

УДК 548.5, 548.25

*S. SAMBONSUGE\**, *Л.Н. НИКИТИНА\*\**, *Ю.Ю. ЭРВЬЕ\*\*\**, *М. SUEMITSU\**, *С.Н. ФИЛИМОНОВ\*\*\****КАРБИД КРЕМНИЯ НА КРЕМНИИ (110): СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ЭПИТАКСИАЛЬНОГО РОСТА<sup>1</sup>**

Представлены результаты исследования процессов роста карбида кремния на кремнии из монометилсилана. Экспериментально определены условия роста, способствующие формированию «повернутой» эпитаксиальной пленки 3C-SiC(111) на Si(110). С использованием метода функционала электронной плотности проведены расчеты поверхностной энергии чистых и покрытых водородом нереконструированных поверхностей 3C-SiC(111) и 3C-SiC(110). Показано, что смена ориентации эпитаксиальной пленки при уменьшении температуры подложки или увеличении давления монометилсилана может быть обусловлена уменьшением анизотропии поверхностной энергии пленки 3C-SiC вследствие пассивации ее поверхности водородом.

**Ключевые слова:** карбид кремния, кремний, гетероэпитаксия, структура поверхности, поверхностная энергия.

**Введение**

Карбид кремния (SiC) – широкозонный полупроводник, обладающий рядом уникальных физико-химических свойств, таких, как высокая термическая, радиационная и химическая стойкость, высокая твердость и др. Эти свойства делают карбид кремния перспективным материалом для создания высоковольтных и высокотемпературных электронных и оптических приборов, а также для создания микроэлектромеханических систем [1]. Кроме того, карбид кремния вызывает в настоящее время огромный интерес в связи с развитием технологии получения эпитаксиального графена высокотемпературной сублимацией SiC [2]. Однако малый диаметр и чрезвычайно высокая стоимость коммерчески доступных подложек гексагональных модификаций карбида кремния (4H- и 6H-SiC) препятствуют широкому практическому применению этого материала для создания приборов на его основе. В этом плане привлекательной альтернативой является получение подложечного материала путем гетероэпитаксиального роста кубического карбида кремния 3C-SiC на кремниевых подложках [3]. Помимо низкой стоимости и большого диаметра исходных Si-подложек, дополнительным преимуществом данной технологии является ее потенциальная совместимость с процессами традиционной кремниевой технологии.

Существенным препятствием на пути получения высококачественных пленок 3C-SiC на кремнии является большое (~ 20 %) несоответствие параметров решеток 3C-SiC и Si, приводящее к генерации значительного числа дефектов в эпитаксиальном слое. Для решения указанной проблемы была предложена технология роста «повернутых» эпитаксиальных слоев 3C-SiC(111) на Si(110) [4, 5], позволяющая значительно уменьшить несоответствие параметров решеток за счет сопряжения кристаллографических направлений  $[-110] // [-110]$  и  $[-1-12] // [001]$  пленки и подложки. Однако диссоциация пропана и этилена, использовавшихся соответственно в работах [4, 5] в качестве источника углерода, требует очень высоких температур роста (как правило, 1300 °C и выше), что само по себе является причиной возникновения существенных механических напряжений в гетероструктуре из-за большой разницы коэффициентов теплового расширения SiC и Si.

Недавние экспериментальные исследования показали возможность существенного снижения температуры роста пленок 3C-SiC/Si при использовании кремнийорганических соединений в качестве единых источников кремния и углерода. Многообещающие результаты были получены в системе газофазной эпитаксии низкого давления с использованием монометилсилана (CH<sub>3</sub>-SiH<sub>3</sub>), где был продемонстрирован рост монокристаллических эпитаксиальных слоев 3C-SiC/Si при температурах 1000 °C и ниже [6–9]. В работе [10] был продемонстрирован рост «повернутых» гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC(111) на Si(110) методом молекулярно-пучковой эпитаксии из монометилсилана при температуре ~ 1000 °C.

