

# Molekulardynamische Untersuchung zum SiC-Ausscheidungsvorgang

F. ZIRKELBACH

Lehrstuhlseminar

20. November 2008

# Gliederung

- Motivation
- SiC-Ausscheidungsvorgang
- Simulation
  - Details der MD-Simulation
  - Zwischengitter-Konfigurationen
  - Simulationen zum Ausscheidungsvorgang
  - SiC-Ausscheidungen in Si
- Zusammenfassung und Ausblick

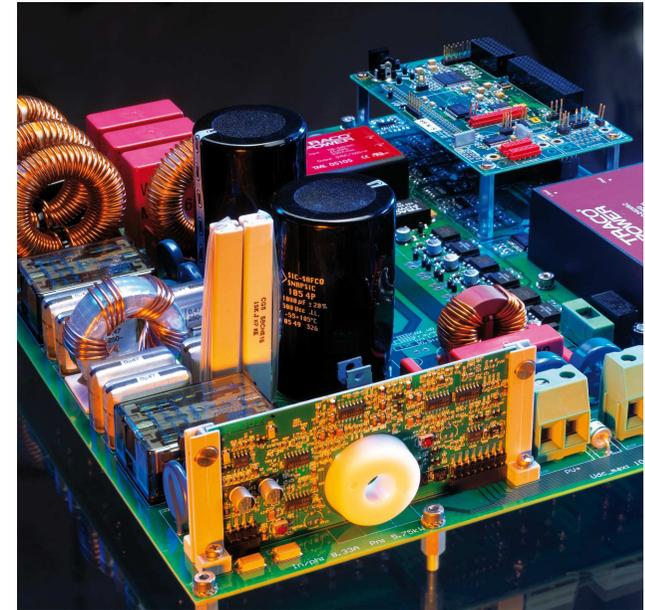
# Motivation

Eigenschaften von SiC:

- große Bandlücke (3C: 2.39 eV, 4H: 3.28 eV, 6H: 3.03 eV)
- hohe mechanische Stabilität
- gute Ladungsträgermobilität
- hohe Sättigungselektronendriftgeschwindigkeit
- hohe Durchbruchfeldstärke
- chemisch inerte Substanz
- hohe thermische Leitfähigkeit und Stabilität
- geringer Neutroneneinfangquerschnitt
- strahlungsresistent

Anwendungen:

- Hochfrequenz-, Hochtemperatur- und Hochleistungsbauelemente
- Optoelektronik (blaue LEDs), Sensoren
- Kandidat für Träger und Wände in Fusionsreaktoren
- Luft- und Raumfahrtindustrie, Militär
- Micro-Electro-Mechanical System (MEMS)



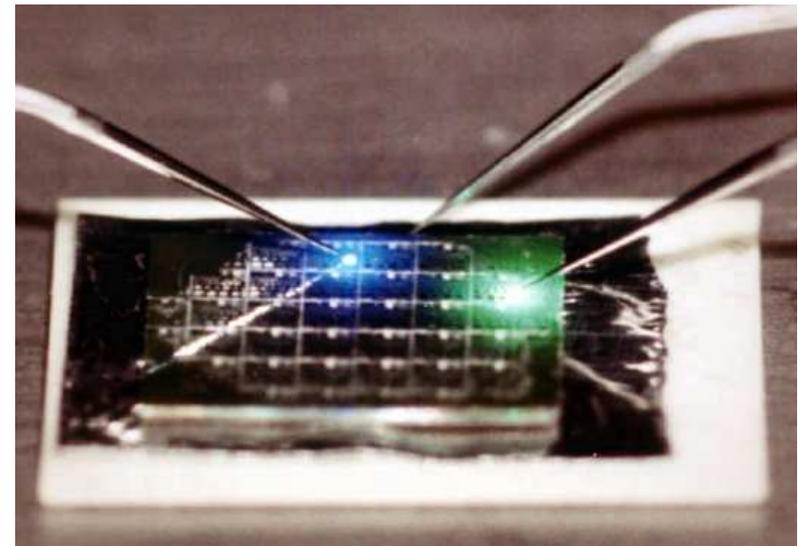
DLR ISE: Inverter,  $E = 98.5\%$

# Motivation

SiC - *Born from the stars, perfected on earth.*

Herstellung dünner SiC-Filme:

- modifizierter Lely-Prozess
  - Impfkristall mit  $T = 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - umgeben von polykristallinen SiC mit  $T = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$
- CVD Homoepitaxie
  - 'step controlled epitaxy' auf 6H-SiC-Substrat
  - $\text{C}_3\text{H}_8/\text{SiH}_4/\text{H}_2$  bei  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - Winkel  $\rightarrow$  3C/6H/4H-SiC
  - hohe Qualität aber limitiert durch Substratgröße
- CVD/MBE Heteroepitaxie von 3C-SiC auf Si
  - 2 Schritte: Karbonisierung und Wachstum
  - $T = 650 - 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - Qualität/Größe noch nicht ausreichend



NASA: 6H-SiC LED und 3C-SiC LED nebeneinander auf 6H-SiC-Substrat

# Motivation

3C-SiC ( $\beta$ -SiC) / 6H-SiC ( $\alpha$ -SiC)

- höhere Ladungsträgerbeweglichkeit in  $\beta$ -SiC
- höhere Durchbruchfeldstärke in  $\beta$ -SiC
- Micropipes (makroskopischer Bereich an Fehlstellen bis hin zur Oberfläche) entlang c-Richtung bei  $\alpha$ -SiC
- großflächige epitaktische  $\alpha$ -SiC-Herstellung sehr viel weiter fortgeschritten verglichen mit der von 3C-SiC

Genaueres Verständnis des 3C-SiC-Ausscheidungs Vorgangs



Grundlage für technologischen Fortschritt in 3C-SiC-Dünnschichtherstellung

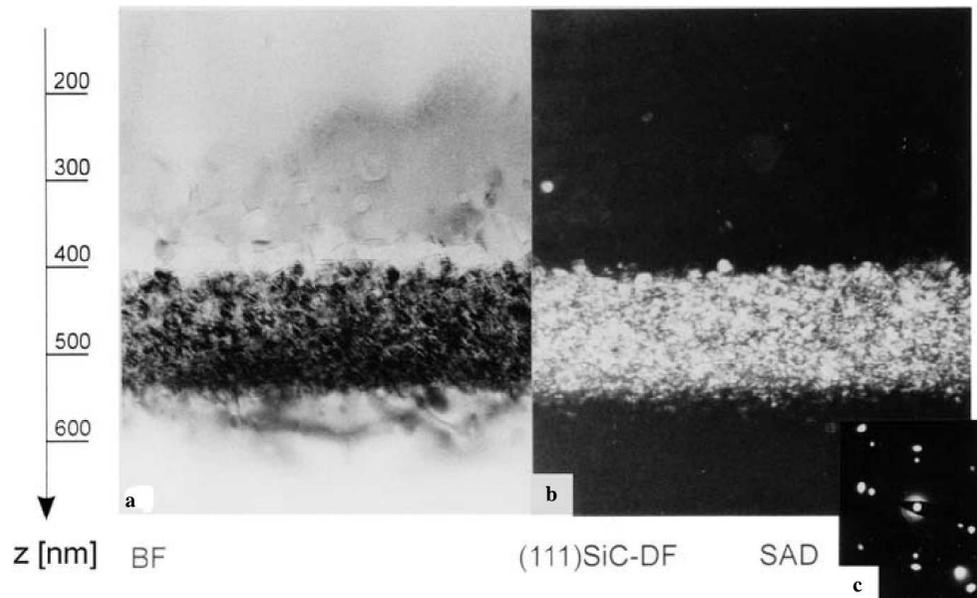
Grundlage zur Vermeidung von SiC-Ausscheidungen in  $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$  Legierungen

- Maßschneidern der elektronischen Eigenschaften von Si
- gestreckte Heterostrukturen

# Motivation

## Die Alternative: Ionenstrahlsynthese

- Implantation 1: 180 keV  $C^+$   $\rightarrow$  FZ-Si(100),  $D = 7.9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ,  $T_i = 500^\circ\text{C}$   
epitaktisch orientierte 3C-SiC Ausscheidungen in kastenförmigen Bereich,  
eingeschlossen in a-Si:C
- Implantation 2: 180 keV  $C^+$   $\rightarrow$  FZ-Si(100),  $D = 0.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ,  $T_i = 250^\circ\text{C}$   
Zerstörung einzelner SiC Ausscheidungen in größer werdenden amorphen Grenzschichten
- Tempern:  $T = 1250^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ h}$   
Homogene stöchiometrische 3C-SiC Schicht mit scharfen Grenzflächen



Querschnitts-TEM-Aufnahme einer einkristallinen vergrabenen 3C-SiC-Schicht.

(a) Hellfeldaufnahme

(b) 3C-SiC(111) Dunkelfeldaufnahme

Entscheidende Parameter: Dosis und Implantationstemperatur

# SiC-Ausscheidungsverfahren

## Kristallstruktur und Einheitszelle:

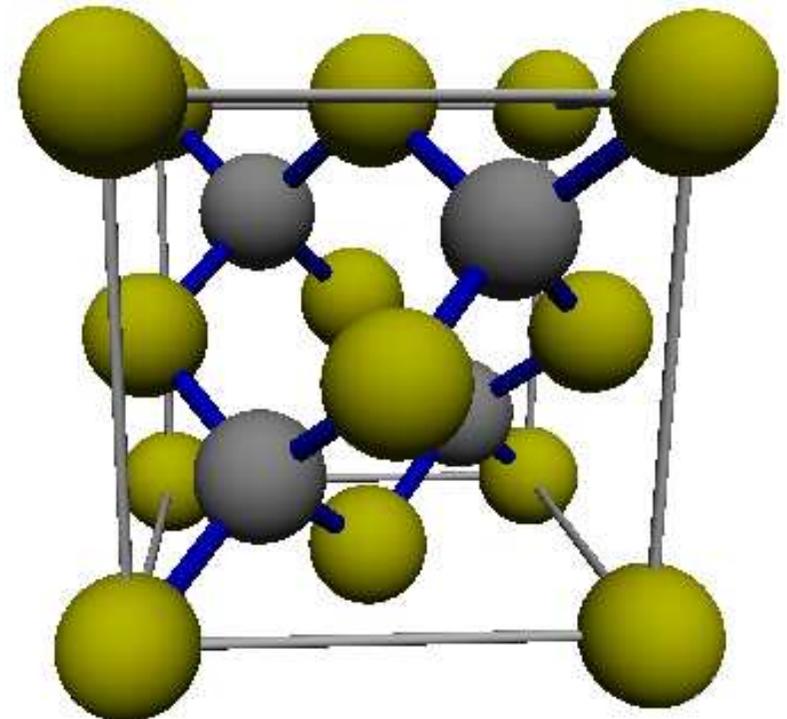
- kristallines Silizium (c-Si): Diamantstruktur
  - und • ← Si-Atome
- kubisches SiC (3C-SiC): Zinkblende-Struktur
  - ← Si-Atome
  - ← C-Atome

## Gitterkonstanten:

$$4a_{\text{c-Si}} \approx 5a_{\text{3C-SiC}}$$

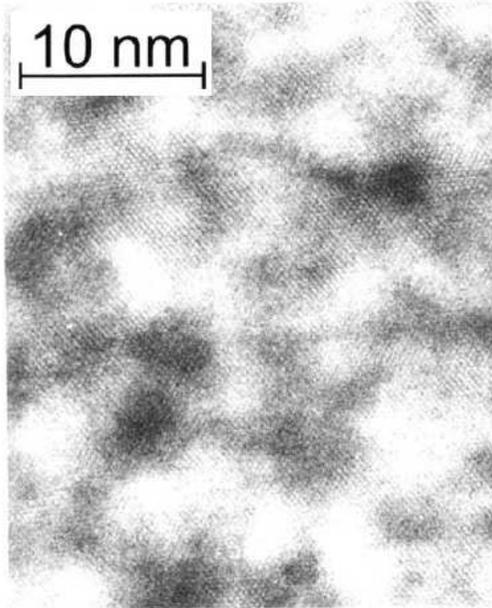
## Siliziumdichten:

$$\frac{n_{\text{3C-SiC}}}{n_{\text{c-Si}}} = 97,66\%$$

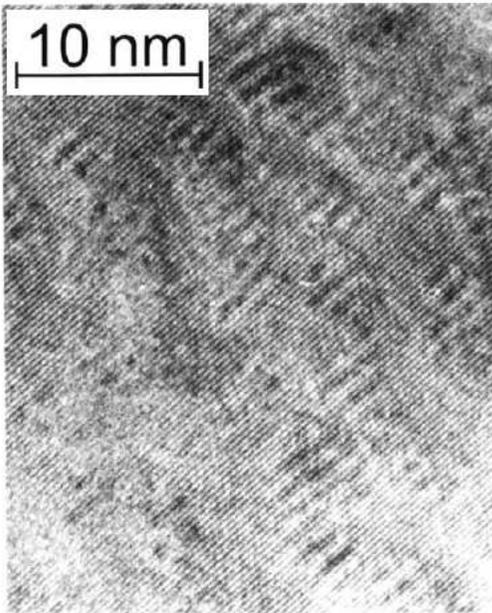


# SiC-Ausscheidungsverfahren

Hochauflösungs-TEM:



