

Szilíciumkarbid nanokristályok szilíciumon

Ph.D. Tézisfüzet

Pongrácz Anita

Supervisor dr. Battistig Gábor
Dr. Richter Péter
dr. V. Josepovits Katalin



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
és MTA Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet

2009

A kutatások előzménye

A széles tiltott sávval rendelkező kristályos szilíciumkarbid (SiC) előnyös fizikai és kémiai tulajdonságainak köszönhetően egyike a széleskörűen felhasználható anyagoknak. Nemcsak nagyfrekvenciás, nagyteljesítményű mikroelektronikai alkalmazások potenciális jelöltje [1], de igen jó hővezetése és korrózió állósága miatt szélsőséges környezetben használt mikro-elektro-mechanikus (MEMS) érzékelők [2] vagy ezek bevonatának kialakítására is alkalmas [3].

Bár a tömbi SiC egykristály indirekt sávú félvezető, azonban a kvantum bezártság miatt néhány nanométeres méretben fény kibocsátására alkalmas. Biokompatibilitását - ami a szilíciumét (Si) is meghaladja - sejtekbe ültetett világító SiC nanoszemcsékkel demonstrálták [4].

A BME AFT Felületfizika Laborjában - az MTA MFA Vékonyréteg Fizika Osztály elektron mikroszkópos méréseivel alátámasztva - észlelték először azt a jelenséget, hogy egy SiO₂/Si struktúrát CO tartalmú gázban (5 at.% CO+95 at.% Ar) atmoszférikus nyomáson, magas hőmérsékleten (1000°C felett) hőkezelve a SiO₂/Si határfelületen a Si-ba ágyazva, a Si hordozóval epitaxiális viszonyban álló 3C-SiC nanokristályok nőnek üregmentesen [5–7]. Ezt az egyszerű és költség kímélő technikát érdemesnek tartottuk több alkalmazási lehetőség szempontjából megvizsgálni.

Célkitűzések

A fentiekben említett - a BME AFT és MTA MFA által közösen szabadalmaztatott - új technológiai eljárással hoztam létre nanoméretű SiC egykristályokat tartalmazó Si alapú rendszereket és ezek alapvető fizikai tulajdonságait és alkalmazásuk lehetőségeit vizsgáltam doktori munkámban különböző vizsgálati módszerekkel.

Fotolumineszcens és memória alkalmazásokhoz nagy nukleáció sűrűségű, de kis szemcseméretű (2-3 nm) SiC nanokristályok szükségesek. A szélsőséges körülmények között alkalmazható MEMS eszközök szempontjából egy flexibilis technológiával kialakítható összefüggő polikristályos SiC védőréteg a kívánalom.

Doktori munkám célja, hogy megértsem és jellemezzem a SiO₂/Si rendszerben reaktív CO-s hőkezelés hatására kialakuló SiC nanokristályok keletkezési és növekedési mechanizmusát és nukleáció sűrűségük, morfológiájuk és növekedésük technológiai paramétereiktől való függését feltérképezem.

Kísérleti módszerek

A CO diffúzióját izotópjelölt ¹³C¹⁸O gázban hőkezelt SiO₂/Si mintákon vizsgáltam, így a felületi ¹²C szennyezőktől és a SiO₂-ben jelen lévő ¹⁶O természetes izotóptól elkülönítve tudtam vizsgálni a diffúziós útját. A ¹³C és ¹⁸O izotópok mélységi eloszlását szekunder ion tömegspektroszkópiával (SIMS) és nukleáris reakció analízissel (NRA) követtem nyomon.

A SiC nukleációját, növekedését és a nanokristályok morfológiáját pásztázó elektron mikroszkópia (SEM), transzmissziós elektron mikroszkópia (TEM) és atomerő mikroszkópia (AFM) segítségével térképeztem fel különböző hőkezelési idők, SiO₂ és Si₃N₄ vastagságok, CO nyomás és Si orientáció függvényében.

A CO-s hőkezelés elektromos paraméterekre gyakorolt hatását és a SiC nanokristályok töltés befogó képességét áram-feszültség (I-V) és kapacitás-feszültség (C-V) mérésekkel vizsgáltam.

