

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 6, Number 310 (2016), 32 – 37

UDC 537.311:322

**D.I. Bakranova<sup>1</sup>, S.A. Kukushkin<sup>2</sup>, I.K. Beisembetov<sup>1</sup>, A.V. Osipov<sup>2</sup>,  
K.Kh. Nussupov<sup>1</sup>, N.B. Beisenkhanov<sup>1</sup>, B.K. Kenzhaliev<sup>1</sup>, B.Zh. Seitov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>Institute for Problems of Mechanical Engineering, St. Petersburg, Russia;

e-mail: dinabakranova@gmail.com, sergey.a.kukushkin@gmail.com, rector@kbtu.kz,

andrey.v.osipov@gmail.com, rich-famouskair@mail.ru,

beisen@mail.ru, bagdaulet\_k@mail.ru, seitov\_b85@mail.ru

**X-RAY ANALYSIS OF SiC EPITAXIAL FILMS GROWN  
BY METHOD OF ATOM REPLACEMENT ON LOW DISLOCATION  
SILICON SUBSTRATE**

**Abstract.** In this work, SiC films were synthesized by method of atoms replacement in the silicon lattice of on the surface of low dislocation silicon substrates M-5168 brand. By methods of X-ray diffraction, ellipsometry and profilometry, the surface roughness, phase composition, thickness and quality of SiC films synthesized through the substitution of atoms in high-resistance monocrystalline (111) oriented n-type silicon wafers in a mixture of gases CO and SiH<sub>4</sub>, were studied. It is shown that the films contain the both nanocrystalline and single crystalline 3C-SiC layers with β-SiC crystallites of high degree of perfection. Dimensions of silicon carbide nanocrystals in the transition region "film-substrate" constitute values of 3 – 5 nm. Dimensions of large crystals of silicon carbide or monolayers reached values within 35 – 365 microns with a thickness of SiC films ~ 95 – 110 nm and the quantity of Si vacancies about 5 – 6.5 %. The results can be used in nano- and microelectronics and in the production of solar cells.

**Keywords:** thin films, silicon carbide, structure, crystallization, X-ray diffraction.

УДК 537.311:322

**Д.И. Бакранова<sup>1</sup>, С.А. Кукушкин<sup>2</sup>, И.К. Бейсембетов<sup>1</sup>, А.В. Осипов<sup>2</sup>,  
К.Х. Нусупов<sup>1</sup>, Н.Б. Бейсенханов<sup>1</sup>, Б.К. Кенжалиев<sup>1</sup>, Б.Ж. Сейтов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

**РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК SiC,  
ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ НА  
ПОДЛОЖКАХ НИЗКОДЕФЕКТНОГО КРЕМНИЯ**

**Аннотация.** В работе на поверхности низкодефектных подложек кремния марки М-5168 синтезированы пленки SiC методом замещения атомов в решетке кремния. Методами рентгеновской дифракции, эллипсометрии и профилометрии исследованы шероховатость поверхности, фазовый состав, толщина и качество пленок SiC, синтезированных в высокоомном монокристаллическом кремнии n-типа ориентации (111) в смеси газов CO и SiH<sub>4</sub>. Показано, что синтезированные пленки содержат в себе монокристаллический и нанокристаллические слои 3C-SiC с кристаллитами β-SiC высокой степени совершенства. Размеры нанокристаллов карбида кремния в переходной области «пленка-подложка» составляют величины 3–5 нм.

Размеры крупных кристаллов или монослоев карбида кремния составили величины в пределах 35-365 мкм при толщине пленок SiC ~ 95–110 нм и количестве вакансий Si ~ 5–6,5 %. Результаты могут быть использованы в нано- и микроэлектронике, в производстве солнечных элементов.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, карбид кремния, структура, кристаллизация, рентгеновская дифракция.

### Введение

Карбид кремния – широкозонный полупроводник, обладающий высокой теплопроводностью, твердостью и высокими величинами напряженности электрического поля пробоя, является одним из наиболее перспективных материалов для применения в электронной промышленности. Физические и электрические свойства SiC обусловили огромный интерес к электронным приборам и сенсорам на основе карбида кремния, предназначенных для использования в условиях высоких температур и радиации [1-4]. Аморфные и кристаллические пленки SiC также находят применение в фотовольтаике [5,6].