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 13-02-92117) и Японского общества продвижения науки (Kakenhi, грант № 25600091).

Результаты экспериментального исследования закономерностей роста пленок 3C-SiC на Si(110) в зависимости от температуры подложки и давления монометилсилана были представлены в [11], где было показано, что формированию «повернутой» эпитаксиальной пленки 3C-SiC(111) на Si(110) способствует повышение температуры подложки и уменьшение давления монометилсилана. В данной работе полученные ранее экспериментальные данные анализируются с теоретических позиций. Приведены результаты первопринципных расчетов поверхностной энергии чистых и покрытых водородом нереконструированных поверхностей 3C-SiC(111) и 3C-SiC(110). Показано, что смена ориентации эпитаксиальной пленки при уменьшении температуры и/или увеличении давления монометилсилана может быть обусловлена уменьшением анизотропии поверхностной энергии пленки 3C-SiC вследствие пассивации ее поверхности водородом, образующимся в результате частичной или полной диссоциации молекулы монометилсилана на поверхности.

## Эксперимент

### Методика эксперимента

Гетероэпитаксиальные слои кубического карбида кремния на кремнии выращивались методом газофазной молекулярно-пучковой эпитаксии с использованием монометилсилана в качестве единого источника кремния и углерода. В качестве подложки использовался *p*-легированный кремний ориентации (110). После обезжиривания в ультразвуковой ванне с ацетоном (10 мин) и этанолом (10 мин) образцы помещались в высоковакуумную камеру с фоновым давлением не более  $10^{-7}$  Па, где они обезгаживались путем длительного (> 6 ч) отжига при температуре 600 °С. Непосредственно перед началом роста образец подвергался кратковременному отжигу при температуре 1100 °С для удаления слоя естественного окисла с поверхности. Для роста пленки 3C-SiC использовалась двухступенчатая процедура, включающая рост аморфного буферного слоя SiC на Si(110) при температуре 600 °С [12] и собственно рост гетероэпитаксиальной кристаллической пленки 3C-SiC при температурах 850–1050 °С. Кристаллическая ориентация выращенных слоев 3C-SiC/Si(110) определялась с помощью метода рентгеновской дифрактометрии.

### Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены дифрактограммы гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC/Si(110), выращенных при разных температурах подложки и трех различных значениях давления монометилсилана [11]. При давлении  $1,25 \cdot 10^{-1}$  Па (рис. 1, а) во всем исследованном температурном интервале на дифрактограммах можно видеть четко выраженный пик, соответствующий кристаллу 3C-SiC ориентации (110). За исключением самой низкой из исследованных температур, амплитуда дифракционного пика 3C-SiC(111) значительно меньше амплитуды пика 3C-SiC(110), что свидетельствует о росте преимущественно монокристаллической пленки 3C-SiC ориентации (110).