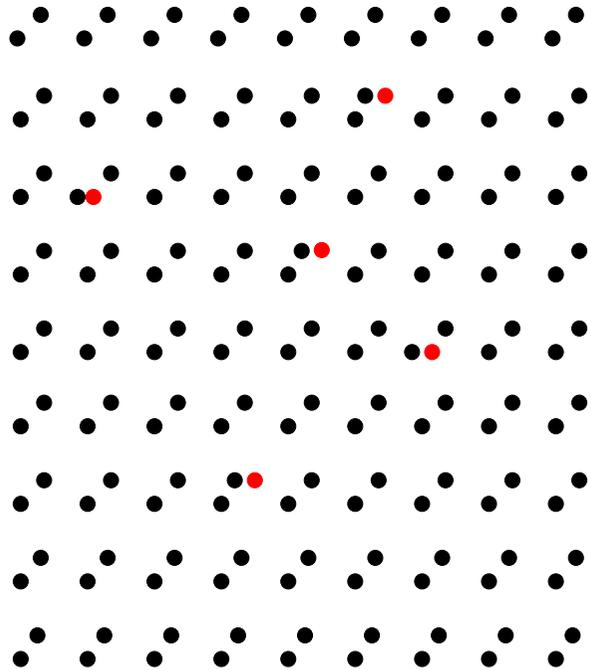
Bereich oberhalb des Implantationsmaximums  
Wolkenstruktur überlagert auf ungestörten Si-Muster  
→ C-Si Dumbbells



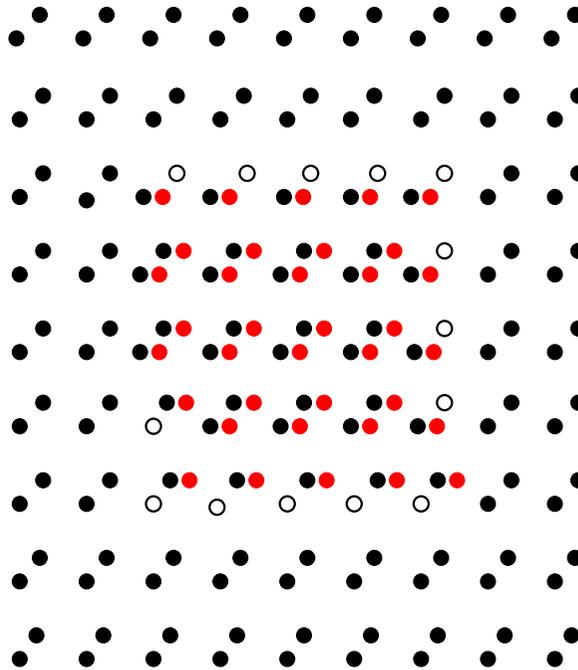
Bereich um das Implantationsmaximum  
Moiré-Kontrast-Muster  
→ inkohärente 3C-SiC-Ausscheidungen in c-Si-Matrix

# SiC-Ausscheidungsverfahren

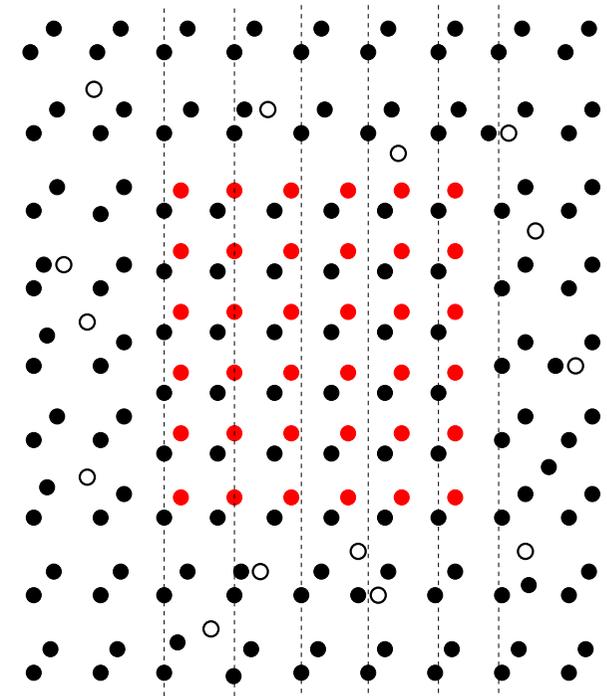
Vermuteter 3C-SiC-Ausscheidungsverfahren in c-Si:



Bildung von C-Si Dumbbells auf regulären c-Si Gitterplätzen



Anhäufung hin zu großen Clustern (Embryos)



Ausscheidung von 3C-SiC + Erzeugung von Si-Zwischengitteratomen

Aus experimentellen Untersuchungen:

- kritischer Durchmesser einer Ausscheidung: 4 - 5 nm
- gleiche Orientierung der c-Si and 3C-SiC (hkl)-Ebenen

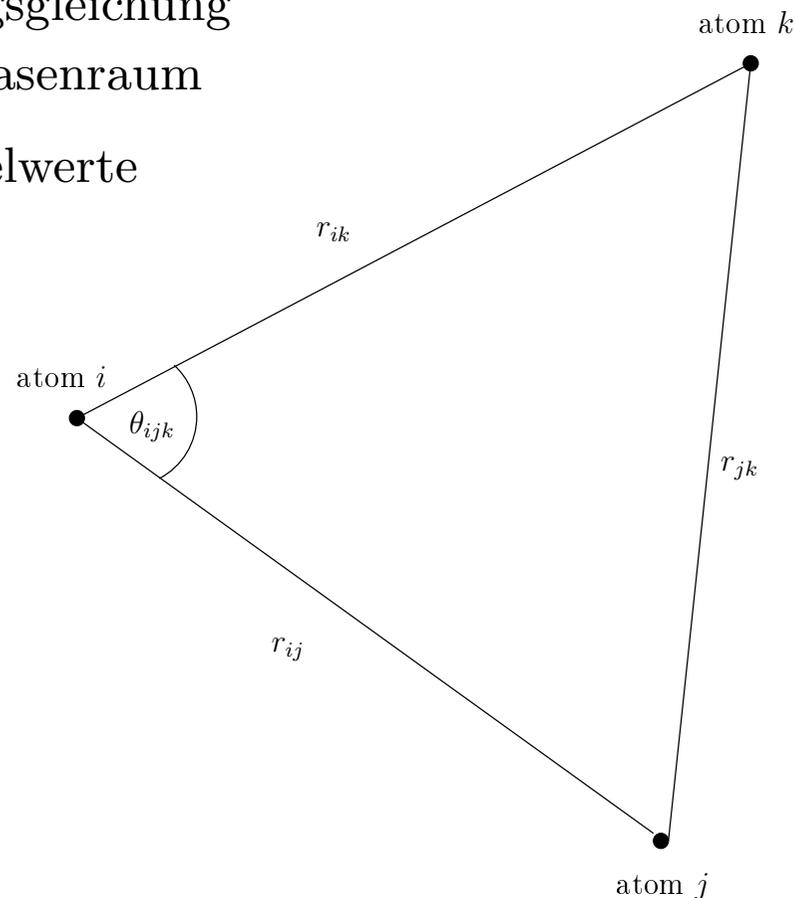
# Details der MD-Simulation

## MD-Grundlagen:

- Mikroskopische Beschreibung eines N-Teilchensystems
- Analytisches Wechselwirkungspotential
- Numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung als Propagationsvorschrift im 6N-dimensionalen Phasenraum
- Observablen sind die Zeit- und/oder Ensemblemittelwerte

## Details der Simulation:

- Integration: Velocity Verlet, Zeitschritt: 1 fs
- Ensemble: NpT, isothermal-isobares Ensemble
  - Berendsen Thermostat:  $\tau_T = 100$  fs
  - Berendsen Barostat:  
 $\tau_P = 100$  fs,  $\beta^{-1} = 100$  GPa
- Potential: Tersoff-ähnliches 'bond order' Potential



$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathcal{V}_{ij}, \quad \mathcal{V}_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})]$$

# Zwischengitter-Konfigurationen

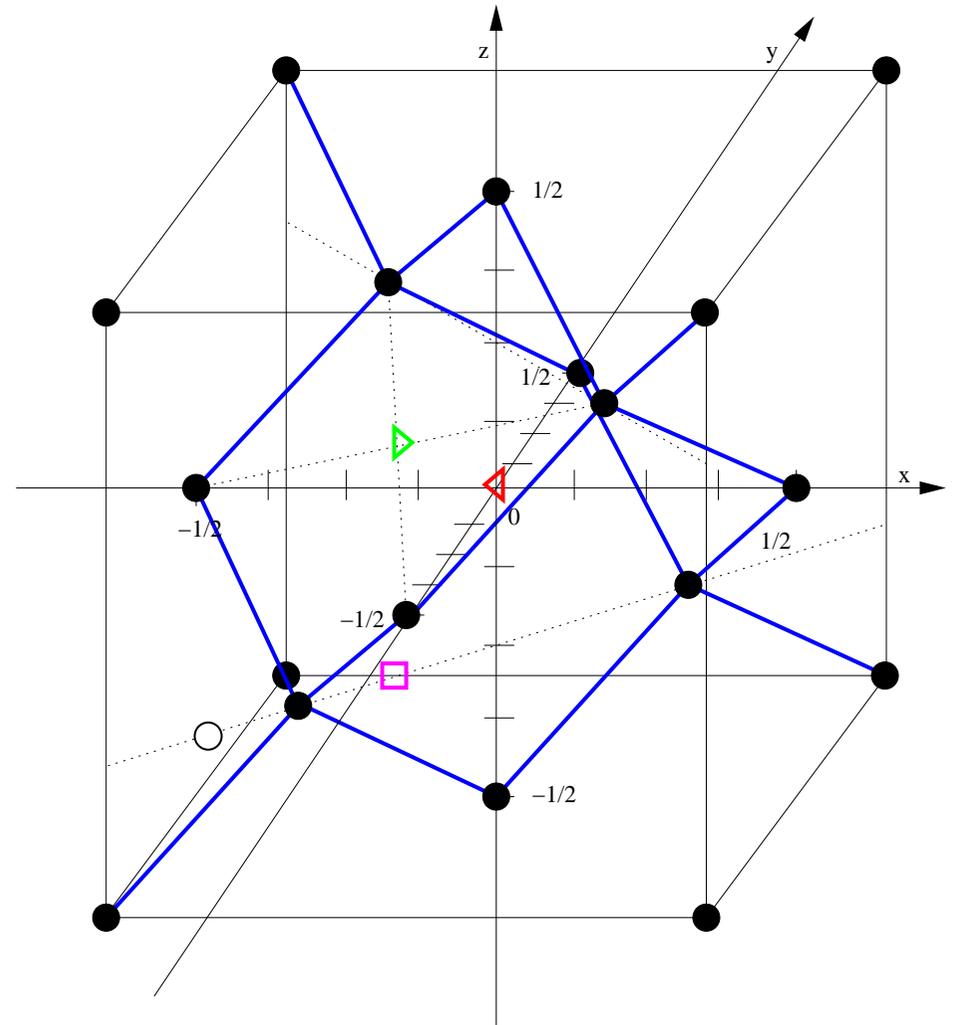
Simulationssequenz:

- initiale Konfiguration:  
9 × 9 × 9 Einheitszellen c-Si
- periodische Randbedingungen
- $T = 0$  K,  $p = 0$  bar

Einfügen der C/Si Atome:

- $(0, 0, 0) \rightarrow$  **tetraedrisch** ( $\triangleleft$ )
- $(-1/8, -1/8, 1/8) \rightarrow$  **hexagonal** ( $\triangleright$ )
- $(-1/8, -1/8, -1/4), (-1/4, -1/4, -1/4) \rightarrow$  **110 Dumbbell** ( $\square, \circ$ )
- zufällige Position (Minimalabstand)

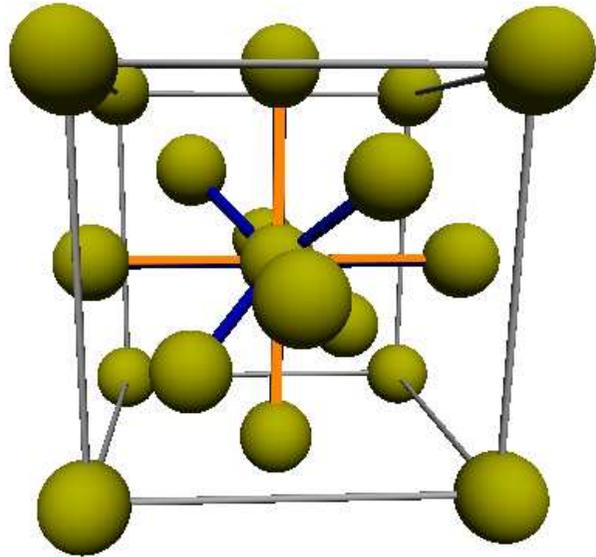
Relaxation ( $> 2$  ps)