В последние годы был теоретически разработан и экспериментально реализован новый метод роста тонких низкодефектных пленок SiC на Si [7-9]. Метод заключается в замене части атомов матрицы кремния на атомы углерода с образованием молекул карбида кремния:  $2\text{Si} + \text{CO} = \text{SiC} + \text{SiO}$ . Пленки SiC были синтезированы в специальной установке, описанной в [9]. Пленки SiC, исследуемые в работах [8,9], как правило, были выращены на стандартных кремниевых подложках р- и n-типа проводимости. В [8] было показано, что чем выше качество исходной подложки Si, тем выше качество структуры выращенного слоя SiC. В связи с этим в настоящей работе исследовалось образование пленок SiC на поверхности низкодефектных подложек кремния марки М-5168.

### Эксперимент

Для этой цели была приготовлена серия пленок, отмеченных номером I, выращенных при температуре 1250°C и давлении газа CO 264 Па на поверхности низкодислокационного кремния. Время роста этих пленок составляло 15 мин. Другая серия пленок II была синтезирована в течение 7 мин при температуре 1330°C и давлении газа CO 395 Па [10].

В качестве подложек были использованы высококачественные пластины монокристаллического кремния n-типа ориентации (111) с удельным сопротивлением 1987 – 3165 Ом·см, толщиной 1300 мкм и диаметром 20 мм. Двухсторонней шлифовкой и полировкой до обретения зеркального блеска были удалены по 100 мкм с каждой стороны пластины кремния. Далее образцы серии II были подвергнуты химическому травлению в смеси кислот в соотношении HF : HNO<sub>3</sub> = 1 : 10 до толщины 870 мкм, а затем в щелочном растворе KOH. Образцы серии I были подвергнуты травлению только в щелочном растворе KOH.

Шероховатость пленок исследовалась с помощью профилометра NewView 6000 фирмы Zygo. Фазовый состав и структура пленок исследовались методом высокочувствительной фотоаппаратурной рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного (0,05Ч1,5 мм<sup>2</sup>) монохроматического (CuK<sub>α</sub>) пучка рентгеновских лучей, направленного под углом 5° к поверхности образца [11, 12]. Интенсивность рентгеновских отражений вдоль дебаеграммы измерялась через каждые 0,1° на микроденситометре MD-100. Для определения физических параметров пленок использован эллипсометр M-2000D J.A. Woollam, позволяющий снимать эллипсометрические спектры в диапазоне 0,7 – 6,5 eV.

### Результаты

Как показали исследования шероховатости на профилометре NewView 6000 фирмы Zygo, на значительных по площади участках поверхности кремния 701Ч526 мкм (рис. 1 а), обработка в смеси кислот образца серии I приводит к увеличению средней шероховатости R<sub>a</sub> поверхности кремния в  $88,5/3,7 = 24$  раза и средней шероховатости поверхности синтезированной пленки карбида кремния на образце серии I оценочно в  $21,168/5,684 = 3,72$  раза. Таким образом, химическая обработка в смеси кислот HF : HNO<sub>3</sub> приводит к удалению глубоких царапин (рис.1 б), но к увеличению средней шероховатости поверхности R<sub>a</sub> (рис.1).

