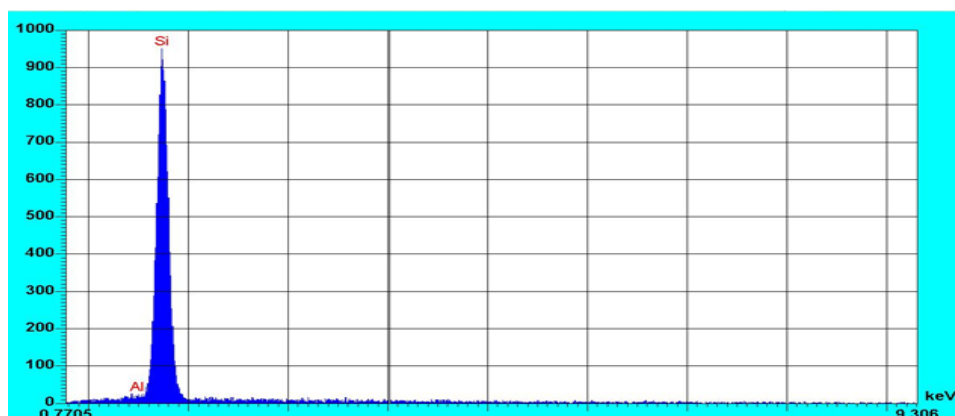


Рис. 9 – Анализ EDS осажденной пленки на подложке сапфира

Заключение

В ходе проведенной работы показана возможность получения однородных эпитаксиальных пленок кристаллического карбида кремния политаипа 3C-SiC. Было установлено, что метод МОСVD с использованием диэтилметилсилана в качестве прекурсора позволяет получить кристаллические пленки β -SiC при температуре 850 °C. Снимки СЭМ поперечного сечения образца показывают что после 2 часов осаждения при и потоке прекурсора 80 мТорр толщина пленки карбида кремния составила более 6 мкм на Si 111 и на сапфире 0001. Сканирование АСМ показывает что пленки SiC имеют гладкую поверхность и высокоориентированную структуру, также что пленка осажденная на сапфире показывает увеличение размера зерен кристалла и более высокий эпитаксиальный порядок чем пленка осажденная на кремниевой подложке. Анализ рентгеновской дифракции показал что полученные пленки имеют кристаллическую структуру кубического политаипа 3C-SiC на обоих подложках Si(111) и сапфира(0001) с ориентацией 111. Данные Оже спектроскопии показывают что пленка покрыта оксидным слоем диоксида кремния а также интенсивный пик углерода что является следствием низкой активности атомов углерода при низких температурах.

Литература

1. В. Лучинин Ю.Таиров Карбид кремния – алмазоподобный материал НАНО-ИНДУСТРИЯ 2010г, вып.1, стр.36
2. Nianjun Yang, Hao Zhuang, Ren Hoffmann Chem. «Electrochemistry of Nanocrystalline 3C Silicon Carbide Films» Eur. J. (2012), 18, 6514 – 6519
3. Митченко И.С., Тарала В.А. Оборудование для выращивания пленок карбида кремния методом газо-химического осаждения. // Материалы XXXIV научно-технической конференции по результатам работы профессорско-преподавательского состава, аспирантов и студентов за 2004 год. Ставрополь, 2005.
4. Madapura S., Steckl A. J., and Loboda M. Heteroepitaxial Growth of SiC on Si(100) and (111) by Chemical Vapor Deposition Using Trimethylsilane. // Journal of The Electrochemical Society, 146 (3), 1999. – P. 1197-1202.
5. Gupta A., Paramanik D., Varma S. and Jacob C. CVD growth and characterization of 3C-SiC thin films. // Bull. Mater. Sci., Vol. 27, No. 5, October 2004. – P. 445–451
6. Ricciardi C., Aimo Boot E., Giorgis F., Mandracci P., Meotto U. M., Barucca G. Polycrystalline SiC growth and characterization. Applied Surface Science 238 (2004) 331-335
7. Hallin C., Ivanov I.G., Egilsson T., Henry A., Kordina O., Janzen E. The material quality of CVD-grown SiC using different carbon precursors. // Journal of Crystal Growth 183, 1998. – P. 163-174
8. Liao F., Oark S., Larson J.M., Zachariah M.R., Girshick S.J. High-rate chemical vapor deposition of nanocrystalline silicon carbide films by radio frequency thermal plasma. // Science direct, materials Letters 57, 2003. – P. 1982-1986
9. Kim H.S., Park Y.J., Choi I.H., Y.-J. b-SiC Thin film growth using microwave plasma activated CH₄ -SiH₄ sources. // Baik Thin Solid Films 341, 1999. – P. 42-46
10. Ricciardi C., Bennici E., Cocuzza M., Mandracci P., Bich D., Guglielmetti V., Barucca G. Characterization of polycrystalline sic layers grown by ecr-pecvd for micro-electromechanical. - systems paper reference: k-x.2 : Thin Solid Films, Volume 427, Number 1, 3 March 2003 , pp. 187-190(4)
11. Ricciardi C., Fanchini G., Mandracci P. Physical properties of ecr-cvd polycrystalline sic films for microelectro-mechanical systems. // Dip. di Fisica and Unità INFM – Politecnico di Torino – I-10129 Torino, Italy. 2003, Pages 1236-1240 13th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
12. Mandracci P., Ferrero S., Cicero G., Giorgis F., Pirri C.F., Barucca G., Reitano R., Musumeci P., Calcagno L., Foti G. Growth and characterization of SiC layers obtained by microwave-CVD. // Thin Solid Films, 2000.
13. Cheng K.L., Cheng H.C., Lee W.H., Lee C., Liu C.C., Yew T.R. Deposition of polycrystalline b-SiC films on Si substrates at room temperature. // Appl. Phys. Lett., 70, 1997, p. 223-225.