# Zwischengitter-Konfigurationen

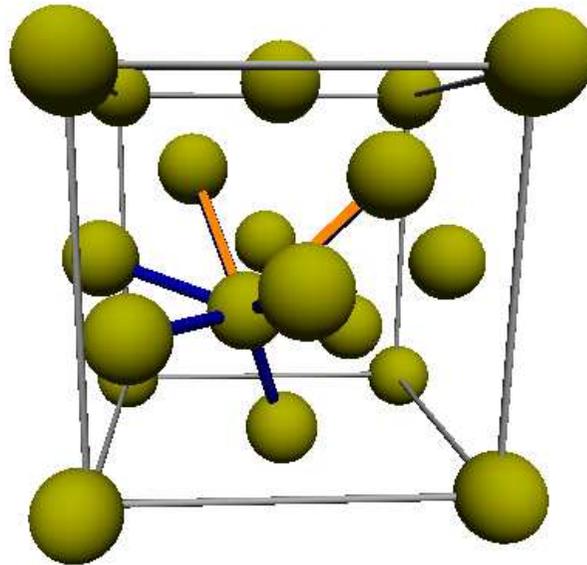
Tetraedrisch

$$E_f = 3.41 \text{ eV}$$



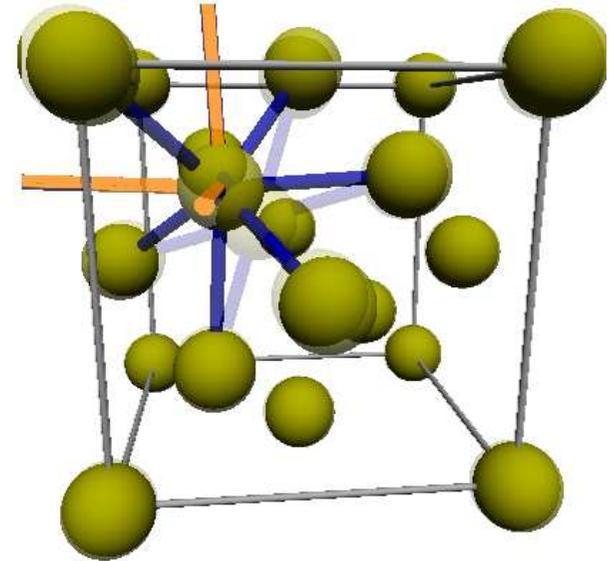
110 Dumbbell

$$E_f = 4.39 \text{ eV}$$



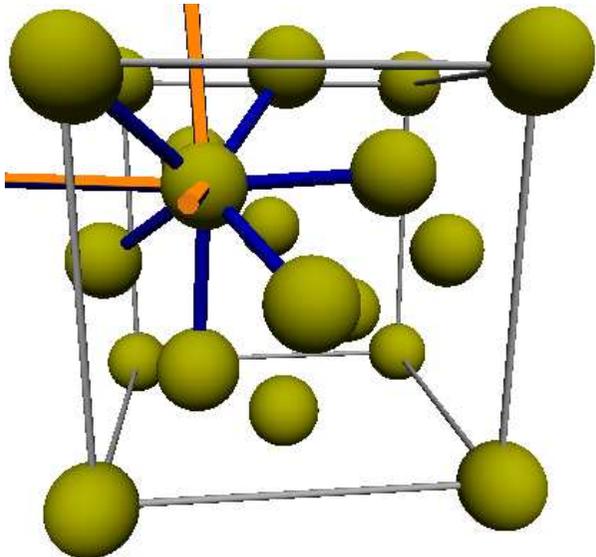
Hexagonal ▷

$$E_f^* \approx 4.48 \text{ eV (nicht stabil!)}$$

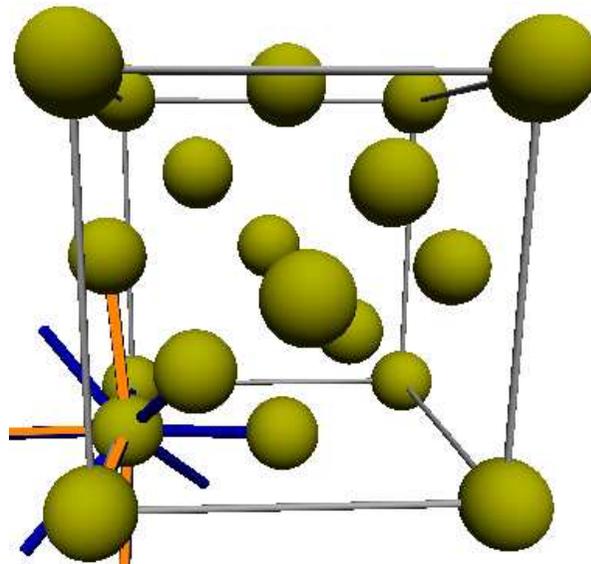


zufällige Positionen

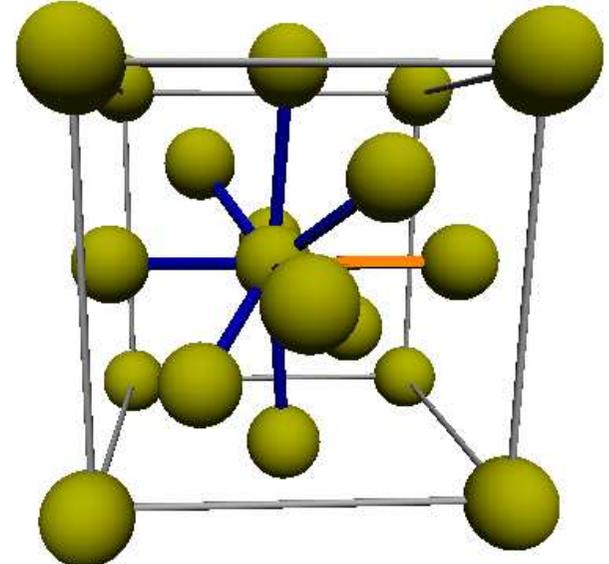
$$E_f = 3.97 \text{ eV}$$



$$E_f = 3.75 \text{ eV}$$



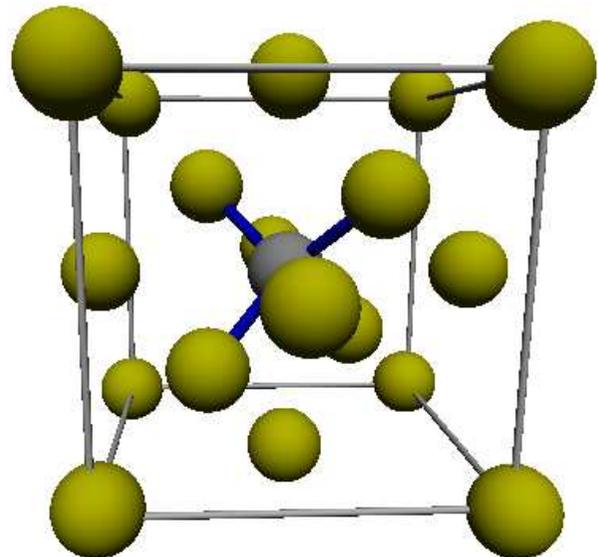
$$E_f = 3.56 \text{ eV}$$



# Zwischengitter-Konfigurationen

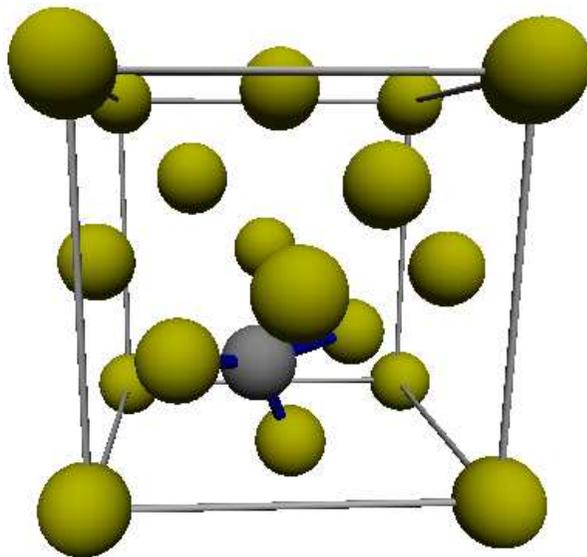
Tetraedrisch

$$E_f = 2.67 \text{ eV}$$



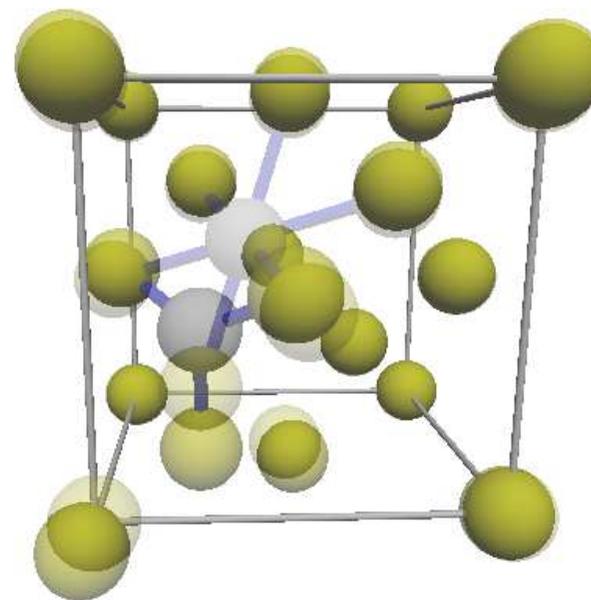
110 Dumbbell

$$E_f = 1.76 \text{ eV}$$



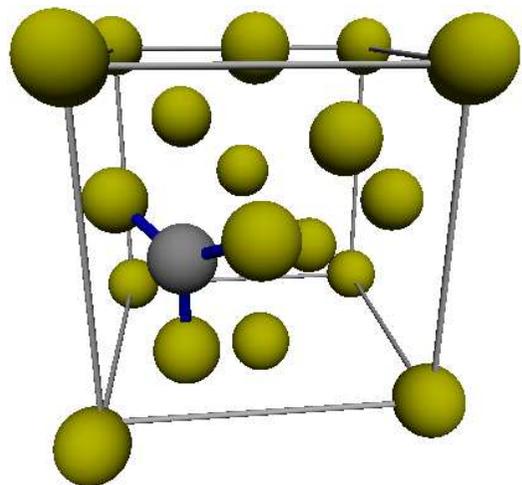
Hexagonal ▷

$$E_f^* \approx 5.6 \text{ eV (nicht stabil!)}$$

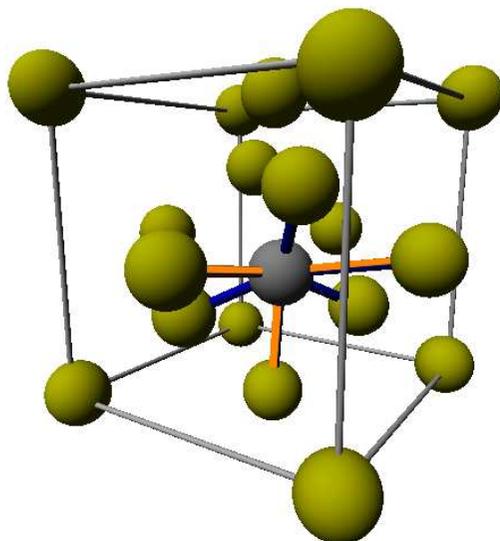


zufällige Positionen

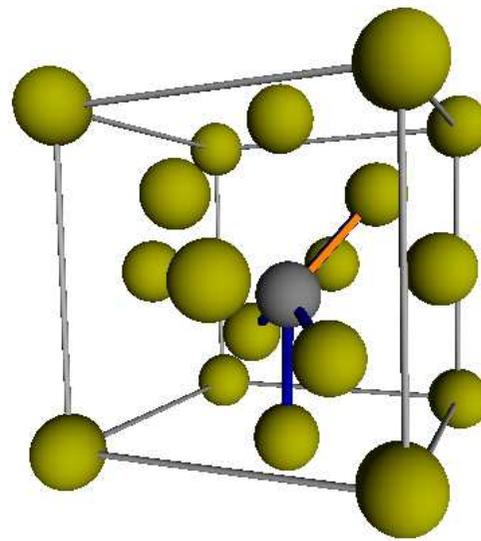
$$E_f = 0.47 \text{ eV}$$



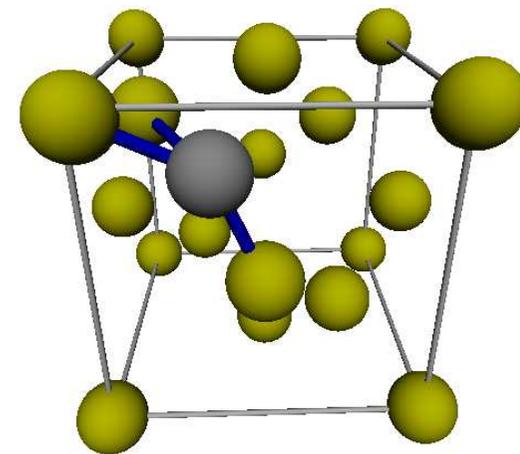
$$E_f = 1.62 \text{ eV}$$



$$E_f = 2.39 \text{ eV}$$



$$E_f = 3.41 \text{ eV}$$

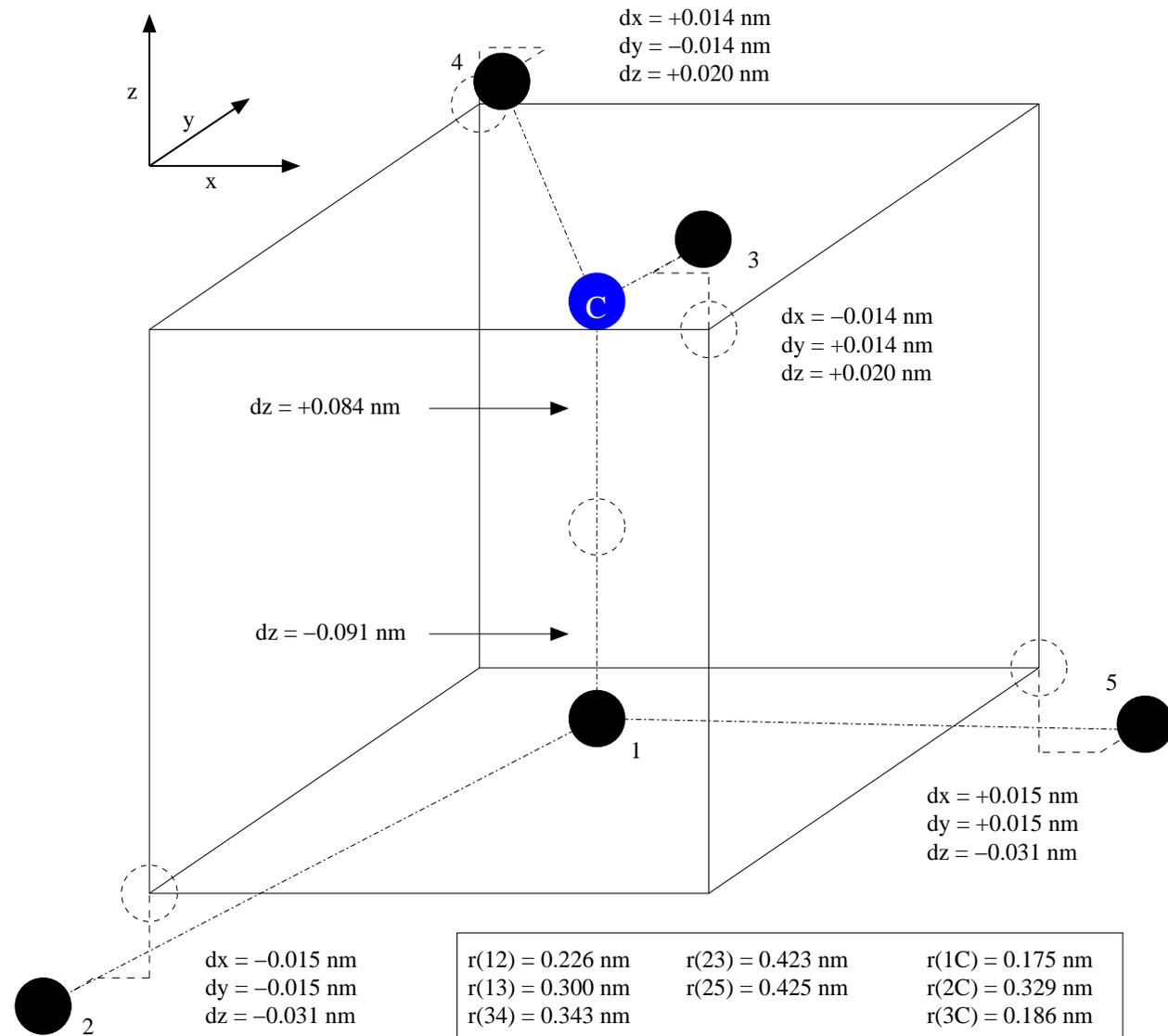
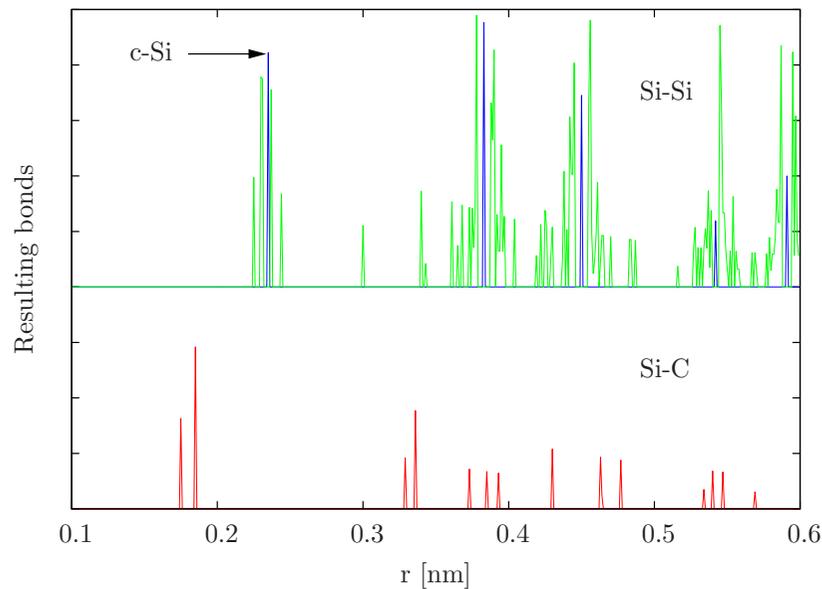


100 Dumbbell

# Zwischengitter-Konfigurationen

## Das 100 Dumbbell

- $E_f = 0.47$  eV
- sehr häufig beobachtet
- energetisch günstigste Konfiguration
- experimentelle und theoretische Hinweise für die Existenz dieser Konfiguration



# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang

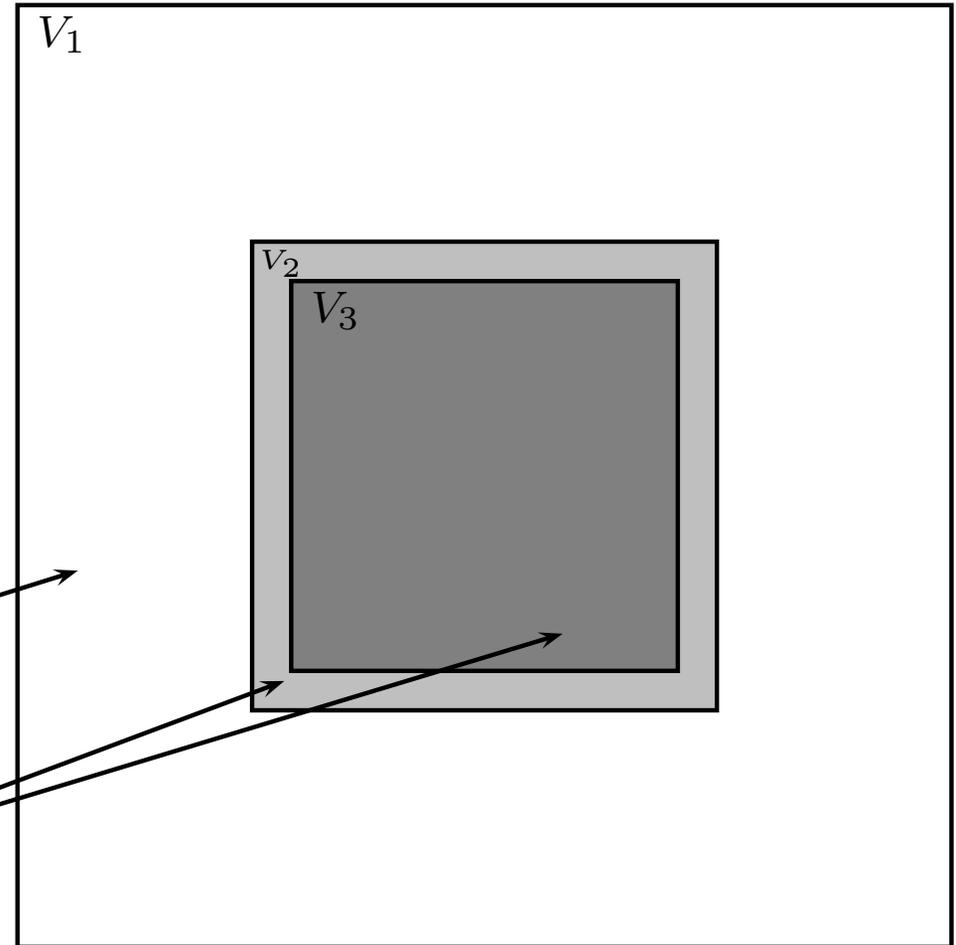
Simulationssequenz:

- initiale Konfiguration:  
31 × 31 × 31 c-Si Einheitszellen
- periodische Randbedingungen
- $T = 450\text{ °C}$ ,  $p = 0\text{ bar}$
- Äquilibration von  $E_{\text{kin}}$  and  $E_{\text{pot}}$