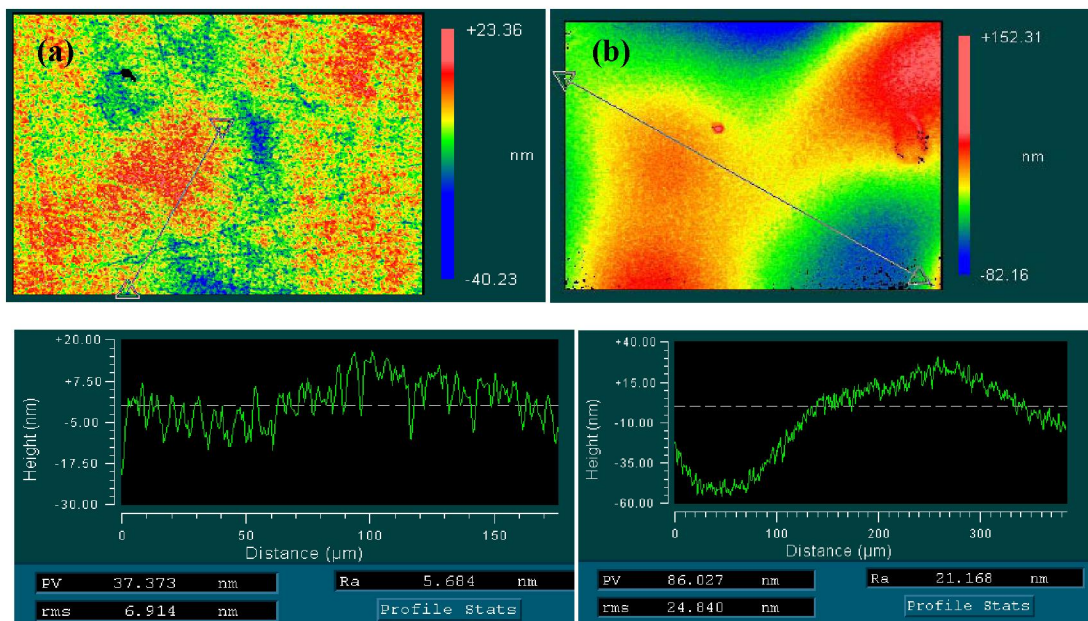


Рисунок 1 – Профиль поверхности и шероховатость пленок SiC образца серии I (a) и образца серии II (b) на участках 350Ч263 мкм

На рис.2 а, б наглядно показано, что рентгеновские дебаграммы для образцов SiC серии I и II содержат почти все известные линии  $\beta$ -модификации карбида кремния ( $\beta$ -SiC).

С помощью метода Джонса [13] из уширения рентгеновских линий (рис.2 с) по формуле Шеррера (1) [14] были определены средние размеры нанокристаллов  $\beta$ -SiC в различных плоскостях:

$$\varepsilon = \frac{R\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – средний размер кристаллита (нм);  $R = 2,86$  см – радиус камеры (см);  $\lambda = 0,1540$  нм – длина волны  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения (нм);  $\theta$  – угол Вульфа-Брэгга;  $\beta$  – уширение линии. Величина уширения рентгеновской линии  $\beta$  определена из выражения  $\beta = \sqrt{\beta_s \beta_w}$  [15],  $\beta_s = B - b$  [14],  $\beta_w = \sqrt{B^2 - b^2}$  [16], где  $B$  – полуширина рентгеновской линии с поправкой на дублетность линии  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $b$  – инструментальная составляющая полуширины линии.

Размеры нанокристаллов SiC для образца I составили величины 4,5 нм в плоскости (111), 3,1 нм в плоскости (220) и 3,0 нм в плоскости (311).

Как было показано в [9], слой SiC состоит из слоя пленки SiC, покрывающей треугольные поры, находящиеся под ее поверхностью, и усадочных пор, расположенных вдоль поверхности подложки. При большем значении пересыщения, при котором критический радиус зародыша SiC имеет размер порядка нескольких нанометров, критический радиус поры усадки будет порядка атомных размеров. Это означает, что зародыш SiC будет окружен вакансионными кластерами, которые могут сливаться в тонкие трещинки, окружающие зерно зародыша [9]. Таким образом, данные по измерению размеров нанокристаллов карбида кремния показывают, что размеры зародышей SiC в переходной области «пленка-подложка» составляют величины 3 – 5 нм.

