

13,03

Низкотемпературный синтез нанокристаллов α -SiC

© К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов[¶], Д.И. Бакранова, С. Кейнбай, А.А. Турахун, А.А. Султан

Казахстанско-Британский технический университет,
Алматы, Казахстан

[¶] E-mail: beisen@mail.ru, rich-famouskair@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 июля 2019 г.

В окончательной редакции 16 июля 2019 г.

Принята к публикации 25 июля 2019 г.

Толстые пленки SiC_x осаждены на поверхность *c*-Si радиочастотным магнетронным распылением (150 W, 13.56 MHz, Ar — 2.4 l/h, 0.4 Pa) мишеней графита и кремния. Методом рентгеновской дифракции показано, что быстрый отжиг пленки SiC_x, осажденной на поверхности *c*-Si в течение 3 h, наряду с кубической модификацией карбида кремния β -SiC приводит к низкотемпературному (970°C) формированию гексагональных структурных фаз α -SiC ($6H$ -SiC и др.). Методом ИК-спектроскопии установлено образование зародышей нанокристаллов SiC при энергетическом воздействии ионов радиочастотной плазмы на верхний слой пленки SiC в процессе ее роста. Данные рентгеновской рефлектометрии указывают на высокую плотность пленок до 3.59 g/cm³ вследствие формирования плотных C- и SiC-кластеров в слоях при воздействии радиочастотной плазмы.

Ключевые слова: карбид, синтез, низкая температура, нанокристаллы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.12.48577.30ks

1. Введение

Физико-химические свойства карбида кремния, такие как широкая запрещенная зона ($E_g = 2.3\text{--}3.5$ eV), высокая температура плавления (2830°C), химическая стойкость, теплопроводность, подвижность носителей заряда и твердость (33400 MN/m²) [1] являются важными для полупроводниковой электроники и обусловили его широкое применение в оптоэлектронике [1], высокочастотной электронике, в конструкциях термоядерных реакторов [2], в качестве жаростойких материалов при изготовлении буров. Электронные приборы на основе SiC обладают возможностью работы при температурах до 600°C [3].

Как известно, различие в параметрах решеток карбида кремния (0.436 nm) и монокристаллического кремния (0.543 nm) составляет ~ 20% [4]. Поэтому рост эпитаксиальных слоев SiC на подложке Si является нетривиальной задачей [4,5].

Методом ионной имплантации [1,3,6,7] можно получить аморфные пленки SiC с последующей их кристаллизацией в процессе отжига (900–1300°C). Кукушкин с соавторами [4,5,8–10] достигли успехов в синтезе тонких эпитаксиальных пленок SiC на Si новым методом замещения атомов. Joung и соавторы [11] предложили метод осаждения аморфного a -Si_{1-x}C_x с помощью радиочастотного магнетронного сораспыления двух или нескольких мишеней.

В настоящей работе осуществлен низкотемпературный (970°C) синтез нанокристаллов α -SiC в пленках карбида кремния, осажденных методом радиочастотного магнетронного распыления с последующим быстрым отжигом.

2. Эксперимент

Две из трех мишеней установки Magna TM-200-0 были настроены на радиочастотный режим 13.56 MHz для магнетронного распыления мишени кремния и мишени графита. Пленки SiC осаждены при следующих параметрах режима: мощность — 150 W, расход газа Ar — 2.4 l/h, давление в камере — 0.4 Pa, температура подложки — 100°C, длительность осаждения — 3 h. В качестве подложек использованы пластины *c*-Si ориентации (100), размерами 7 × 7 × 0.3 mm и удельным сопротивлением 4–5 $\Omega \cdot \text{cm}$. Толстые пленки были подвергнуты быстрому отжигу в вакууме при температуре 970°C в течение 5 min, при этом температура 970°C достигалась в течение 10 s, затем длительному отжигу при температуре 970°C в течение 120 min в потоке Ar.

Структура и фазовый состав пленок исследованы методом высокочувствительной рентгеновской дифракции [6,10]. Состав и структуру пленки исследовали также с использованием ИК-спектрометра Nicolet iS-50 (Thermo Scientific, США) [7,9,10]. Программное обеспечение к Nicolet iS-50 позволяет разложить инфракрасный спектр на компоненты. Плотность пленок определялась методом рентгеновской рефлектометрии с использованием спектральных линий CuK α (0.154 nm) и CuK β (0.139 nm) на установке Complexray C6 [7,9,10].