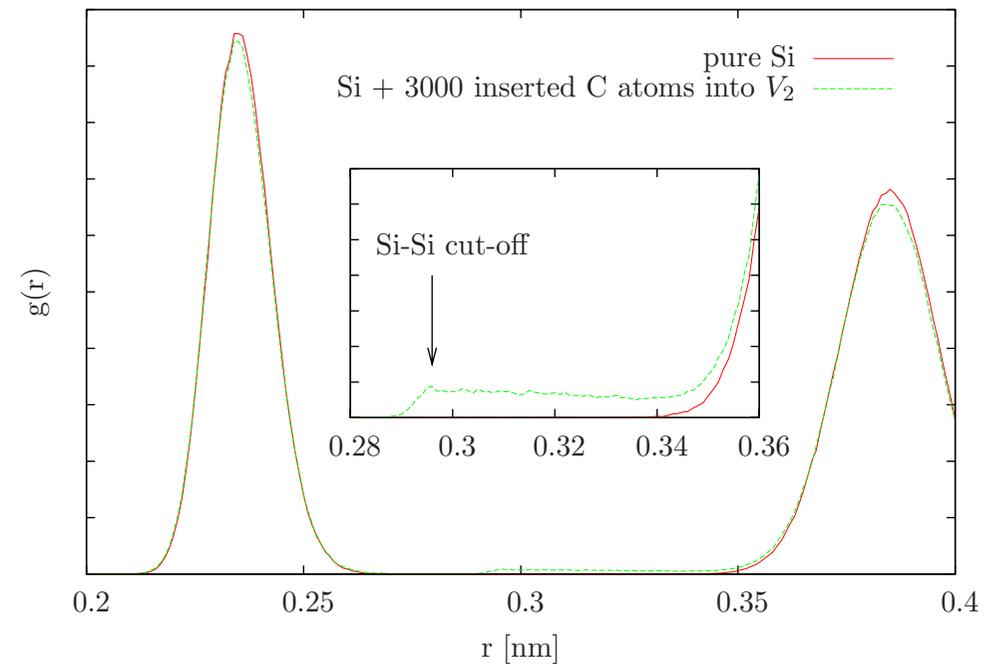
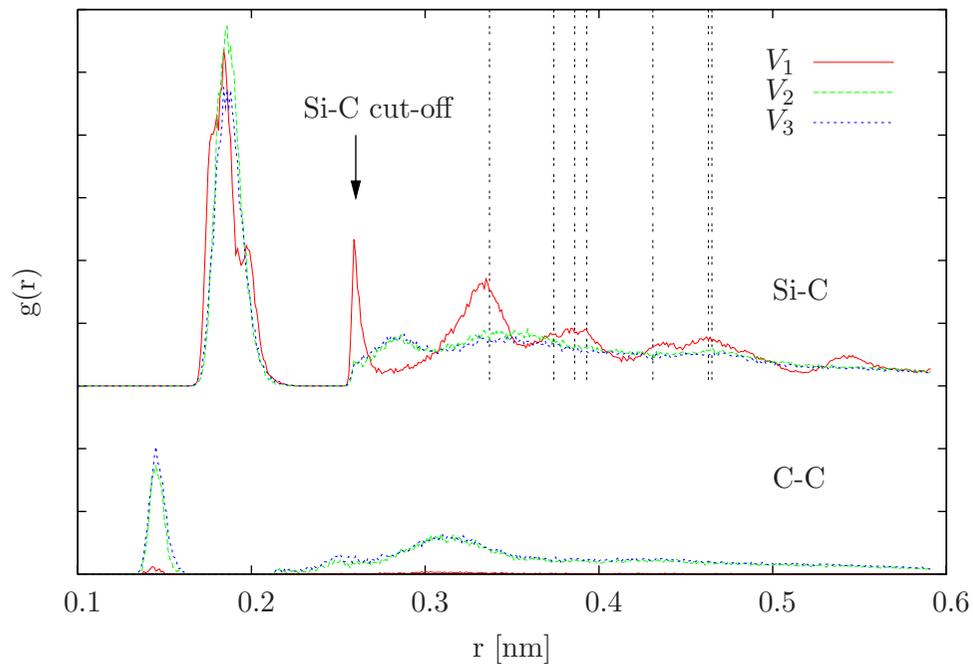
Einfügen von 6000 C-Atomen  
bei konstanter Temperatur

- gesamte Simulationsvolumen
- Volumen einer minimalen SiC-Ausscheidung
- Bereich der benötigten Si-Atome

Nach 100 ps abkühlen auf 20 °C



# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang



C-C, 0.15 nm:

NN-Abstand in Graphit/Diamant

⇒ starke C-C Bindungen bei hohen Konz.

Si-C, 0.19 nm:

NN-Abstand in 3C-SiC

C-C, 0.31 nm:

C-C Abstand in 3C-SiC

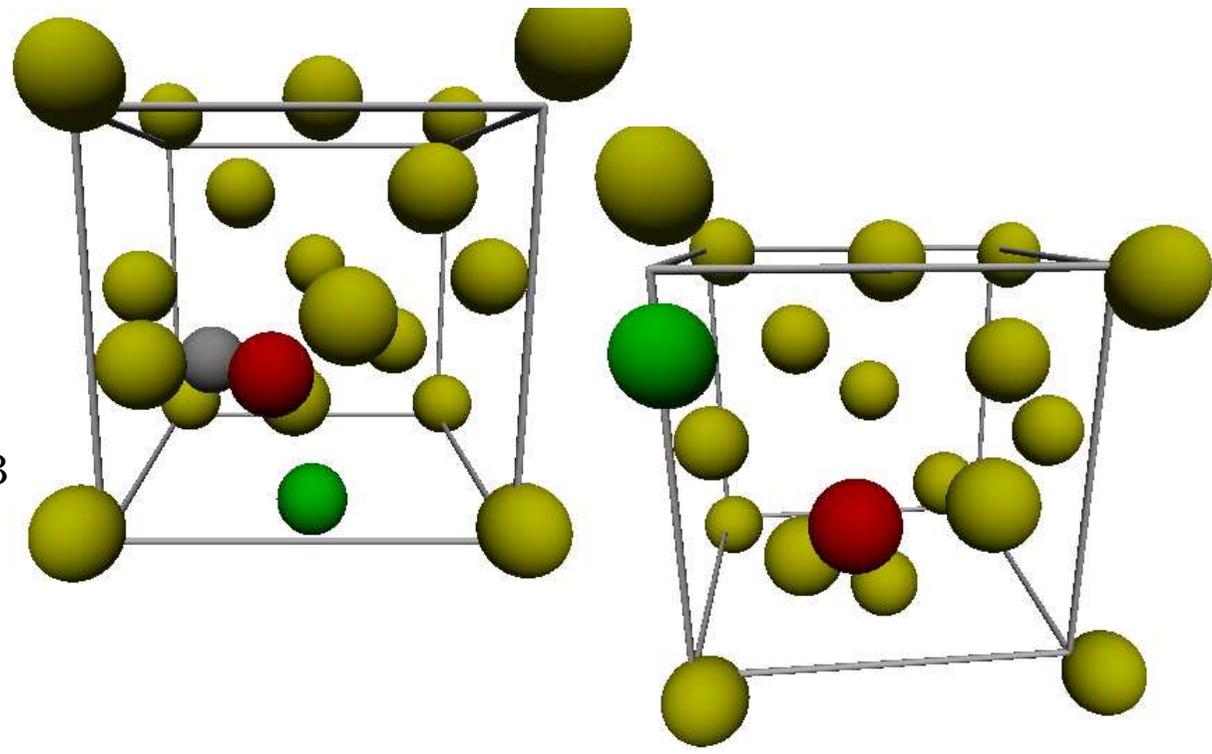
verkettete, verschieden orientierte 100 C-Si DB

Si-Si, ~ 0.31 nm:

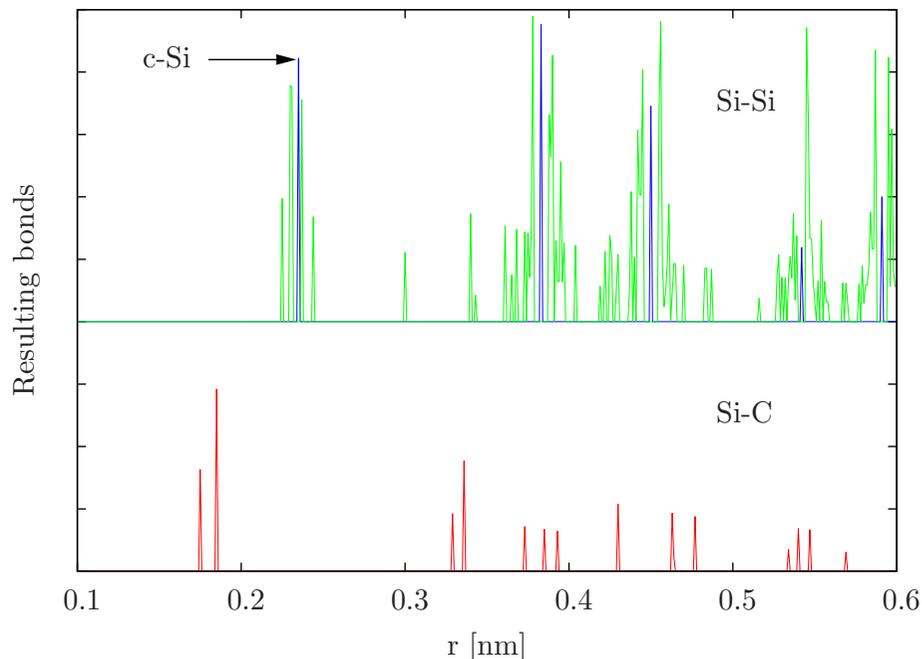
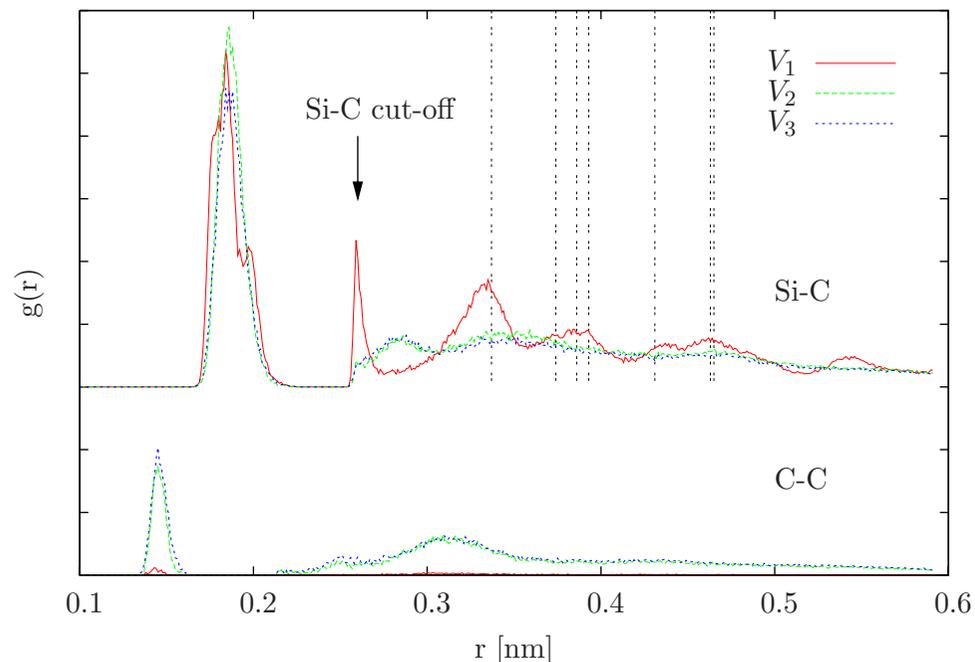
$g(r)$  erhöht, Si-Si in 3C-SiC

Intervall entspricht C-C Peakbreite

Abfall bei regulären Abständen



# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang



Niedrige C-Konzentration ( $V_1$ ): 100 Dumbbell-Konfiguration

dehnt Si-Si NN-Abstand auf 0.3 nm

Beitrag zum Si-C Peak bei 0.19 nm

erklärt weitere Si-C Peaks (gestrichelte Linien)

⇒ C-Atome als erstes im erwarteten 3C-SiC-Abstand

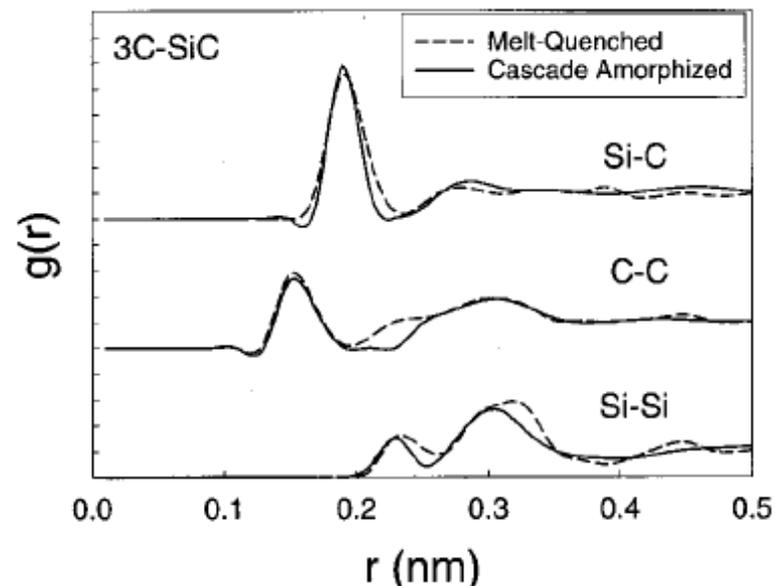
Hohe C-Konzentration ( $V_2$  und  $V_3$ ):