На некоторых линиях нанокристаллической фазы  $\beta$ -SiC также наблюдается наложение единичного рефлекса, полученного отражением от крупного кристалла карбида кремния, сформированного в области попадания узкоколлимированного рентгеновского пучка на поверхность. Использован метод Clark и Zimmer, основанный на измерении размеров пятен и описанный в [15], согласно которому изменение размеров рефлексов от 0,20 до 1,20 мм соответствуют линейному изменению размеров зерен от 0,010 до 0,085 мм. С помощью этого метода были определены размеры крупных кристаллов  $\beta$ -SiC. Для образца серии I размеры крупных кристаллов или монослоев карбида кремния составили величины 130Ч35 мкм в

плоскости (111), 70460 мкм в плоскости (200), 85470 мкм в плоскости (311) и 60485 мкм в плоскости (420). В отличие от этого, для образца серии II наблюдается рефлекс, сравнимый по размеру с рефлексом от подложки Si и с размерами пучка. Этот рефлекс, лежащий на линии  $\beta$ -SiC (333), соответствует кристаллу сечением выше 3654220 мкм и указывает на наличие монокристаллического слоя  $\beta$ -SiC. При этом толщины пленок SiC, синтезированных методом замещения атомов, обычно не превосходят 100-150 нм [9].

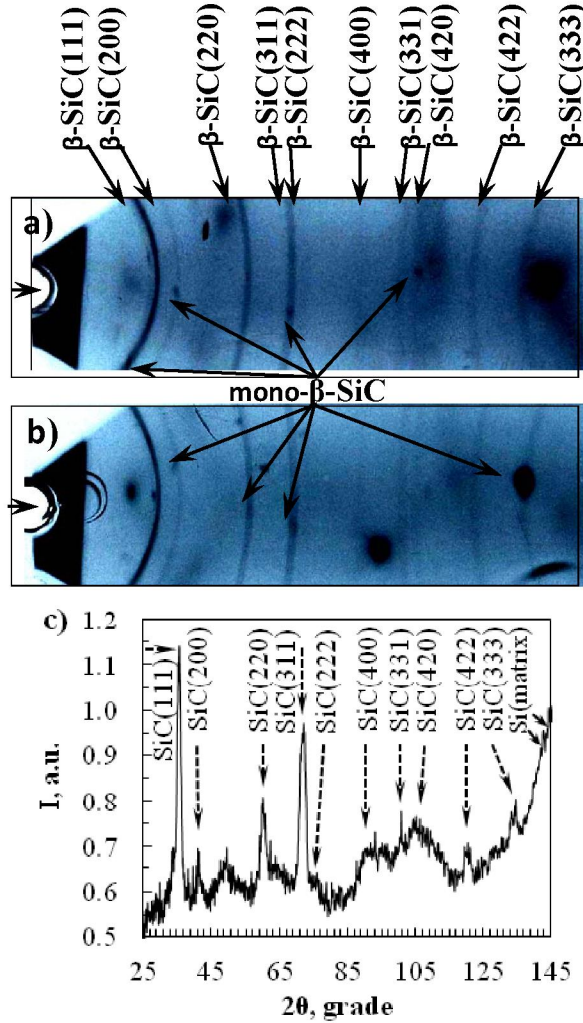


Рисунок 2 – Дебаграммы тонких пленок карбида кремния I (a) и II (b) и интенсивность рентгеновских отражений  $I(2\theta)$  (c), синтезированных методом замещения атомов

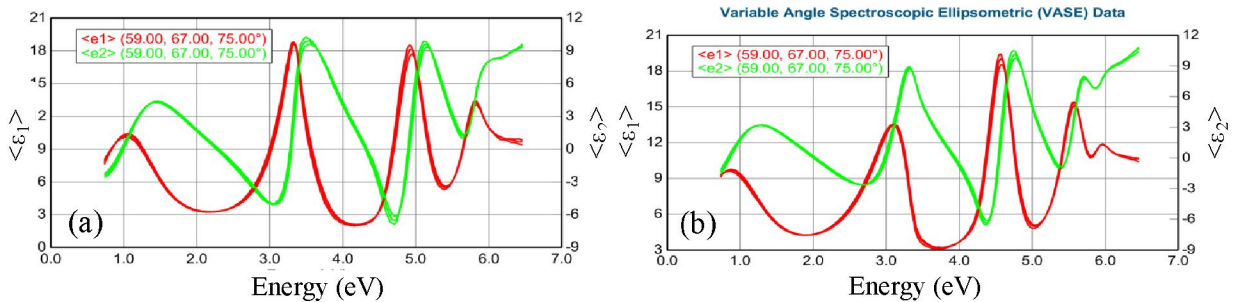


Рисунок 3 – Зависимости вещественной  $\epsilon_1$  и мнимой  $\epsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости пленок SiC/Si(111) от энергии фотонов для образцов серий I (a) и II (b)