EPITAXIAL GROWTH OF 3C-SiC FILMS ON Si (111) AND SAPPHIRE (0001) SUBSTRATES BY MOCVD

R. Beisenov^{1,2}, Z. A. Mansurov^{1,3}, S. Zh. Tokmoldin⁴, B. and A. Ignatiev²¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan, renat7787@mail.ru²Center for Advanced Materials, University of Houston, Houston, Texas, USA³Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan⁴Institute for Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan

Abstract

In this paper were obtained epitaxial films of cubic polytype 3C-SiC on Si 111 and sapphire 0001 substrates by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD), at temperatures of 850 °C and 900°C. As a single source of Si and C were used metal organic precursor diethylmethylsilane (DEMS) without any carrier gas. Structural and elemental analysis of SiC films were investigated by XRD and Auger spectroscopy. Morphology and thickness of SiC films investigated by scanning electron and atomic force microscopes. XRD analysis shows that the use of a precursor diethylmethylsilane gives crystalline films of silicon carbide at temperature 850°C. Was also established that at temperatures of 850°C and 900°C films have a cubic structure of the 3C-SiC polytype with orientation 111 on both substrates. Morphology of grown films shows that the films have a smooth surface and higher crystalline order on sapphire than on silicon substrate. Thickness of the films was measured by cross-sectional scanning electron microscope and shows more than 6 micron thick layer at deposition time of 2 hours. Average growth rate was 40 nm / min. This work shows promise for the development of alternative processes for developing low cost, large area substrates for application to III-nitrides LED and UV photodetector fabrication and also for gas detector application.

ЭПИТАКСИАЛДЫ САПФИР СУБСТРАТ ҮШІН 3C-SiC АСТАРЫНЫҢ ӨСҮІ (0001) ЖӘНЕ Si (111) МЕТАЛОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯЛЫҚ ТҰНДЫРУ ЖОЛЫМЕН

Р.Е. Бейсенов^{1,2}, З.А. Мансуров^{1,3}, С.Ж. Токмолдин⁴, А. Игнатъев²

1 Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан, renat7787@mail.ru

2 Орталық озық материалдар Хьюстон университеті, Техас, Америка

3 Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

4 Физикалық Техникалық институты, Алматы, Қазақстан

Аннотация

Эпитаксиалды пленкалар Si бойынша текше polytype 3C-SiC алынды 850 тұндыру температурада және 900°C OS кезінде, органометаллические химиялық тұндыру (MOCVD) арқылы 111 және сапфир 0001 субстрат. Si және C бір көзі ретінде тасымалдаушы газдар жоқ металлоорганический құрама diethylmethylsilane (DEMs) пайдаланылды. Кремний карбиді пленкалар құрылымы және элементтік талдау РФА және Оже спектроскопия зерттелді. Морфология және кремний карбиді сақтауға пленкалар қалыңдығы растрлық электрондық және атом күш микроскопия зерттелді. РФА талдау материалы ретінде диэтилметилсилана пайдалану 850 ° C температурада кремний карбиді кристалды ұсынады көрсеткендей. Ол сондай-ақ тұндыру температура 850 және 900 ° C операциялық пленкалар екі субстрат 111 бағдар текше политип 3C-SiC құрылымын бар екендігі анықталды. Пленкалар морфология зерттеулер алынған пленка беті тегіс болды және кремний ұлтанды қарағанда ұлтанды жоғары кристалды тәртібі sapifira көрсету екенін көрсетті. Пленка қалыңдығы үлгілерін көлденең қимасының сканерден электронды микроскоптың көмегімен өлшенеді және тұндыру уақыты 2Н астам 6 м болды. орташа өсу қарқыны 40 нм / мин болды. Бұл жұмыс тобы III нитрид светодиодов үшін субстрат материалды УК диапазонда fotopriemnikov, сондай-ақ газ датчиктер-ақ олардың пайдаланылуын одан әрі арзан түрлі субстрат гетероэпитаксиальных кремний карбиді пленкалар алу жүзеге асырылды.