Große Anzahl an Defekten/Schädigung erzeugt

Fast nur kurzreichweitige Ordnung erkennbar

⇒ Bildung einer amorphen SiC-ähnlichen Phase

⇒  $T \uparrow$  oder  $t \uparrow$  für Bildung von 3C-SiC



# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang

Zusammenfassung und Problemstellung:

- keine 3C-SiC-Ausscheidungen
- C-Konzentration niedrig:
  - 100 Dumbbell geprägte Struktur (entspricht Vermutungen aus IBS Untersuchungen)
  - keine Anhäufung zu Embryos
- C-Konzentration hoch:
  - Ausbildung von C-C Bindungen (IBS: C-Überdosis behindert C-Umverteilung)
  - amorphes SiC (C-induzierte Amorphisierung ab einem T-abhängigen Wert der Dosis)

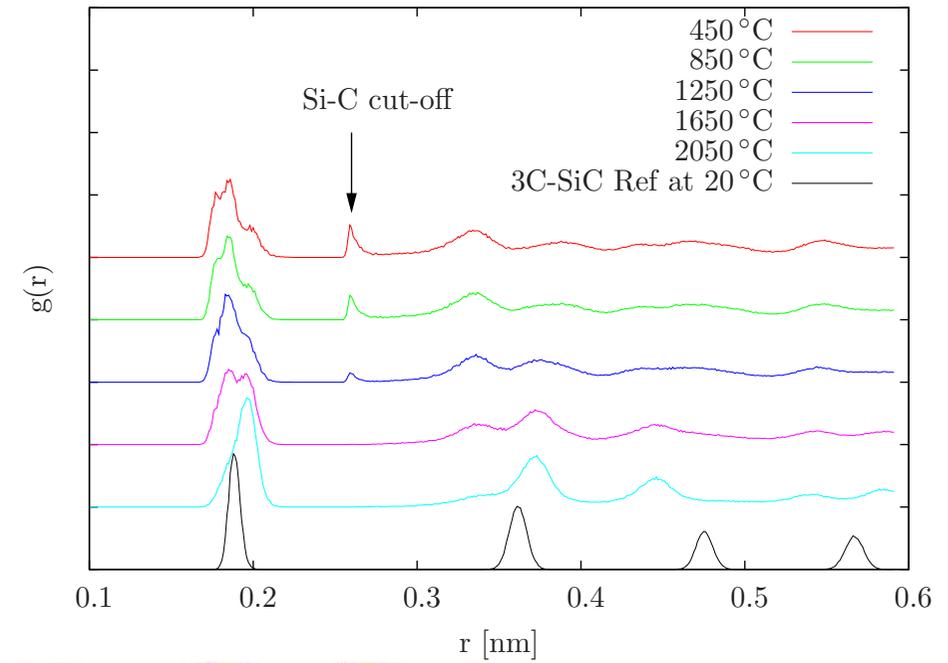
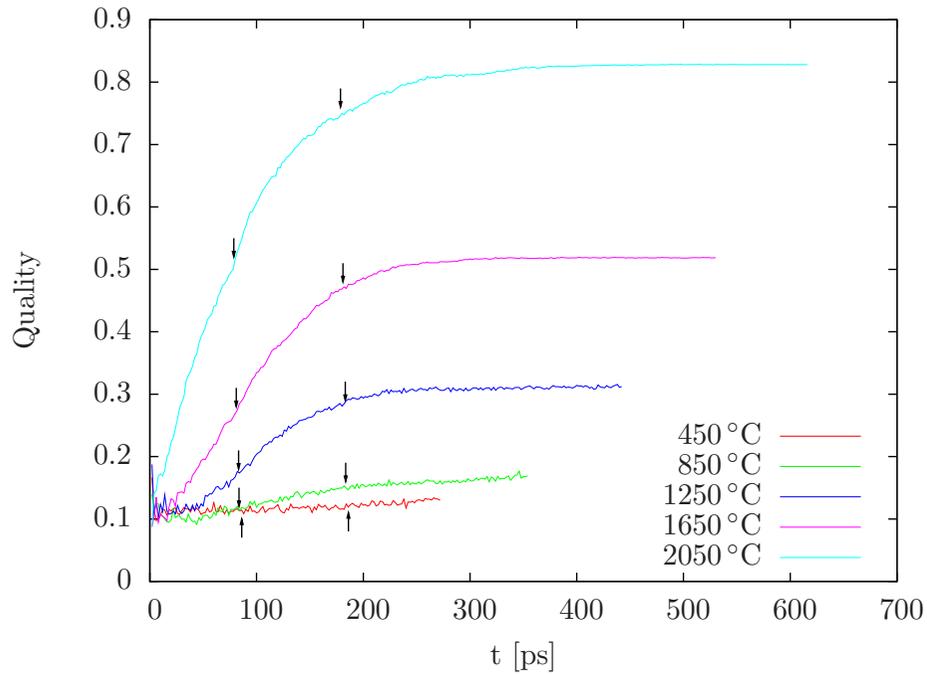
Ziel: Bedingungen finden unter denen 3C-SiC-Ausscheidung stattfindet

Ansätze:

- Höhere Temperaturen
  - Temperaturen im Implantationsbereich höher
  - Höhere T statt längerer Simulationszeit  
Arrhenius-Gesetz → Übergangszeiten
- Variation des Einfügevorgangs des Kohlenstoffs
  - minimaler Abstand
  - Zeitpunkt, Geschwindigkeit (Dosisrate)
- Modifikation der Kraft/Potentialberechnung
  - C-C cut-off erhöhen
  - Beitrag aus Ableitung von  $f_C$  zur Kraft weglassen

# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang

## Höhere Temperaturen - $V_1$ -Simulationen



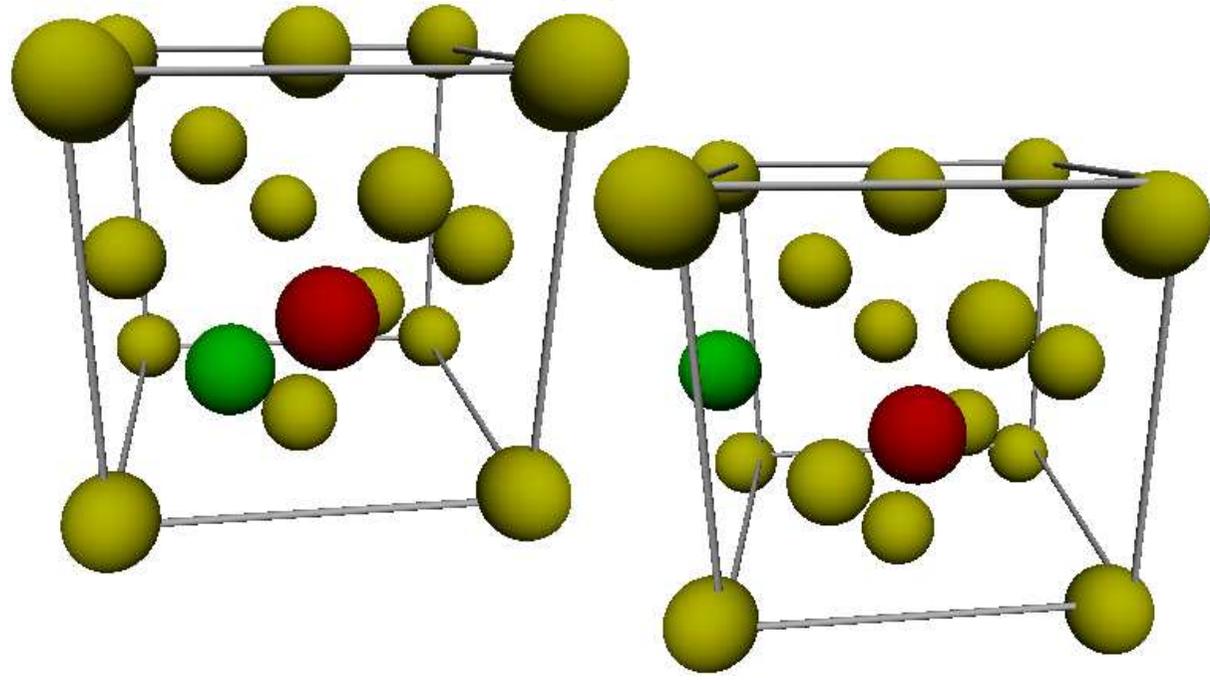
$$\text{Quality} = \frac{\text{Anzahl C mit 4 Bindungen zu Si}}{\text{Gesamtanzahl C}}$$