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исследования методом рентгеновской дифракции

Обнаружено восемь линий на рентгеновской дебаеграмме толстой пленки после быстрого отжига в ваку-

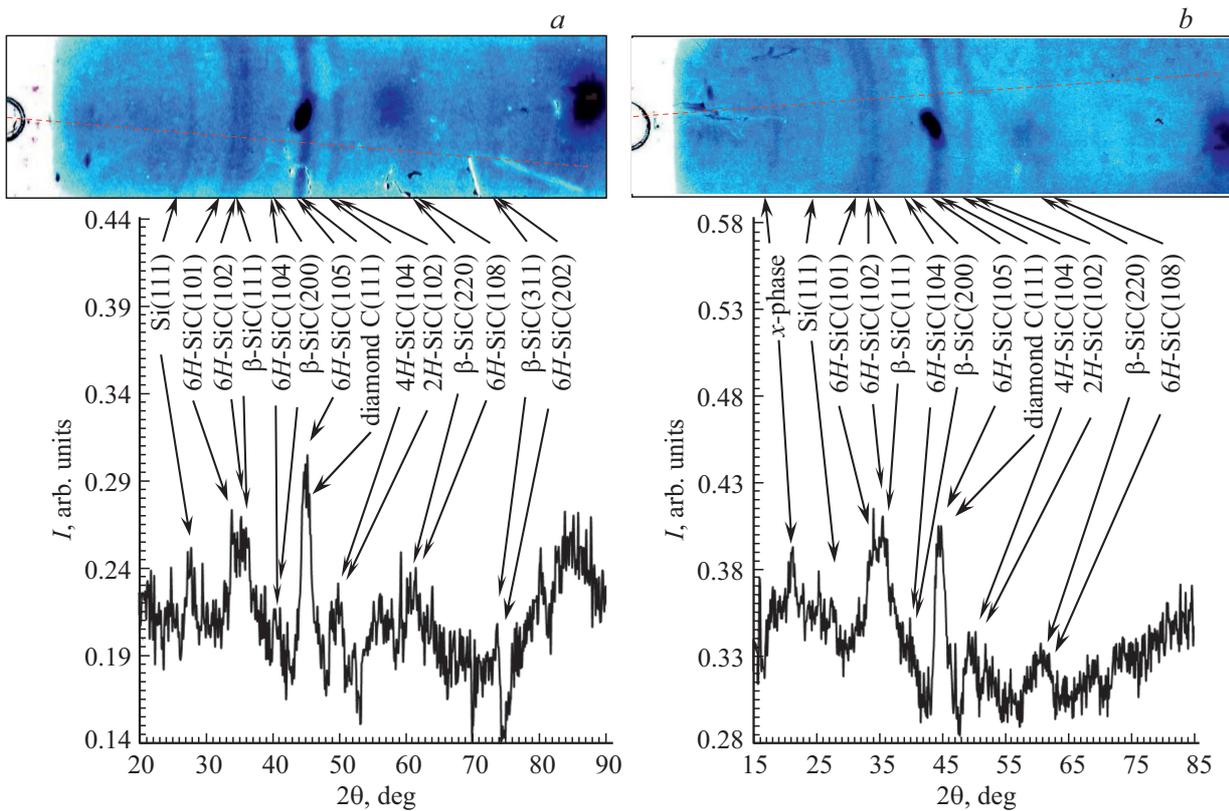


Рис. 1. Дебаграммы и интенсивность линий от пленки SiC_x , осажденной на поверхности *c*-Si радиочастотным магнетронным распылением мишеней кремния и графита (150 W, 13.56 MHz, 3 h, Ar — 2.4 h^{-1} , 0.4 Pa). *a*) после быстрого отжига при температуре 970°C в течение 5 min в вакууме; *b*) после последующего дополнительного отжига при 970°C в течение 120 min в потоке Ar.

уме при температуре 970°C в течение 5 min (рис. 1, *a*). Первая линия в области $2\theta = 28.6^\circ$ соответствует нанокристаллической фазе кремния — линии Si(111) (см. таблицу). Три линии при углах $2\theta = 34.2, 45.3$ и 50° можно отнести к гексагональной или ромбоэдрической фазам SiC: 34.2° соответствует $6H\text{-SiC}(101)$ или $33R\text{-SiC}(015)$; 45.3° соответствует $6H\text{-SiC}(105)$ или $33R\text{-SiC}(1028)$; 50° соответствует $2H\text{-SiC}(102)$, $4H\text{-SiC}(104)$. Нет совпадения с линиями $\beta\text{-SiC}$.

