

РОСТ И СТРУКТУРА ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ВЫРАЩЕННЫХ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ Si(111)

С.Н.Поляков, А.Т.Рахимов, Н.В.Суетин, М.А.Тимофеев, А.А.Пилевский

*Институт ядерной физики МГУ им.М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 14 января 1997 г.

Проведены эксперименты по выращиванию монокристаллических алмазных пленок на кристаллах кремния с ориентацией поверхности (111). Приводятся результаты, свидетельствующие о возможности получения тонких гетероэпитаксиальных пленок.

PACS: 81.15.Gh

Перспектива использования алмаза как полупроводникового материала для создания элементной базы мощной, быстродействующей, радиационно стойкой электроники явилась стимулом для поиска методов эпитаксиального выращивания алмазных пленок на различных подложках. На данный момент пока отсутствуют надежные технологии гетероэпитаксиального выращивания совершенных по структуре монокристаллических пленок алмаза на доступных и недорогих подложках, с площадью поверхности, достаточной для массового производства изделий электроники. Именно это является основной причиной того, что широкого применения алмазные пленки в твердотельной электронике пока не нашли. Отметим, что в настоящее время продемонстрированы различные способы осаждения на широкий класс подложек поликристаллических и текстурированных алмазных пленок, однако границы зерен, межфазные границы, включения других фаз наряду с дефектами кристаллической решетки сильно влияют на электрофизические свойства таких пленок, ограничивая возможности их применения.

В настоящее время эпитаксиального роста алмазных пленок удастся достичь лишь в том случае, если в качестве подложек использовать кристаллы природного алмаза обычно с ориентацией граней (100), (110) и (111) [1,2]. Вместе с тем интенсивно ведутся поиски новых материалов подложек для эпитаксиального выращивания алмазных пленок. На сегодняшний день наиболее подходящей подложкой с точки зрения хорошего сопряжения кристаллических решеток пленки и подложки, а также значения поверхностной энергии остается кубический нитрид бора [3-5]. К сожалению, подложки с эпитаксиально выращенным на них буферным слоем нитрида бора относятся к разряду "экзотических", поскольку выращивание монокристаллических пленок с-BN с малым уровнем структурных дефектов является само по себе сложной технологической задачей. Поэтому предпочтение отдается использованию традиционных подложек, в частности, кремниевых без использования буферных слоев. Кроме того, кремний является одним из наиболее совершенных кристаллов по уровню структурных дефектов, содержанию примесей, что сделало его самым широко используемым материалом в качестве подложек.

Попытки использования кремниевых подложек с химико-механической полированной поверхностью для эпитаксиального выращивания пленок алмаза

приводили к тому, что пленки вырастали либо с аксиальной текстурой, либо с ограниченной текстурой с углами разориентации (a, b)-осей пленки в плоскости подложки $\approx 10^\circ \div 20^\circ$ [6–8]. Наилучшие результаты продемонстрированы в работах [9], где авторам удалось вырастить c -ориентированные пленки на подложках Si(001) с углами разориентации (a, b) осей $\approx 3.8^\circ$. Во всех этих работах для осаждения алмазных пленок использовалась ставшая уже традиционной технология газофазного синтеза с активацией газовой среды с помощью микроволнового разряда в смеси водорода и метана, однако для повышения плотности зародышей на начальной стадии роста использовалась специальная процедура осаждения тонкого углеродного слоя путем подачи дополнительного потенциала на подложку. Этот этап необходим, поскольку гетерогенное образование зародышей алмазной фазы на поверхности кристаллов кремния весьма маловероятный процесс.

Несмотря на существенный прогресс в технологии выращивания алмазных пленок, в том числе текстурированных, нам неизвестны работы, где удавалось достичь эпитаксии.

В данной работе сообщается о выращивании тонких эпитаксиальных пленок алмаза методом газофазного осаждения с использованием нетрадиционной смеси при активации ее разрядом постоянного тока. В отличие от прежних работ, где в качестве источника углерода используется метан, мы использовали пары спирта, а пленки наносились на кремниевые подложки с ориентацией поверхности не (001), а (111). Причем поверхность кремниевой пластины слегка ($\approx 3^\circ$) разориентирована относительно кристаллографической плоскости (111), что предполагает наличие атомарных ступеней на поверхности кремния, которые являются центрами гетерогенного образования зародышей. Влияние углов разориентации поверхности кристаллов кремния относительно кристаллографических плоскостей (111) на скорость роста на них алмазных пленок исследовалось в работе [10].

Перед процессом осаждения подложка подвергалась специальной обработке. Процесс осаждения длился 1–2 ч. Анализ картин, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, показал (данные в статье не приводятся), что выращенные пленки имеют однородную гладкую поверхность по всей площади подложки (15×15 мм) без каких-либо посторонних выростов и являются высокоомными.