Új tudományos eredmények (Tézispontok)

1. SiC nanokristályok kialakulásával kapcsolatban izotópjelölt $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ gázban végzett kísérletek segítségével **kísérletileg megállapítottam** [T1,T2], hogy
 - (a) ^{13}C és ^{18}O feldúsulás történik a SiO_2/Si határfelületen 1100°C hőmérsékleten. A ^{13}C mennyisége arányos a CO gáz nyomásával és a hőkezelési idővel. Az izotópokat SIMS és NRA mérésekkel követtem nyomon.
 - (b) Kiszámoltam a Deal-Grove modellben szereplő parabolikus és lineáris sebességi állandókat a CO SiO_2/Si rendszerben történő diffúziójának és reakciójának a leírására ($k_p = 3.9 \pm 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ és $k_l = 1.3 \pm 0.2 \times 10^{-11} \text{ cm}/\text{s}$). Megbecsültem a CO diffúziós együtthatóját amorf SiO_2 -ben 1100°C hőmérsékleten ($D_{\text{CO}} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$).
 - (c) Megmutattam, hogy SiC nanokristályok nem alakulnak ki $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ határfelületen, mivel a Si_3N_4 a CO számára diffúziós gát. Szelektíven növesztettem SiC nanokristályokat Si felületen Si_3N_4 maszk alkalmazásával.
2. $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ (5 at.%) és 10^5 Pa (100 at.%) CO-ban növesztett SiC nanokristályok nukleációját és növekedését mikroszkópiával vizsgálva **megmutattam** [T3,T10], hogy
 - (a) a SiC nanokristályok nukleáció sűrűsége nő a CO koncentrációval (a koncentrációt $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ (5 at.%) -ról 10^5 Pa (100 at.%) -ra növelve $4 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ -ről $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ -re) és nyomással. Létre hoztam összefüggő polikristályos SiC réteget SiO_2/Si struktúra 10^5 Pa (100 at.%) CO-ban történő 6 órás hőkezelésével 1100°C -on.
 - (b) a SiC nanokristályok laterális mérete arányos az idő négyzetgyökével, ami a szén Si-beli diffúziója által kontrollált növekedésre utalhat.
 - (c) szemcsehatárok és egykristály Si hibák heterogén nukleációs zónát alkotnak, körülöttük kiürített, nukleáció mentes területek alakulnak ki ($200\text{-}400 \text{ nm}$ $5 \times 10^3 \text{ Pa}$ (5 at.%) CO 1190°C , $30\text{-}50 \text{ nm}$ 10^5 Pa (100 at.%) CO 1100°C esetén).
 - (d) Javaslatot tettem egy lehetséges nukleációs modellre, ami magyarázza a tapasztalt nukleációt megelőző hosszú időt és a viszonylag nagy kritikus mag méretet és a növekvő CO koncentrációnál tapasztalt nukleáció sűrűség növekedést a kritikus SiC mag méret csökkenése mellett.

3. Bizonyítottam, hogy a SiC szemcsék nukleáció sűrűsége, szemcsemérete és morfológiája függ a Si szelet orientációjától 5×10^3 Pa (5 at.%) CO-s hőkezelések esetén [T5,T6,T7,T8,T11].

- (a) A SiC nukleáció sűrűsége az (110) síkon négyszer nagyobb, mint az (100) és (111) felületen. A nukleáció sűrűség nem arányos a Si/SiO₂ határfelületi állapotsűrűséggel vagy a hozzáférhető kötések számával. Az (110) síkon a legkisebb a kristályméret. A kísérletek alapján valószínűsítem, hogy a három vizsgált sík közül az (110) síkon a legkisebb a SiC nanokristályok képződési energiája, ami magyarázza a tapasztalt legkisebb szemcseméretet és a legnagyobb nukleáció sűrűséget.
- (b) Valószínűsítem, hogy a SiC nanokristályok morfológiáját a kristályszimmetria és a rugalmas feszültség határozza meg. Az alak követi a Si hordozó négyfogású, tükrös és hatszöges szimmetriáját az (100), (110) és (111) felületeken. Az (100) és (111) felületeken megfigyelt konvex alakok megformálásában a rugalmas energiának jelentős szerepe lehet.

4. SiC nanokristályokat tartalmazó MOS struktúrák elektromos paramétereit vizsgálva megállapítottam [T4,T9], hogy

- (a) áram-feszültség mérések alapján a CO-s hőkezelés hatására a SiO₂ réteg szigetelő tulajdonsága nem változott.
- (b) a kapacitás-feszültség mérésekből detektált több voltos negatív flatband eltolódást valószínűleg a SiO₂-ben létrejött pozitívan töltött oxigén vakanciák okozzák, melyeket utóoxidálással sikeresen megszüntettem
- (c) töltés injektálás lehetséges az utólagos oxidálással előállított SiC nanokristályokat tartalmazó MOS kapacitások SiO₂ szigetelő rétegébe, az injektált töltések száma 10^{10} - 10^{11} cm⁻² tartományban van. A hiszterézis ablak (vizsgált mintákon a 0.22 - 0.67 V tartományban) a folyamat paramétereivel befolyásolható.