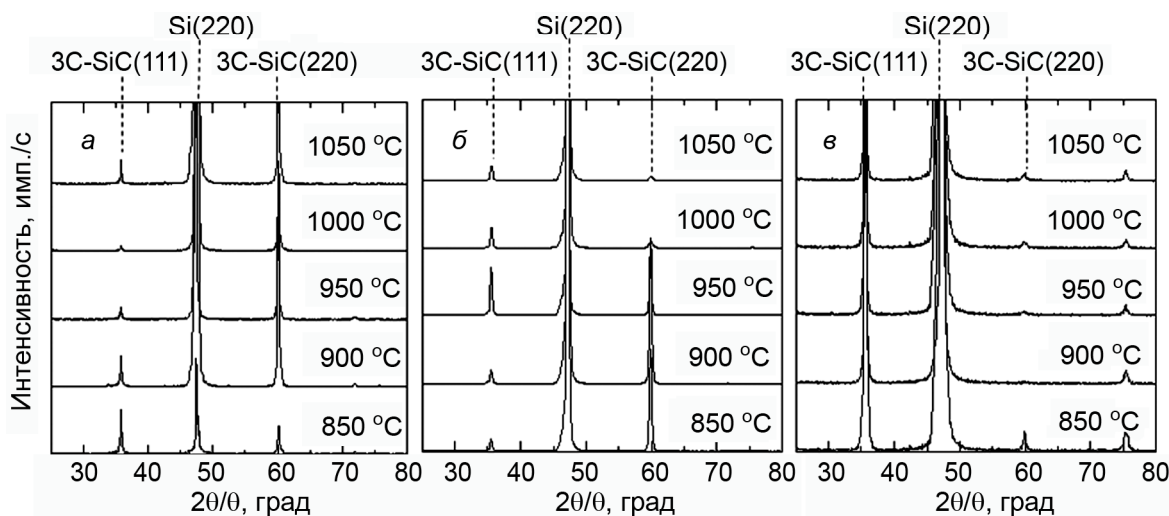


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC/Si(110), выращенных при разных давлениях монометилсилана: а –  $1,25 \cdot 10^{-1}$  Па; б –  $2,5 \cdot 10^{-2}$  Па; в –  $10^{-2}$  Па

При давлении  $2,5 \cdot 10^{-2}$  Па (рис. 1, б) рост монокристаллической пленки 3C-SiC(110) наблюдается только при сравнительно низких температурах подложки. При  $T = 950$  °C и выше амплитуда 3C-SiC(111)- и 3C-SiC(110)-пиков практически одинакова, что означает переход к поликристаллическому росту.

Уменьшение давления монометилсилана до  $10^{-2}$  Па (рис. 1, в) приводит к практически полному исчезновению пика 3C-SiC(110), за исключением самой низкой из исследованных температур (850 °C). Пик 3C-SiC(111), напротив, становится четко выраженным, свидетельствуя о формировании монокристаллической пленки 3C-SiC(111) на поверхности Si(110).

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что увеличение температуры роста и уменьшение давления монометилсилана способствуют формированию «повернутой» эпитаксиальной пленки 3C-SiC(111) на Si(110). Уменьшение температуры и увеличение давления монометилсилана, напротив, способствуют росту пленки «правильной» эпитаксиальной ориентации (110).

Наблюдаемое изменение ориентации эпитаксиальной пленки может быть связано с изменением ее поверхностной энергии вследствие изменения структуры поверхностного слоя или его химического состава при изменении условий роста. Например, степень покрытия поверхности водородом, который освобождается в результате диссоциации молекул-прекурсоров, напрямую зависит от давления монометилсилана и температуры подложки и может влиять на поверхностную энергию кристалла. Далее будут представлены результаты первопринципных расчетов поверхностной энергии поверхностей 3C-SiC(110) и 3C-SiC(111), подтверждающие данную гипотезу.

## Моделирование

### Метод расчета

Поверхности кристалла 3C-SiC моделировались путем периодического повторения модельной ячейки, состоящей из  $N$  кристаллических слоев карбида кремния и слоя вакуума толщиной, эквивалентной толщине шести кристаллических слоев. Расчет полной энергии модельных структур проводился в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием метода псевдопотенциала и пакета программ QUANTUMESPRESSO [13]. Для расчетов были выбраны сохраняющие норму псевдопотенциалы с обменно-корреляционной энергией в форме Perdew – Zunger [14] в скалярном релятивистском приближении (мы использовали псевдопотенциалы Si.pz-vbc.UPF, C.pz-vbc.UPF и H.pz-vbc.UPF из библиотеки QUANTUMESPRESSO [15]). Для энергии обрезания, определяющей количество плоских волн, учитываемых в разложении волновых функций, было выбрано значение 80 Ry. Интегрирование в обратном пространстве и вычисление электронной плотности проводилось с использованием сетки Monkhorst – Pack [16] размером  $6 \times 6 \times 6$  точек зоны Бриллюэна в случае расчетов энергии бесконечного кристалла и  $6 \times 6 \times 1$  точек в случае кристалла, ограниченного поверхностями. Тестовые расчеты с использованием больших энергий обрезания и более плотных сеток  $k$  точек показали, что выбранные параметры обеспечивают достаточную сходимость результатов вычисления полной энергии исследуемой системы. Теоретическая постоянная решетки  $4,34$  Å бесконечного кристалла 3C-SiC, рассчитанная с указанными параметрами, хорошо согласуется с экспериментальным значением  $4,36$  Å.