Для изучения структуры выращенных пленок были использованы современные методы рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Основное внимание было уделено вопросам кристалличности выращенных пленок (то есть являются ли пленки моно- или поликристаллическими, какова их текстура и т.д.) и взаимной ориентации решеток пленки и подложки.

Прежде чем приступать к обсуждению полученных результатов, остановимся кратко на существующих подходах при решении вопроса о сопряжении кристаллических решеток, который является одним из основных при решении проблем эпитаксии. Из большого числа различных подходов при решении этой проблемы следует выделить два основных. Первый связан с идеей псевдоморфизма, то есть с изменением периодов решеток, создающим эпитаксию кристаллов до их полного соответствия на поверхности раздела [11]. Согласно второму критерию соразмерности кристаллических решеток на границе раздела, считается, что при эпитаксии сохраняются естественные периоды ре-

шетки, а различие периодов при этом компенсируется за счет дислокаций несоответствия [12]. В большинстве же случаев эпитаксии наиболее вероятно сопряжение двух неискаженных решеток без псевдоморфизма. При этом ориентирующее действие подложки характеризуется по структурно-геометрическому признаку: ориентированные зародыши возникают благодаря тонкой атомной топографии поверхности, то есть наличию на ней рядов потенциальных ям, вдоль которых выгодно располагаться атомам осаждающегося вещества. Именно эта идея кладется в основу критерия, позволяющего предсказать взаимные ориентировки решеток выращенной эпитаксиальной пленки и подложки. При этом постулируется, что взаимные ориентации решеток при эпитаксии таковы, что направления с максимальной плотностью упаковки атомов одного сорта в двух решетках взаимно параллельны. Этот простейший критерий был нами использован для частного случая: определения взаимных ориентировок решеток при эпитаксиальном росте алмазных пленок на монокристаллах кремния с ориентацией поверхности (111).

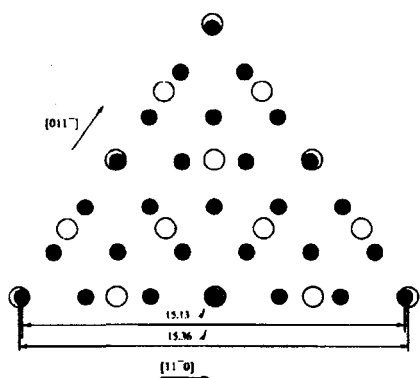


Рис.1. Схема расположения атомов в решетках алмаза (черные точки) и кремния (светлые точки) в плоскостях (111)

Для проведения такого кристаллогеометрического анализа удобно воспользоваться схемой расположения атомов в решетках алмаза и кремния в (111)-плоскостях. На рис.1 воспроизведена картина такого взаимного расположения атомов на кристаллографических плоскостях (111) решеток алмаза и Si. Из рис.1 видно, что наилучшее соответствие в срастающихся плоскостях обеспечивается при выполнении следующего эпитаксиального соотношения:



Расчет показывает, что несоответствие периодов решеток (3 на 2) в срастающихся плоскостях составляет величину 0.7% (при значениях параметров решеток алмаза и Si, равных 3.567 и 5.431 нм, соответственно, при $T = 300$ К). Отметим, что при ориентации поверхности (100) такое несоответствие составляет 1.5%. Вывод о возможности эпитаксиального выращивания алмазных пленок на кристаллах кремния именно с ориентацией поверхности (111) сделан авторами работы [13] на основе расчетов с использованием кластерной модели.

Известно, что у кремниевых подложек данной ориентации поверхность, отклоненная на небольшой угол ($2 \div 5^\circ$) относительно кристаллографической плоскости (111) в направлении [110], имеет ступенчатый рельеф, что должно приводить к увеличению скорости зародышеобразования, так как зародышам

легче образовываться в углах ступенек [12]. Это обстоятельство также было положено в основу того, что для обеспечения эпитаксиального роста алмазных пленок были выбраны подложки именно с ориентацией поверхности (111).

Рентгенодифракционные исследования выращенных пленок проводились на дифрактометре Rigaku D-max/RC (12 кВт источник, $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, графитовый кристалл-анализатор). На дифрактограммах $\theta/2\theta$ -сканирования были обнаружены только рефлексы (111). Это означает, что ориентация поверхности выращенных пленок соответствует (111)-атомным плоскостям. Каких-либо других фаз, таких как β -SiC, графит и др., в пределах чувствительности метода не обнаружено. Полуширины кривых дифракционного отражения θ -сканирования (111)-рефлексов не превышают величину 0.4° , что свидетельствует о незначительном разбросе разориентации оси [111] пленки относительно поверхности подложки. Средние значения параметра кристаллической решетки пленок, определенные из дифрактограмм $\theta/2\theta$ -сканирования, равны $3.590 \pm 0.001 \text{ \AA}$.