A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények:

Folyóirat cikkek:

[T1] **Isotopic tracing study of the growth of silicon carbide nanocrystals at the SiO₂/Si interface by CO annealing**

A. Pongracz, Y. Hoshino, M. D'Angelo, C. Deville Cavellin, J.-J. Ganem, I. Trimaille., G. Battistig, K.V. Josepovits, I. Vickridge

Journal of Applied Physics, Vol. 106 (2009), 024302 (Impakt faktor 2008-ban 2,201)

[T2] **An ¹⁸O study of the interaction between carbon monoxide and dry thermal SiO₂ at 1100°C C.**

D. Cavellin, I. Trimaille, J. J. Ganem, M. D'Angelo, I. Vickridge and

A. Pongracz, G. Battistig

Journal of Applied Physics, Vol. 105 (2009), 033501 (Impakt faktor 2008-ban 2,201)

[T3] **Formation of epitaxial SiC nanocrystals**

B. Pécz, Zs. Makkai, A. Pongrácz, I. Bársony, P. Deák, K.V. Josepovits

Surface Science, Vol. 601, Issue 13, (2007), 2671 (Impakt faktor 1,85)

[T4] **Structural and electronic properties of Si/SiO₂ MOS structures with aligned 3C-SiC nanocrystals in the oxide**

A. Pongrácz, G. Battistig, Cs. DücsÓ, K.V. Josepovits, P. Deák

Materials Science and Engineering: C Vol. 27, Issues 5-8, (2007), 1444 (Impakt faktor 1,812)

[T5] **Nucleation of SiC nanocrystals at the Si/SiO₂ interface: Effect of the interface properties**

A. Pongracz, G. Battistig, A. L. Toth, Zs. Makkai, Cs. Ducso, K. V. Josepovits, I. Barsony

Journal de Physique IV, Vol. 132 (2006), 133-136 (Impakt faktor 0,315)

Magyar nyelvű publikáció:

[T6] Köbös SiC nanoszemcsék epitaxiális növesztése Si-ra

A. Pongracz , K. V. Josepovits, G. Battistig, Zs. Makkai, O. H. Krafcsik, A. Tóth

Kandó Konferencia January 12-13, **2006.**, Budapest, Hungary

ISBN 963 7154 426

Konferencia előadások:

[T7] Formation of SiC nanocrystals at the Si/SiO₂ interface: effect of the interface properties

A. Pongracz, A. L. Toth , G. Battistig, E. Vazsonyi, Cs. Ducso, Zs. Makkai, V. Josepovits, I. Barsony

XXXIV International School on the Physics of Semiconducting Compounds "Jaszowiec 2005" June 4-10, **2005**, Jaszowiec, Poland, Poster

[T8] Models of regular defect structures at low index SiC/Si interfaces

Z. Hajnal, A. Pongracz, G. Battistig

First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO2005, September 10-12, **2005** Budapest, Hungary, Poster

[T9] Effect of CO annealing at the Si/SiO₂ interface

A. Pongrácz, O.H. Krafcsik, G. Battistig, Zs. Makkai, A. L. Tóth, B. Pécz, K.V. Josepovits, L. Dózsa, P. Deák

Carbon Materials Theoretical and Experimental Aspects -International Symposium, **2005** Budapest, Hungary, Poster

[T10] Control of the nucleation density of SiC nanocrystals at the Si/SiO₂ interface

A. Pongracz, A. L. Toth , E. Vazsonyi, Zs. Makkai , G. Battistig, B. Pecz, I. Barsony, P. Deak

Fifth Int. Conf. on Advanced Semiconductor Devices and Microsystems ASDAM '04, Oct. 17-21, **2004**, Smolenice, Slovakia, Oral presentation

[T11] **Nucleation of SiC nanocrystals at the Si/SiO₂ interface: effect of the substrate orientation**

A. Pongrácz , A. L. Tóth , G. Battistig, Zs. Makkai, É. Vázsonyi, V. Josepovits, I. Eördögh

Hungarian Nanotechnology Symposium 2005 (HUNS 2005) 21-22 March, **2005**, Budapest, Hungary, Oral presentation