### Поверхность (110)

При расчетах поверхностной энергии поверхности 3C-SiC(110) атомы трех средних слоев модельного кристалла фиксировались в положениях, соответствующих положениям в объемном кристалле 3C-SiC и теоретическому значению параметра решетки  $4,34$  Å. Положения остальных атомов определялись путем релаксации структуры в процессе самосогласованного расчета. Поскольку в случае ориентации (110) верхняя и нижняя грани модельного кристалла идентичны, его полная энергия может быть представлена в виде

$$E(N) = N\mu_{\text{SiC}} + 2A_{110}\gamma_{110}, \quad (1)$$

где  $N$  – число слоев в модельном кристалле;  $\gamma_{110}$  – удельная поверхностная энергия грани 3C-SiC(110);  $A_{110}$  – площадь, приходящаяся на одну элементарную поверхностную ячейку поверхности (110);  $\mu_{\text{SiC}}$  – химический потенциал объемного карбида кремния. Поверхностная энер-

гия  $\gamma_{110}$  определялась из (1) путем линейной аппроксимации расчетной зависимости полной энергии модельной ячейки  $E(N)$ .

Для оценки влияния адсорбции водорода на поверхностную энергию кристалла 3C-SiC(110) проводился расчет поверхностной энергии  $\gamma_{110}^H$  грани (110), пассивированной атомарным водородом. В расчетах использовалась симметричная кристаллическая структура, описанная выше, однако оборванные связи атомов кремния и углерода на верхней и нижней поверхностях насыщались атомами водорода (по два атома на элементарную ячейку). Полная энергия такого кристалла может быть представлена в виде

$$E(N) = N\mu_{\text{SiC}} + 2A_{110}\gamma_{110} + 4\mu_{\text{H}} + 2E_{\text{SiH}}^0 + E_{\text{CH}}^0, \quad (2)$$

где  $\mu_{\text{H}}$  – зависящий от внешних условий химический потенциал водорода;  $E_{\text{SiH}}^0 = 0,21$  эВ и  $E_{\text{CH}}^0 = 0,293$  эВ – энергии нулевых колебаний атомов водорода, связанных с атомом кремния [17] и атомом водорода [18] соответственно. Верхняя граница для  $\mu_{\text{H}}$  определяется условием равенства нулю теплоты образования монометилсилана из водорода и карбида кремния, т.е.  $\mu_{\text{MMC}} - \mu_{\text{SiC}} - 6\mu_{\text{H}} = 0$ . В случае  $\mu_{\text{H}} > (\mu_{\text{MMC}} + \mu_{\text{C}})/6$  при взаимодействии водорода с поверхностью карбида кремния должно происходить растворение SiC с образованием монометилсилана.

### Поверхность 3C-SiC(111)

Для расчета поверхностной энергии полярных поверхностей 3C-SiC(111) и 3C-SiC(-1-1-1) использовалась асимметричная кристаллическая структура, в которой атомы трех нижних кристаллических слоев, включая атомы водорода, насыщающие оборванные связи нижней поверхности кристалла, моделировали объем кристалла и полагались неподвижными. Положения остальных атомов определялись путем оптимизации полной энергии системы. Поверхностная энергия поверхности 3C-SiC(111), терминируемой атомами кремния,  $\gamma_{111}$  определялась путем линейной аппроксимации расчетной зависимости полной энергии модельной ячейки от числа кристаллических слоев модельного кристалла с использованием следующего выражения:

$$E(N) = N\mu_{\text{SiC}} + A_{111}(\gamma_{111} + \gamma_{111}^*) + n_{\text{H}}\mu_{\text{H}} + n_{\text{H}}E_{\text{SiH}}^0. \quad (3)$$