### Si-C PCF:

cut-off Artefakt nimmt ab mit  $T \uparrow$

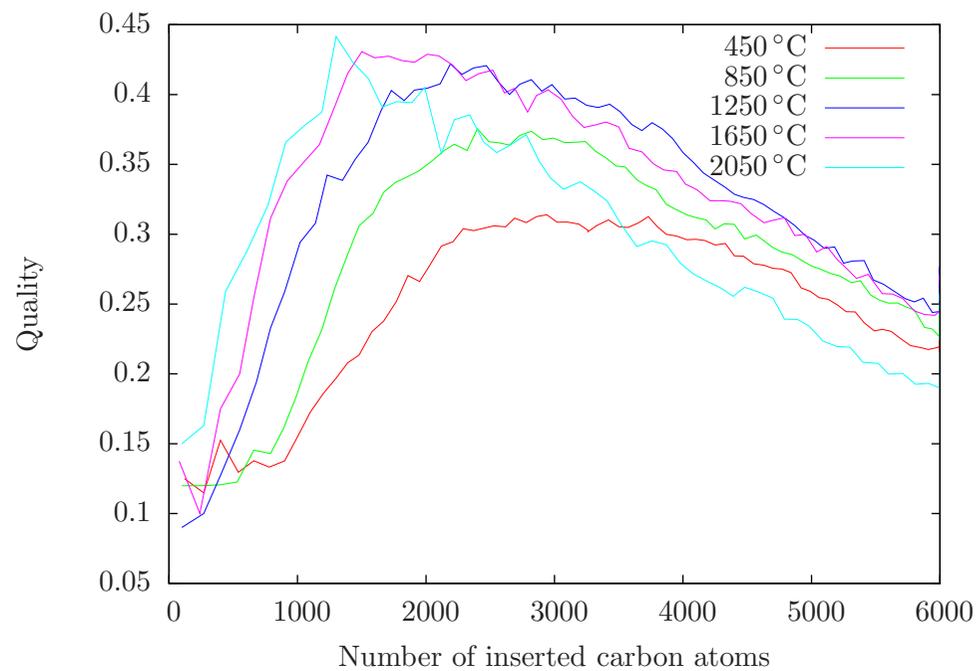
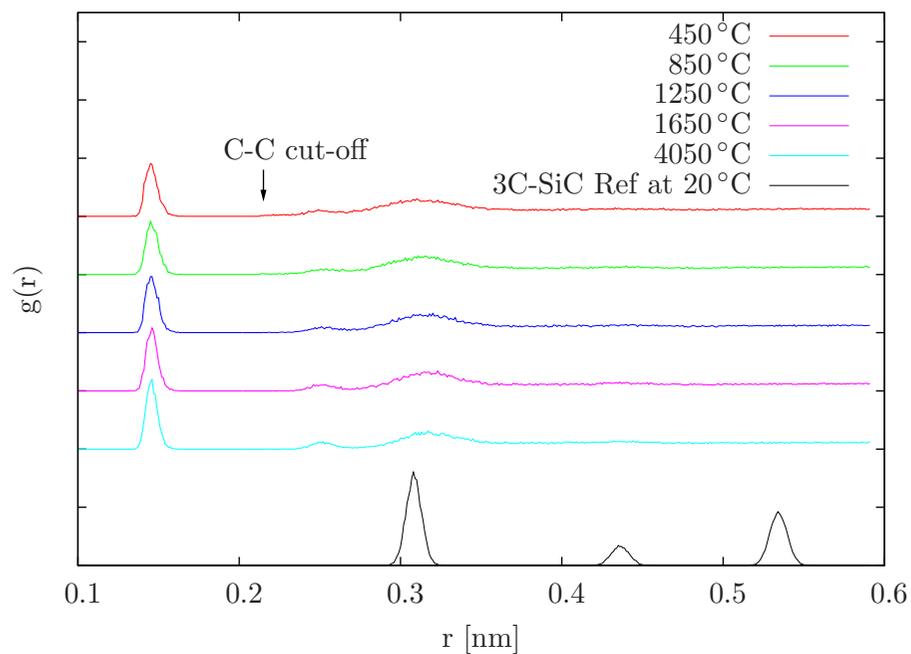
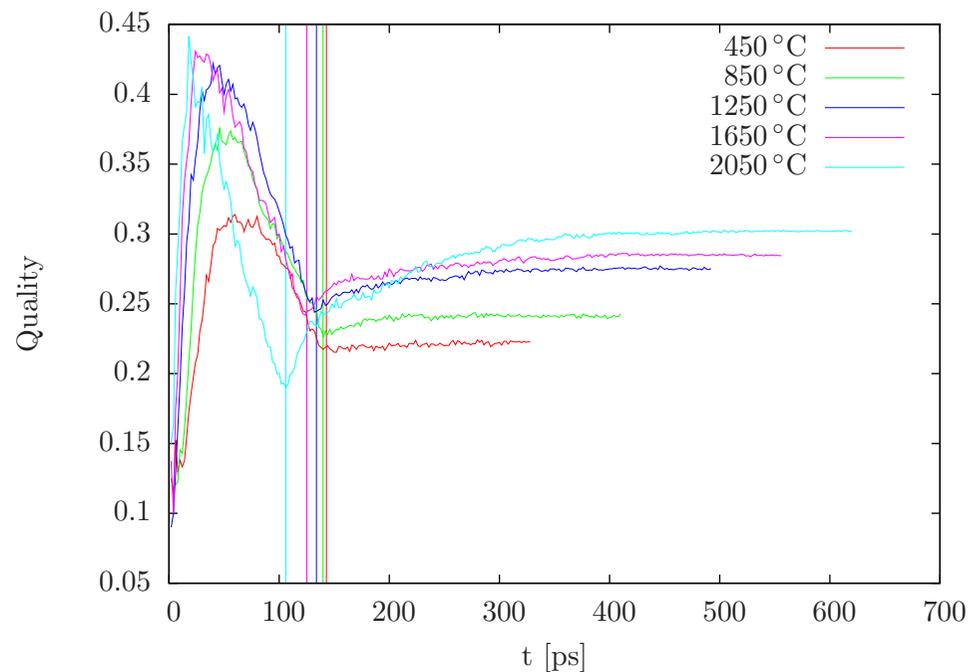
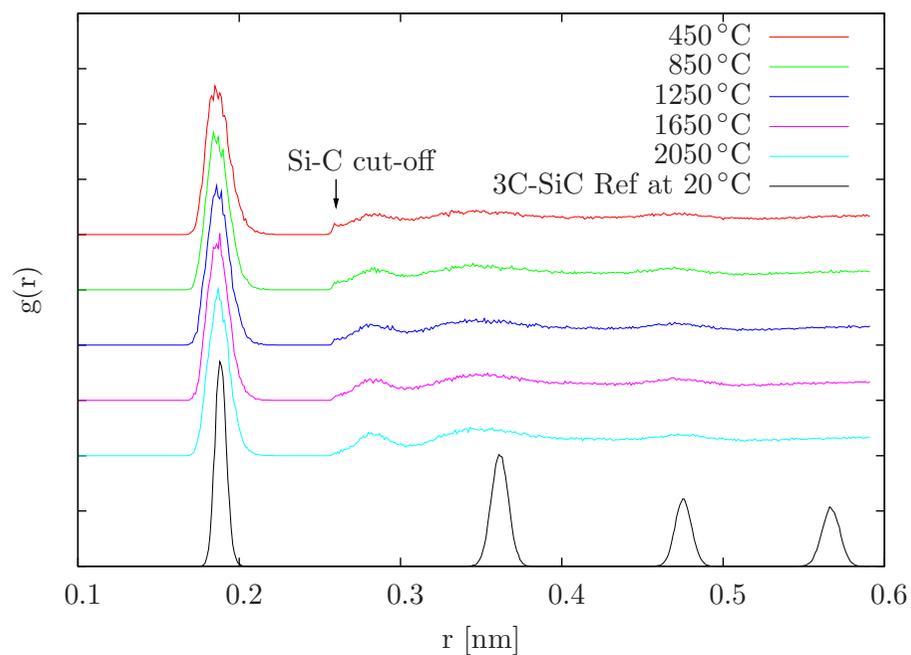
2050 °C Si-C Peaks  $\rightarrow$   $C_S$ -Si Bindungen

**Problem: Löslichkeit durch hohe T erhöht**



# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang

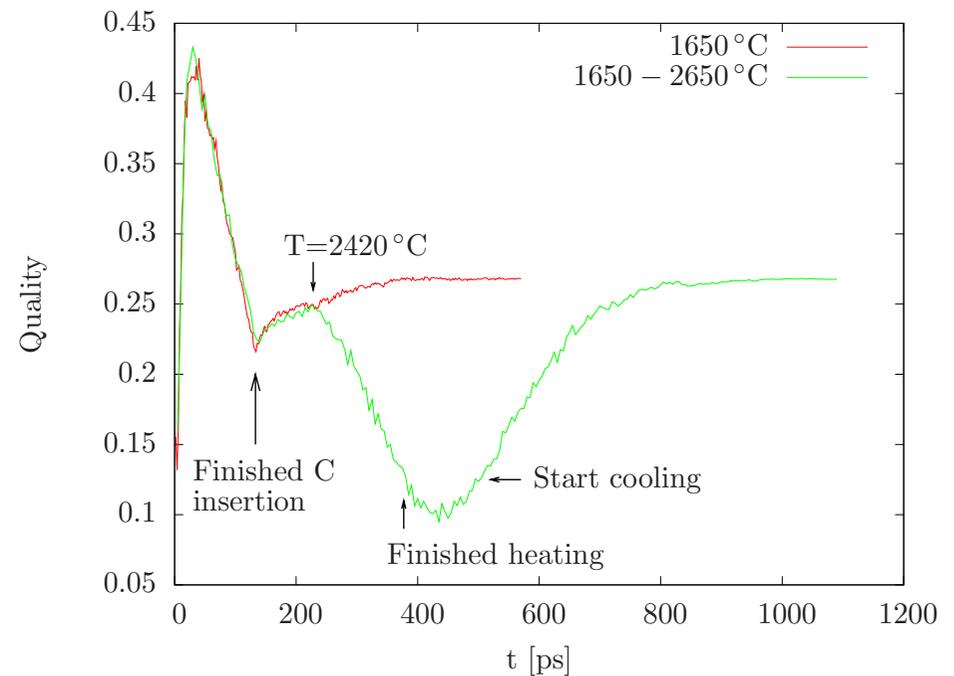
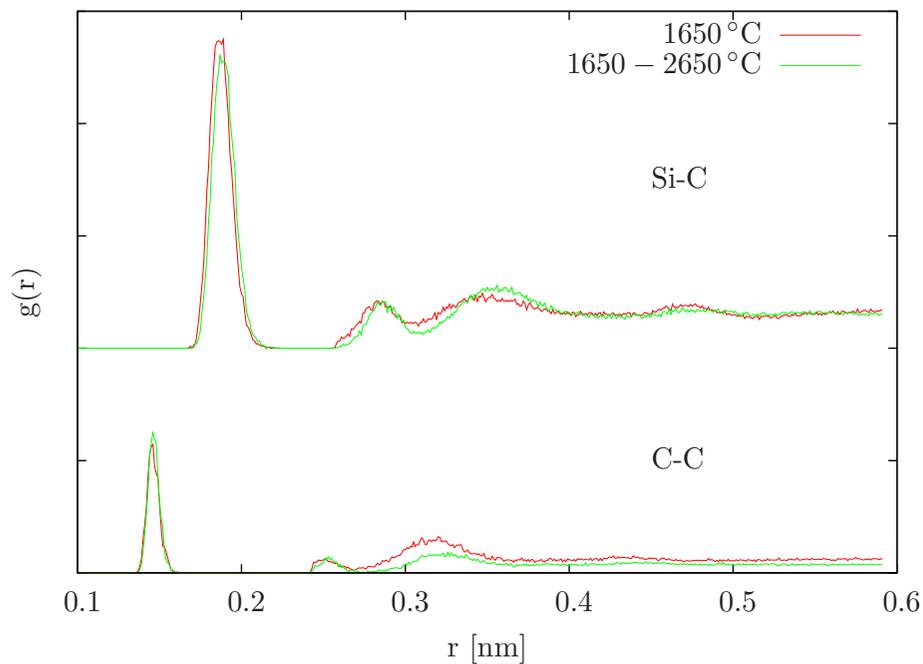
## Höhere Temperaturen - $V_2$ -Simulationen



# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang

Höhere Temperaturen - Neuer Temperaturfahrplan

- Einfügen der C-Atome bei 1650 °C
- Aufwärmen auf 2650 °C
- Temperatur für 100 ps halten
- Abkühlen auf 20 °C