A témához kapcsolódó tudományos közlemények

[T12] **Epitaxial 3C-SiC nanocrystal formation at the SiO₂/Si interface by combined carbon implantation and annealing in CO atmosphere**

B. Pecz, J. Stoemenos, M. Voelskow, W. Skorupa, L. Dobos, A. Pongracz, G. Battistig
Journal of Applied Physics (**2009**) JR08-6178R

[T13] **Comparative investigation of the Si/SiO₂ interface layer containing SiC crystallites using spectroscopic ellipsometry, ion beam analysis and XPS**

T. Lohner, A. Pongracz, N. Q. Khanh, O. H. Krafcsik, K. V. Josepovits and P. Deak
Physica Status Solidi (c), Vol. 5. (**2008**). p. 1337.

[T14] **Isolated SiC nanocrystals in SiO₂**

Zs. Makkai, B. Pecz and I. Barsony and Gy. Vida, A. Pongracz, K. V. Josepovits, P. Deak
Applied Physics Letters, Vol 86. (**2005**), 3109

[T15] **Point defects in MOS structures with SiC nanocrystals**

L. Dozsa, O.H. Krafcsik, A. Pongracz, P. Deak
Silicon 2004, July 5-9.
2004., Irkutsk, Russia , Poster

[T16] **Electron Microscopy of SiC nanocrystals**

Zs. Makkai, Gy. Vida, K.V. Josepovits, A. Pongracz, I. Barsony, B. Pecz, P. Deak
European Microscopy Congress, 21-27 August
2004., Belgium, Antwerp, Poster

Egyéb tudományos közlemények

[T17] **0.35 um CMOS proces on six-inch wafers - Baseline Report VI.**

L. Petho and A. Pongracz

University of California at Berkeley, Electrical Engineering and Computer Sciences,
Technical Report No. UCB/EECS-2008-168, December 18, **2008**

[T18] **0.35 um CMOS proces on six-inch wafers - Baseline Report V.**

A. Pongracz, G. Vida

University of California at Berkeley, Electrical Engineering and Computer Sciences,
Technical Report No. UCB/EECS-2007-26, February 9, **2007**

[T19] **Nanostructure in $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum well structure**

L. Dózsa, A.L. Tóth, A. Pongrácz A.A. Koós , P. Hubik, E. Hulicius

Hungarian Nanotechnology Symposium 2005 (HUNS 2005) 21-22 March,
2005., Budapest, Hungary, Poster

[T20] **Morphological, compositional and electrical studies of $\beta\text{-FeSi}_2/\text{n-Si}$ structures**

L. Dózsa, G. Molnár, A. L. Tóth, Z. Vértesy, Z. Osváth, Zs. J. Horváth and A. Pongrácz, P.Basa, Gy. Hárs

Engineering Aspects of Nanomaterials and Technologies, Hungarian - Korean Joint Seminar, Jan. 25-26, **2005**, BME, Budapest, Poster

[T21] **The SIMS analysis of Pd-doped porous silicon as viable material for gas sensing**

J. Saad Amar Shrair, A. Pongrácz

IV. International Workshop of Semiconductor Gas Sensors, SGS '04, Sept. 19-23.
2004., Ustron, Poland, Poster

Irodalomjegyzék

- [1] V. E. Chelnokov, A. L. Syrkin, and V. A. Dmitriev, *Diamond and Related Materials* **6**, 1480 (1997).
- [2] P. M. Sarro, *Sensors and Actuators A: Physical* **82**, 210 (2000).
- [3] N. Rajan, C. A. Zorman, M. Mehregany, R. DeAnna, and R. Harvey, *Thin Solid Films* **315**, 170 (1998).
- [4] J. Botsoa, V. Lysenko, A. Geloan, O. Marty, J. M. Bluet, and G. Guillot, *Applied Physics Letters* **92**, 173902 (2008).
- [5] O. Krafcsik, Ph.D. thesis, BME Doktori Iskola, 2002.
- [6] O. H. Krafcsik, K. V. Josepovits, L. Toth, B. Pecz, and P. Deak, *Journal of The Electrochemical Society*, **149**, G297 (2002).
- [7] O. H. Krafcsik, G. Vida, I. Pocsik, K. V. Josepovits, and P. Deak, *Jpn. J. Appl. Phys* **40**, 2197 (2001).