Здесь  $n_{\text{H}} = 0$  в случае чистой поверхности 3C-SiC(111) и  $n_{\text{H}} = 1$  в случае поверхности, пассивированной водородом;  $A_{111}$  – площадь элементарной ячейки поверхности (111);  $\gamma_{111}^*$  – поверхностная энергия нерелаксированной углерод-терминируемой нижней грани модельного кристалла, также подлежащая определению.

Для нахождения величины  $\gamma_{111}^*$  использовался метод, предложенный в работе [19]. Этот метод заключается в расчете полной энергии вспомогательных структур, показанных на рис. 2. Структура рис. 2, а имеет форму призмы, ограниченной двумя эквивалентными углерод-терминируемыми гранями ориентации {111} и одной кремний-терминируемой гранью ориентации {001}. Все атомы кремния и углерода зафиксированы в положениях, соответствующих их объем-

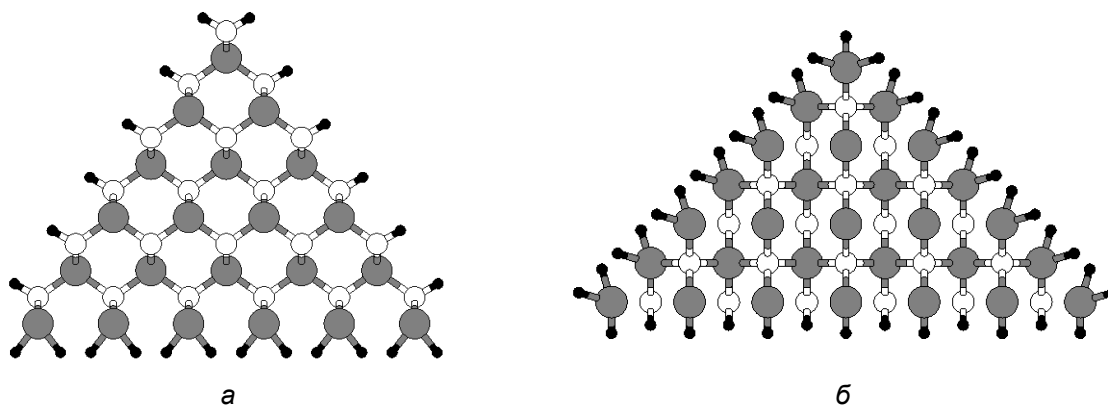


Рис. 2. Вспомогательные структуры для расчета поверхностной энергии полярных граней кристалла 3C-SiC

ным позициям. Полная энергия такой структуры, помимо поверхностной энергии боковых граней, включает энергию углов призмы, однако при достаточно большой длине стороны призмы  $L$  вклад углов можно считать постоянным, так что суммарная поверхностная энергия граней призмы может быть найдена путем вычитания энергии призмы размера  $L-1$  из энергии призмы размера  $L$  и последующей линейной аппроксимации расчетной зависимости  $\delta E = E(L) - E(L-1)$  от  $L$ :

$$\delta E = L\mu_{\text{SiC}} + 2\gamma_{111}^* + \gamma_{001}^* \quad (4)$$

Входящая в (4) неизвестная энергия кремний-терминированной грани  $\gamma_{001}^*$  рассчитывается с помощью вспомогательной структуры, показанной на рис. 2, б. Эта структура имеет форму призмы, ограниченной двумя эквивалентными кремний-терминированными гранями ориентации  $\{001\}$  и одной неполярной гранью ориентации  $\{110\}$ . Вычитая энергию призмы размера  $L-1$  из энергии призмы размера  $L$ , получим

$$\delta E = L\mu_{\text{SiC}} + 2\gamma_{001}^* + \gamma_{110}^* + \mu_{\text{Si}}, \quad (5)$$