Для определения взаимной ориентации кристаллических решеток пленки и кремниевой подложки использовалась техника Φ -сканирования в некопланарной схеме брэгговской дифракции. Для этой цели использовались (220)-, (113)- и (111)-рефлексы пленки и (220)-рефлекс подложки. Дифрактограммы Φ -сканирования соответствующих рефлексов представлены на рис.2. Наличие асимметричных рефлексов (220), (113), (111) однозначно указывает на то, что выращенные пленки являются монокристаллическими. Из приведенных дифрактограмм видно, что рост алмазных пленок осуществляется в соответствии с высказанным выше предположением (см. рис.1).

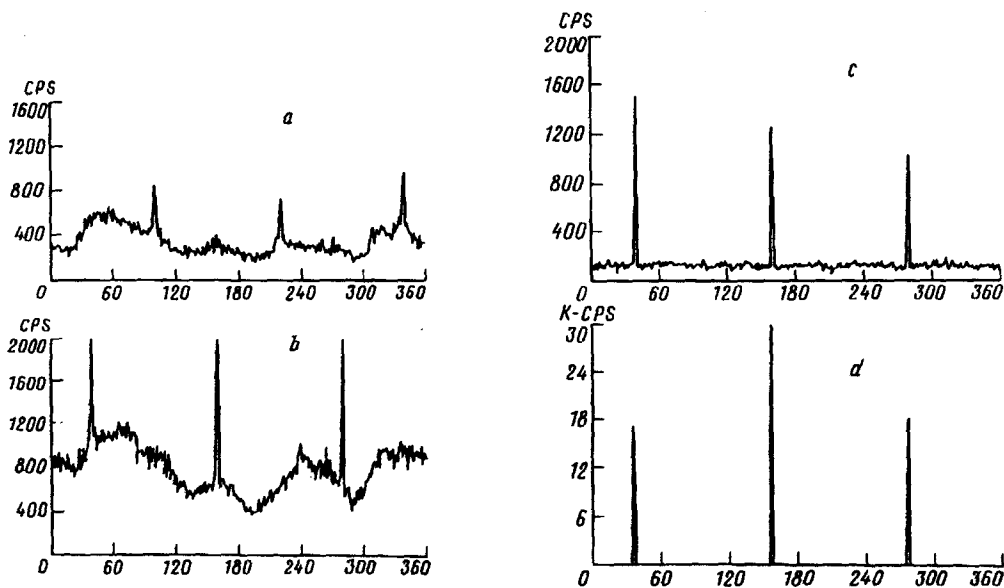


Рис.2. Дифрактограммы Φ -сканирования (311)-, (220)-, (111)-рефлексов алмазной пленки (a, b, c) и (220)-рефлексы кремниевой подложки (d)

Следует отметить, что по предложенной нами методике эпитаксиального роста удастся достичь только в тонких $\leq 500 \text{ \AA}$ слоях. При больших толщинах,

происходит разориентация оси [111], обусловленная образованием блоков и появлением областей с ориентациями, отличными от (111).

Анализ проведенных исследований позволяет сделать следующие выводы.

1. Получены экспериментальные доказательства, указывающие на возможность выращивания тонких монокристаллических алмазных пленок на кремниевых подложках с ориентацией поверхности (111).

2. Путем использования нетрадиционной смеси в рабочей камере эпитаксиальный рост алмазных пленок осуществляется без нанесения буферных слоев.

3. Выращенные пленки имеют гладкую однородную поверхность и высокоомны по всей площади подложки.

-
1. S.N.Polyakov, A.S.Savichev, E.K.Kov'ev et al., *Abst. Book of Second Intern. Symp. on Diamond Films*, 2-3 May, Minsk, Belarus, 1994, p. 84.
 2. L.L.Builov, A.E.Aleksenko, A.A.Botev, and B.V.Spitsin, *DAN USSR* **287**, 888 (1986).
 3. L.Wang, P.Pirous, A.Argoitia et al., *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1336 (1993).
 4. T.Suzuki, M.Yagi, and K.Shibuki, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 557 (1994).
 5. B.R.Stoner, S.R.Sahaida, J.P.Bade et al., *J. Mater. Res.* **8**, 1334 (1993).
 6. X.Jiang and C.L.Jia, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 9 (1995).
 7. K.Helming, S.Geier, M.Schreck et al., *J. Appl. Phys.* **7**, 4764 (1995).
 8. M.W.Geis, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 550 (1989).
 9. M.Schreck and B.Stritzker, *Phys. Stat. Sol.* **154**, 197 (1996).
 10. T.Tsuno, H.Shiomi, Y.Kumazawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 4724 (1996).
 11. L.Royer, *Bull. Soc. Franc. Mineral.* **51**, 7 (1928).
 12. J.H.Van der Merwe, *J. Appl. Phys.* **34**, 117 (1963); **34**, 123 (1963).
 13. R.Q.Zhang, W.L.Wang, J.Estev, and E.Bertran, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1086 (1996).