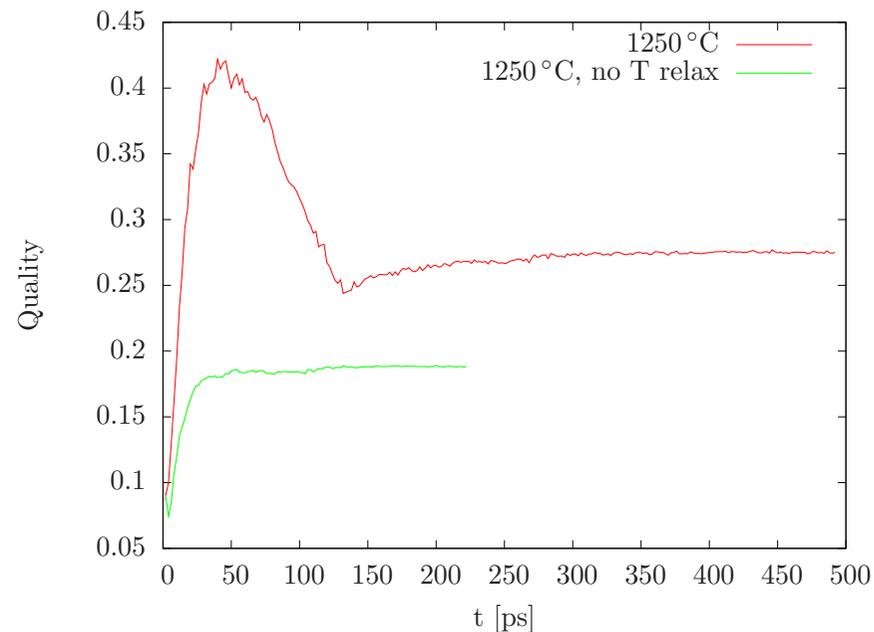
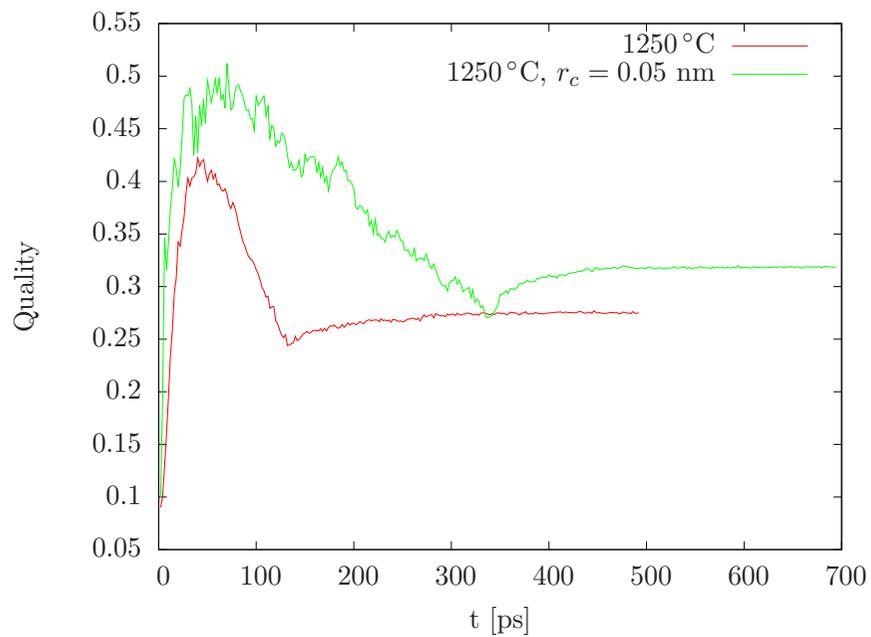
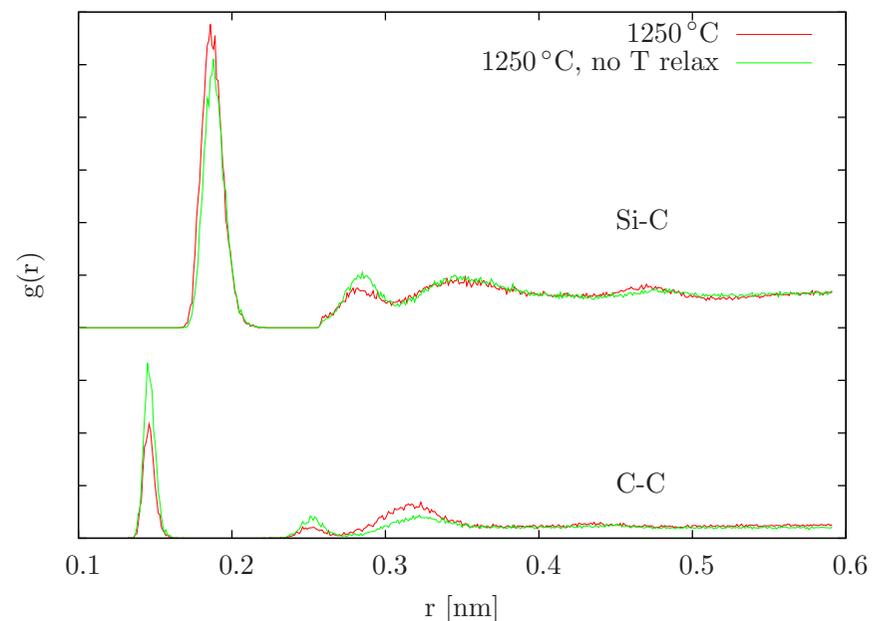
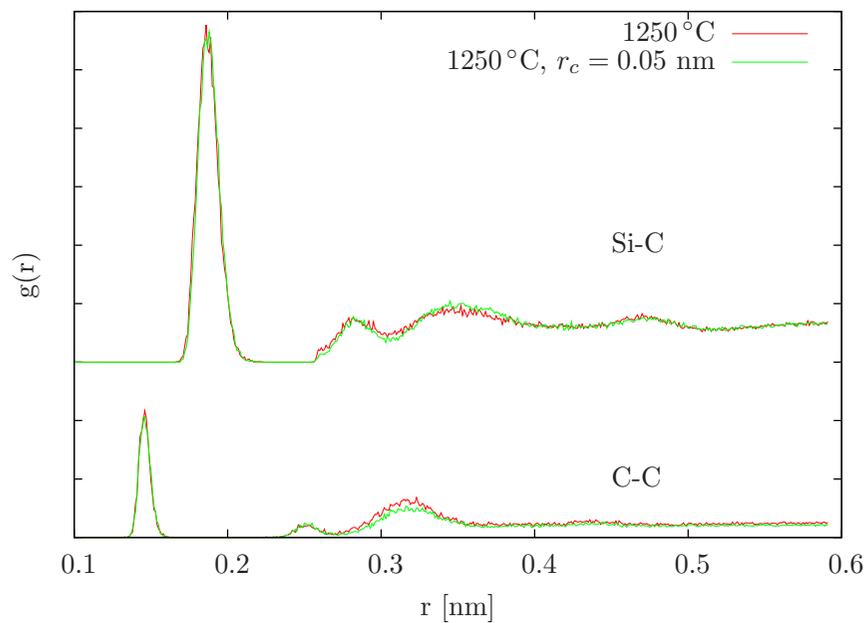


# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang

## Variation des Einfügevorgangs des Kohlenstoffs

Kritischer Abstand 0.15 nm  $\rightarrow$  0.05 nm

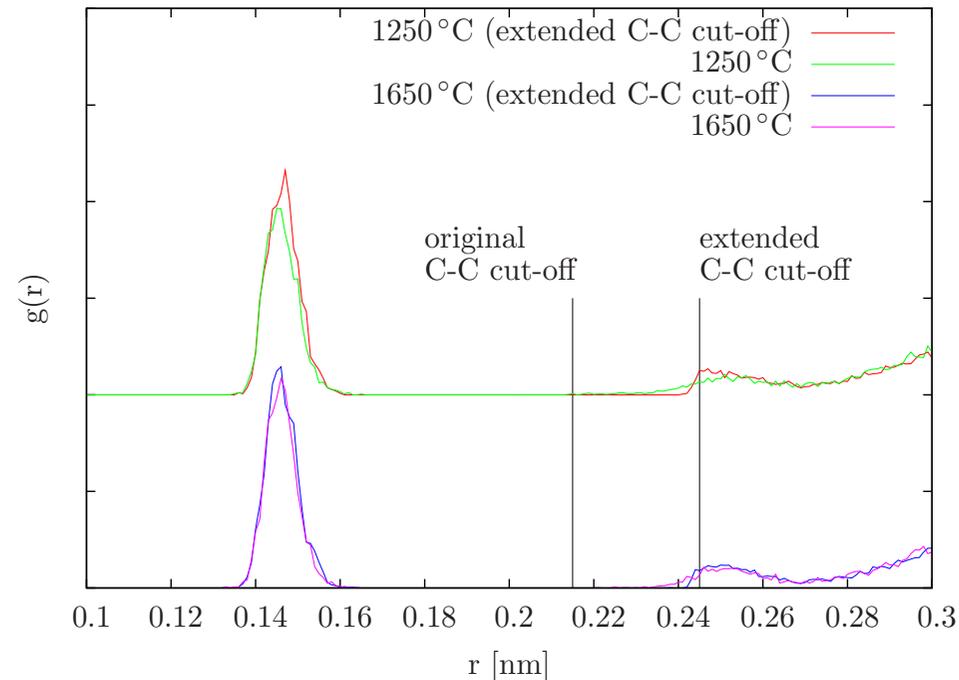
Dosisrate: C auf einmal hinzugefügt



# Simulationen zum Ausscheidungsvorgang

Modifikation der Kraft/Potentialberechnung

Erhöhter C-C cut-off



Beitrag zur Kraft aus Ableitung von  $f_C$  weglassen

- System nicht mehr konservativ
- Energie steigt trotz 'starker' T-Kontrolle

⇒ nicht geeignet für Simulationen mit endlicher/hoher Temperatur

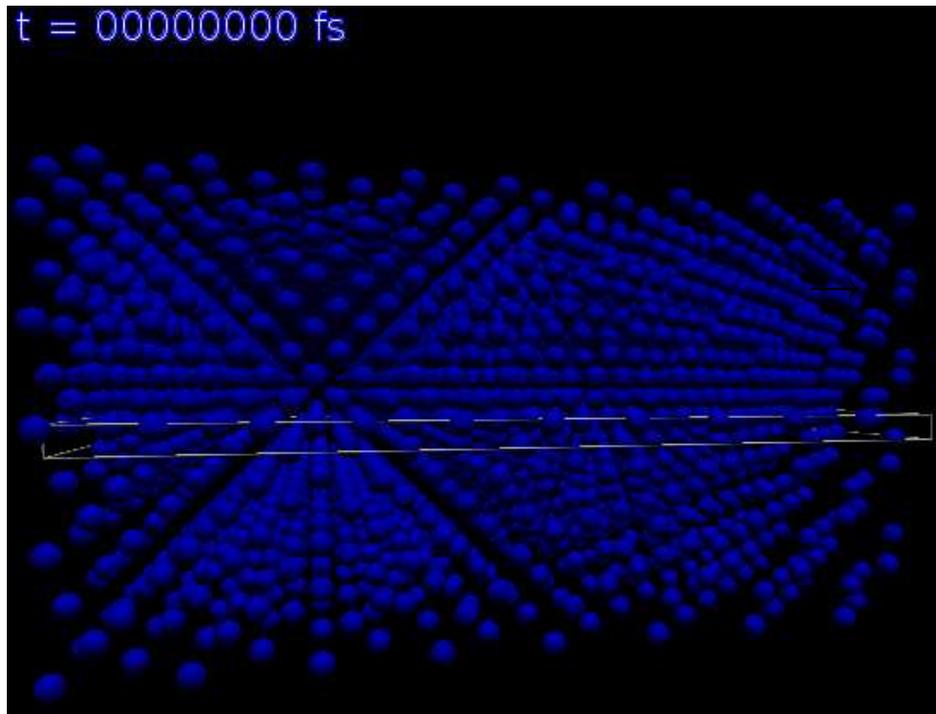
# SiC-Ausscheidungen in Si

- $10 \times 10 \times 10$  Einheitszellen 3C-SiC
- Zwei  $8 \times 8 \times 8$  Einheitszellen Si unter- und oberhalb
- Äquilibration für 2 ps
- Einschalten der  $T$ - und  $p$ -Kontrolle ( $T = 0$  K,  $p = 0$  bar)

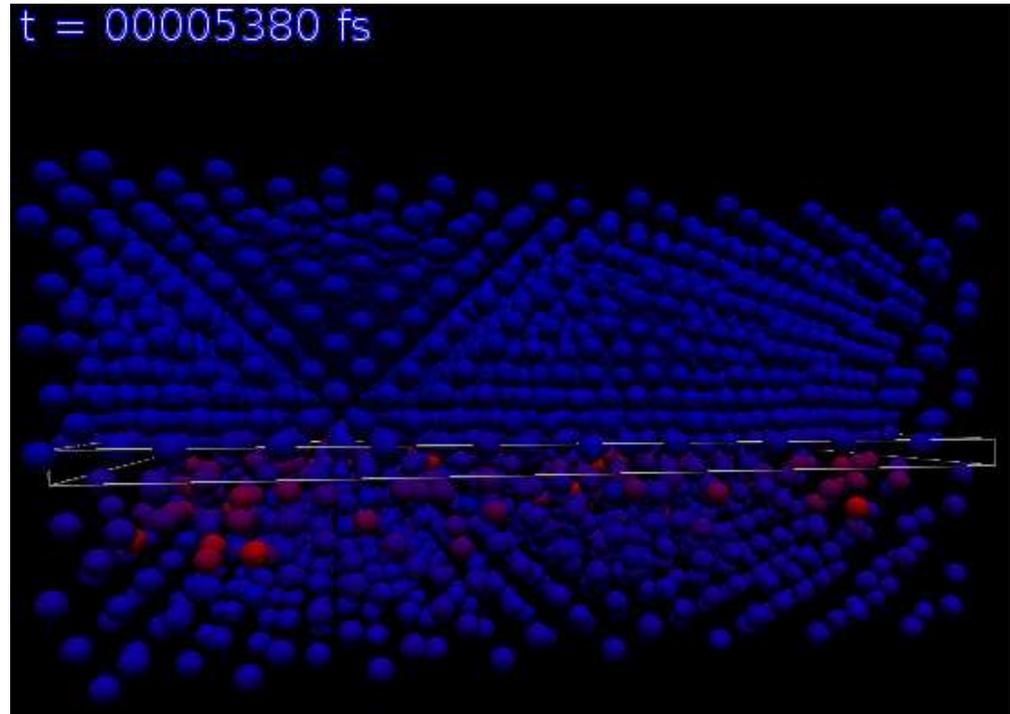
Relaxation: ▷

Spannungen: ▷

Initial Konfiguration



Relaxierte Konfiguration



# Zusammenfassung und Ausblick

- SiC als HL-Bauelemente für Anwendungen unter extremen Bedingungen
- Schwierigkeiten in der Herstellung dünner SiC-Schichten
- Notwendigkeit den 3C-SiC-Ausscheidungsprozess zu verstehen
- Zwischengitterkonfigurationen
- Suche nach SiC-Ausscheidungsbedingungen
- Untersuchungen an selbst konstruierten 3C-SiC in c-Si
  
- Neue Versuche, neue Kombinationen
- Wärmebad koppelt nur an Randatome der Simulationszelle
- TAD
- Alternative Potentiale (SW, mod. Tersoff)
- Weitere Untersuchungen an selbst konstruierten Ausscheidungen