где  $\gamma_{110}^*$  – поверхностная энергия пассивированной водородом нерелаксированной поверхности 3C-SiC(110), которая может быть легко рассчитана стандартным образом с использованием метода, описанного выше. Последнее слагаемое в (5) – зависящий от внешних условий химический потенциал кремния. Интервал изменения  $\mu_{\text{Si}}$  определяется условиями термодинамической устойчивости карбида кремния:

$$\mu_{\text{Si}}^0 + \Delta H \leq \mu_{\text{Si}} \leq \mu_{\text{Si}}^0 \quad (6)$$

Здесь  $\mu_{\text{Si}}^0$  – химический потенциал кристаллического кремния;  $\Delta H = \mu_{\text{SiC}} - \mu_{\text{Si}}^0 - \mu_{\text{C}}^0$  – энтальпия формирования карбида кремния из твердого кремния и алмаза. Правая граница данного интервала соответствует избытку кремния на поверхности, левая – его недостатку.

### Результаты моделирования

Результаты расчетов поверхностной энергии поверхностей (110) и (111) кубического карбида кремния представлены на рис. 3. На рис. 3, а приведены зависимости, соответствующие недостатку кремния на поверхности, на рис. 3, б – его избытку. Горизонтальными линиями показаны поверхностные энергии чистых поверхностей 3C-SiC. Полученное значение поверхностной энергии, приходящейся на одну элементарную ячейку  $1 \times 1$  чистой релаксированной поверхности 3C-SiC(110), (2,7 эВ) хорошо согласуется с результатами более ранних первопринципных расчетов [20]. Из представленных на рис. 3 данных следует, что независимо от наличия или отсутствия водорода на по-

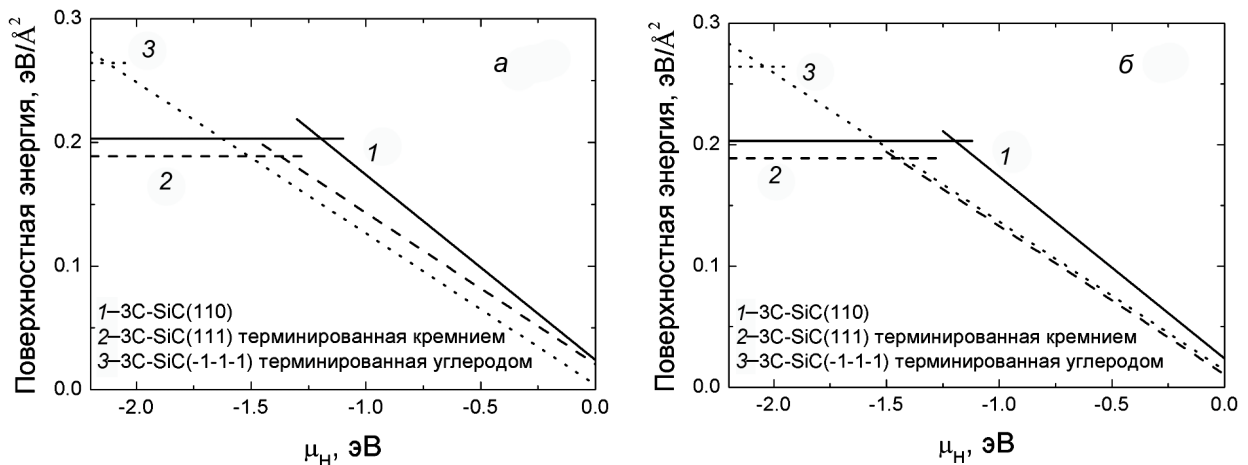


Рис. 3. Поверхностная энергия чистых (горизонтальные линии) и пассивированных водородом (наклонные линии) поверхностей кубического карбида кремния ориентаций (110) и (111) в условиях недостатка кремния на поверхности (а) и его избытка (б)

верхности кремний-терминированная поверхность 3C-SiC(111) обладает меньшей поверхностной энергией по сравнению с поверхностью 3C-SiC(110). Однако пассивация поверхности карбида кремния водородом существенным образом уменьшает анизотропию поверхностной энергии куби-

ческого карбида кремния, что объясняет формирование «правильно» ориентированных эпитаксиальных слоев 3C-SiC(110) на Si(110) в области низких температур и высоких давлений монометилсилана.