На рис. 3 а, б приведены эллипсограммы, т.е. зависимости вещественной  $\varepsilon_1$  и мнимой  $\varepsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости пленок SiC образцов серий I и II. Из эллипсограмм следует, что имеются различия в структуре пленок SiC образцов серий I и II. Согласно эллипсометрическим спектрам толщины слоев SiC примерно составляют на образце серии I – 95 нм, на образце серии II – 110 нм. Расчеты, проведенные с использованием эллипсометрической модели [17], показали, что в образцах серии I содержится только 5% вакансий Si, в образцах серии II – около 6,5%.

### Заключение

Методом замещения атомов в решетке кремния синтезированы две серии образцов SiC на поверхности низкодефектных подложек кремния n-типа ориентации (111) марки М-5168, выращенных в смеси газов CO и SiH<sub>4</sub>. Серия образцов, отмеченная номером I, была синтезирована при температуре 1250°C и давлении газа CO 264 Па на поверхности низкодислокационного кремния. Время роста этих образцов составляло 15 мин. Другая серия образцов II была синтезирована в течение 7 мин при температуре 1330°C и давлении газа CO 395 Па.

Методом профилометрии установлено, что обработка в смеси кислот HF : HNO<sub>3</sub> = 1 : 10 подложек кремния приводит к удалению глубоких царапин, полировке их поверхности. С другой стороны, химическая обработка вызывает появление ямок травления и увеличение средней шероховатости в целом по поверхности.

Фотографическим методом рентгеновской дифракции показано, что синтезированная пленка содержит в себе монокристаллический и нанокристаллический слои  $\beta$ -модификации карбида кремния (3C-SiC). Размеры нанокристаллов карбида кремния в переходной области «пленка-подложка» составляют величины 3 – 5 нм. Размеры крупных кристаллов или монослоев карбида кремния составили величины в пределах 35 – 130 мкм вплоть до 365 мкм.

Расчеты, проведенные с использованием эллипсометрической модели [17], показали, что в образцах серии I содержится только 5% вакансий Si, а в образцах серии II – около 6,5%. Согласно эллипсометрическим спектрам толщина слоя SiC на образце серии I составляет 95 нм, на образце серии II – 110 нм.

### Благодарность

Бейсенханов Н.Б., Нусупов К.Х., Бейсембетов И.К., Кенжалиев Б.К., Мить К.А. и Бакранова Д.И. выражают благодарность Комитету науки МОН РК за финансовую поддержку (гранты ГР № 0262/ГФ4; ГР № 4327/ГФ4; 2015–2017 гг.).

Кукушкин С.А. и Осипов А.В. выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (гранты № 15-0306155 и 16-29-03149\_2016-офи).

## ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Muller G., Krotz G., Niemann E. SiC for sensors and high-temperature electronics // Sens. Actuators. A. – 43(1-3). – 1994. – P. 259-268.
- [2] Brown D.M., Downey E., Grezzo M., Kretchmer J., Krishnamethy V., Hennessy W., Michon G. Silicon carbide MOSFET technology. // Solid State Electronics. – 39 (11). – 1996. – P. 1531– 1542. – ISSN 0038-1101.
- [3] Baliga B.J. Trends in power semiconductor devices // IEEE Trans. Electron Devices. – 43. – 1996. – P. 1717–1731.
- [4] Wu R., Zhou K., Yue C.Y., Wei J., Pan Y. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials // Progress in Materials Science. – 72. – 2015. – P. 1–60.
- [5] Hamakawa Y. Physics and Applications of Amorphous Silicon Carbide. In: Rahman M.M., Yang C.Y.-W., Harris G.L. (Eds.), Amorphous and Crystalline Silicon Carbide II, Springer Proceedings in Physics. – 43. – 1989 – P. 164–170.
- [6] Joung Y.-H., Kang H.I., Kim J.H., Lee H.-S., Lee J. and Choi W.S. SiC formation for a solar cell passivation layer using an RF magnetron co-sputtering system. // Nanoscale Research Letters. – 2012. – 7(1):22.
- [7] S. A. Kukushkin, and A. V. Osipov. New Method for Growing Silicon Carbide on Silicon by Solid-Phase Epitaxy: Model and Experiment. // Physics of the Solid State. – 50, № 7. – 2008. – P. 1238–1245.
- [8] Kukushkin S.A. and Osipov A.V. Topical Review. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. // J. of Phys. D: Appl. Phys. – 47. – 2014. – P. 313001-313041.
- [9] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, and N. A. Feoktistov. Synthesis of Epitaxial Silicon Carbide Films through the Substitution of Atoms in the Silicon Crystal Lattice: A Review // Physics of the Solid State. – 56, № 8. – 2014. – P. 1507–1535.
- [10] Bakranova D.I., Kukushkin S.A., Nussupov K. Kh., Osipov A.V., Beisenkhanov N.B. // 4th International Conference on Nano and Materials Science (ICNMS 2016). New York, 2016. MATEC Web of Conferences. 43. 01003.

- [11] Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B. The Formation of Silicon Carbide in the SiC<sub>x</sub> Layers (x = 0.03–1.4) Formed by Multiple Implantation of C Ions in Si. In book: Silicon carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. – 2011. – Edited by Moumita Mukherjee. – InTech. – Chapter 4. – P. 69 – 114.
- [12] Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Dmitrieva E.A. Structure properties of carbon implanted silicon layers // *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. – 19. – 2008. – P. 254–262.
- [13] Jones F.W. The measurement of particle size by the X-ray method // *Proc. Roy. Soc. – London*, 1938. – V.166A. – P. 16–43.
- [14] Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. – 1918. – Vol.26. – P. 98-100.
- [15] Taylor A. X-ray Metallography. John Wiley & Sons, Inc.: New York – London, 1961. – 993 p.
- [16] Warren B.E., Bischof J. The structure of silica glass by X-ray diffraction studies // *Journal of American Ceramic Society*. – Vol. 21, № 1. – 1938. – P. 49–54.
- [17] Kukushkin S.A., Osipov A.V. Determining polytype composition of silicon carbide films by UV ellipsometry // *Technical Physics Letters*. – 42(2). – 2016. – P. 175–178.