Уменьшение химического потенциала водорода (что эквивалентно уменьшению его количества на поверхности) приводит к нарастанию анизотропии поверхностной энергии граней (110) и (111), что должно способствовать формированию обладающих меньшей поверхностной энергией «повернутых» эпитаксиальных слоев 3C-SiC(111)/Si(110) в соответствии с представленными экспериментальными данными.

### Заключение

В работе экспериментально исследованы закономерности формирования гетероэпитаксиальных слоев кубического карбида кремния на кремнии (110) из монометилсилана в зависимости от условий роста. Показано, что высокие температуры роста и низкие давления монометилсилана способствуют формированию слабонапряженных «повернутых» эпитаксиальных слоев 3C-SiC(111) на Si(110). В области низких температур роста и высоких давлений монометилсилана формируются слои 3C-SiC(110), обладающие «правильной» эпитаксиальной ориентацией. Расчеты поверхностной энергии поверхностей карбида кремния показали, что наблюдаемая экспериментально смена ориентации эпитаксиальной пленки может быть связана с уменьшением анизотропии поверхностной энергии граней 3C-SiC(110) и 3C-SiC(111).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov P. and Chelnokov V. C. // *Semicond. Sci. Technol.* – 1992. – V. 7. – P. 836.
2. Hass J., de Heer W. A., and Conrad E. H. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20. – P. 323202.
3. Nishino S., Powel J. A., and Will H. A. // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – V. 42. – P. 460.
4. Nishiguchi T., Nakamura M., Nishio K., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V. 84. – P. 3082.
5. Anzalone R., Bongiorno C., Severino A., et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92. – P. 224102.
6. Golecki I., Reidinger F., and Marti G. // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60. – P. 1703.
7. Liu C. W. and Sturm J. C. // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82. – P. 4558.
8. Nakazawa H., Suemitsu M., and Asami S. // *Thin Solid Films.* – 2000. – V. 369. – P. 269.
9. Saito E., Filimonov S. N., and Suemitsu M. // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 50. – P. 010203.
10. Konno A., Narita Y., Itoh T., et al. // *ECS Trans.* – 2006. – V. 3. – P. 449.
11. Sambonsuge S., Saito E., Jung M. H., et al. // *Mat. Sci. Forum.* – 2013. – V. 740–742. – P. 339.
12. Nakazawa H. and Suemitsu M. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 755.
13. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21. – P. 395502.
14. Perdew J. P. and Zunger A. // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23. – P. 5048.
15. <http://www.quantum-espresso.org>
16. Monkhorst H. J. and Pack J. D. // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13. – P. 5188.
17. Northrup J. E. // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 44. – P. 1419.
18. Hong S. and Chou M. Y. // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 9975.
19. Zhang S. and Wei S.-H. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 92. – P. 086102.
20. Wenzien B., Käckell P., and Bechstedt F. // *Surf. Sci.* – 1994. – V. 309. – P. 989.

\*Университет Тохоку, г. Сендай, Япония

Поступила в редакцию 27.07.13.

\*\*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, Россия

\*\*\*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия

E-mail: [filimon@phys.tsu.ru](mailto:filimon@phys.tsu.ru)

Sambonsuge Shota, студент;

Никитина Лариса Николаевна, к.ф.-м.н., ассистент;

Эрвье Юрий Юрьевич, к.ф.-м.н., доцент;

Suemitsu Maki, доктор, профессор;

Филимонов Сергей Николаевич, к.ф.-м.н., доцент.