## REFERENCES

- [1] Muller G., Krotz G., Niemann E. SiC for sensors and high-temperature electronics. *Sens. Actuators. A*. **1994**, 43(1-3), P. 259-268.
- [2] Brown D.M., Downey E., Grezzo M., Kretschmer J., Krishnamethy V., Hennessy W., Michon G. Silicon carbide MOSFET technology. *Solid State Electronics*, **1996**, 39 (11), P. 1531– 1542. – ISSN 0038-1101.
- [3] Baliga B.J. Trends in power semiconductor devices, *IEEE Trans. Electron Devices*, **1996**, 43, P. 1717–1731.
- [4] Wu R., Zhou K., Yue C.Y., Wei J., Pan Y. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials. *Progress in Materials Science*, **2015**, 72, P. 1–60.
- [5] Hamakawa Y. Physics and Applications of Amorphous Silicon Carbide. In: Rahman M.M., Yang C.Y.-W., Harris G.L. (Eds.), Amorphous and Crystalline Silicon Carbide II, *Springer Proceedings in Physics*, 1989, 43, P. 164–170.
- [6] Joung Y.-H., Kang H.I., Kim J.H., Lee H.-S., Lee J. and Choi W.S. SiC formation for a solar cell passivation layer using an RF magnetron co-sputtering system. *Nanoscale Research Letters*. **2012**, 7(1):22.
- [7] S. A. Kukushkin, and A. V. Osipov. New Method for Growing Silicon Carbide on Silicon by Solid-Phase Epitaxy: Model and Experiment. *Physics of the Solid State*, **2008**, 50, № 7, P. 1238–1245.
- [8] Kukushkin S.A. and Osipov A.V. Topical Review. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. *J. of Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, 47, P. 313001-313041.
- [9] Kukushkin S.A., Osipov A.V., and Feoktistov N.A. Synthesis of Epitaxial Silicon Carbide Films through the Substitution of Atoms in the Silicon Crystal Lattice: A Review. *Physics of the Solid State*. **2014**, 56, № 8, P. 1507–1535.
- [10] Bakranova D.I., Kukushkin S.A., Nussupov K. Kh., Osipov A.V., Beisenkhanov N.B. // 4th International Conference on Nano and Materials Science (ICNMS 2016). *MATEC Web of Conferences*. New York, **2016**. 43. 01003.
- [11] Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B. The Formation of Silicon Carbide in the SiC<sub>x</sub> Layers (x = 0.03–1.4) Formed by Multiple Implantation of C Ions in Si. In book: Silicon carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. **2011**. Edited by Moumita Mukherjee. InTech. Chapter 4. P. 69 – 114.
- [12] Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Valitova I.V., Mit' K.A., Mukhamedshina D.M., Dmitrieva E.A. Structure properties of carbon implanted silicon layers. *J. of Materials Science: Materials in Electronics*. **2008**, 19, P. 254–262.
- [13] Jones F.W. The measurement of particle size by the X-ray method. *Proc. Roy. Soc. – London*, **1938**, 166A, P. 16–43.
- [14] Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. **1918**. 26. P. 98-100.
- [15] Taylor A. X-ray Metallography. John Wiley & Sons, Inc.: New York – London, **1961**, 993p.
- [16] Warren B.E., Bischof J. The structure of silica glass by X-ray diffraction studies. *Journal of American Ceramic Society*. **1938**, 21, № 1. P. 49–54.
- [17] Kukushkin S.A., Osipov A.V. Determining polytype composition of silicon carbide films by UV ellipsometry. *Technical Physics Letters*. **2016**, 42(2), P. 175–178.

Д.И. Бакранова, С.А. Кукушкин, И.К. Бейсембетов, А.В. Осипов,  
К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, Б.К. Кенжалиев, Б.Ж. Сейтов

## АҚАУЫ АЗ КРЕМНИЙ МАТРИЦАЛАРЫНДАҒЫ АТОМДАРДЫҢ ОРНЫН БАСУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН ЭПИТАКСИАЛДЫ SiC ҚАБЫРШАҚТАРЫН РЕНТГЕНДІК ТАЛДАУ

**Аннотация.** Ақауы аз M-5168 маркалы кремний матрицаларының бетіне, кремнийдің кристалдық торындағы атомдардың орнын басу әдісі арқылы SiC қабыршақтары синтезделді. Рентгендік дифракция, профилометрия және эллипсометрия әдістері арқылы, CO және SiH<sub>4</sub> газ қоспаларының атмосферасында жоғарыомды монокристалды n-типті Si(111) матрицада синтезделген SiC қабыршақтарының фазалық құрамы, қалыңдығы және сапасы зерттелінді. Синтезделген қабыршақтар құрамында, жетілу дәрежесі жоғары β-SiC кристаллиттеріне ие монокристалды және нанокристалды 3C-SiC қабаттар бар екендігі көрсетілді. «Қабыршақ-матрица» өтпелі аймақтағы кремний карбиді нанокристалдарының өлшемдері 3 – 5 нм құрайды. SiC қабыршақ қалыңдығы ~ 95 – 110 нм және Si вакансия мөлшері ~ 5 – 6,5 % болған жағдайда, кремний карбидінің ірі кристалдарының немесе монокристалдарының өлшемдері 35 – 365 мкм құрайды. Жұмыстың нәтижелері нано- және микроэлектроникада, күн элементтерін өндіруде пайдаланылуы мүмкін.

**Түйін сөздер:** жұқа қабыршақтар, кремний карбиді, құрылым, кристалдану, рентгендік дифракция.