Кроме того, четыре линии по расположению могут соответствовать как $\beta\text{-SiC}$, так и другим фазам: 35.8° соответствует $\beta\text{-SiC}(111)$ либо $6H\text{-SiC}(102)$, $2H$, $4H$, $15R$, $33R$ (таблица); 41° — $\beta\text{-SiC}(200)$, $6H\text{-SiC}(104)$, $15R$, $33R$; 60° — $\beta\text{-SiC}(220)$, $6H\text{-SiC}(108)$, $4H$, $15R$, $33R$; 72° — $\beta\text{-SiC}(311)$, $6H\text{-SiC}(202)$, $4H$, $15R$, $33R$. Нагревание $\beta\text{-SiC}$ до температур выше 1700°C [12] либо 2000°C [13] способно приводить к постепенному переходу кубической фазы ($\beta\text{-SiC}$) в гексагональную ($2H$, $4H$, $6H$, $8H$) $\alpha\text{-SiC}$ и ромбическую ($15R$) фазы [12]. После отжига при 970°C более вероятно наличие фазы $\beta\text{-SiC}$, чем $\alpha\text{-SiC}$ или $R\text{-SiC}$. Например, после отжига слоев $\text{SiC}_{1.4}$ [14] при температурах 1200°C и 1400°C не наблюдалось перехода $\beta\text{-SiC}$ в $\alpha\text{-SiC}$.

Линия $6H\text{-SiC}(105)$ в области $2\theta = 44\text{--}45^\circ$ обладает максимальной интенсивностью, хотя должна иметь невысокую интенсивность 28%. Известно, что макси-

мальной интенсивностью (100%) в области $2\theta = 44.14^\circ$ обладает линия C(111) алмаза. Включения алмаза могут привести к увеличению плотности пленок.

Дебаграмма на рис. 1, *a* однозначно не устанавливает преимущественную фазу $\alpha\text{-SiC}$ в пленке — $2H$, $4H$ или $6H$. Увеличение длительности отжига толстой пленки до 120 min в атмосфере Ar при 970°C привело к появлению рентгеновской линии при $2\theta = 21^\circ$ (рис. 1, *b*), которая не соответствует известным нам фазам карбида кремния и поэтому обозначена как *x*-фаза. По расположению линия может соответствовать одной из редких структурных фаз moissanite (линия $5H\text{-SiC}(003)$), которые согласно Mineral data Publishing [15] встречаются в виде включений в алмазе и алмазоносных кимберлитах. Однако фаза $5H\text{-SiC}$ не содержит отражений под углом $2\theta = 45.3^\circ$, присутствующих на наших дебаграммах как отражения $6H\text{-SiC}(105)$ и C(111). В связи с этим, наличие четко видимой рентгеновской линии в области 50° ($4H\text{-SiC}(104)$, $2H\text{-SiC}(102)$) свидетельствует о низкотемпературном формировании наноструктурной гексагональной фазы $\alpha\text{-SiC}$.

Для проверки качества распыления проведено магнетронное распыление двух мишеней кремния в аналогичном режиме (150 W, 13.56 MHz, 3 h, Ar — 2.4 h^{-1} , 0.4 Pa), т.е. мишень графита заменена на мишень кремния.

Индексы Миллера (hkl) систем плоскостей, межплоскостные расстояния d и углы Брэгга 2θ для структурных фаз Si, β -SiC, α -SiC и R-SiC

2θ , deg	β -SiC			2H-SiC			4H-SiC			5H-SiC		
	(hkl)	d , Å	2θ , deg	(hkl)	d , Å	2θ , deg	(hkl)	d , Å	2θ , deg	(hkl)	d , Å	2θ , deg
21										(003)	4.270	20.802
28				(100)	2.670	33.563	(100)	2.670	33.546			
34.2							(101)	2.590	34.614	(100)	2.630	34.089
35.8	(111)	2.520	35.626	(002)	2.520	35.626	(004)	2.520	35.607	(005)	2.520	35.626
				(101)	2.360	38.131	(102)	2.360	38.111			
41	(200)	2.180	41.418				(103)	2.080	43.485	(006)	2.090	43.290
45.3												
50				(102)	1.830	49.827	(104)	1.830	49.800	(007)	1.810	50.417
							(105)	1.610	57.184			
60	(220)	1.541	60.029				(110)	1.540	60.043	(110)	1.540	60.077
				(103)	1.430	65.243				(009)	1.402	66.714
							(106)	1.420	65.722	(114)	1.376	68.146
72	(311)	1.314	71.843	(200)	1.330	70.847	(114)	1.310	72.054	(201)	1.316	71.718
2θ , deg	6H-SiC			15R-SiC			33R-SiC			Si		
	(hkl)	d , Å	2θ , deg	(hkl)	d , Å	2θ , deg	(hkl)	d , Å	2θ , deg	(hkl)	d , Å	2θ , deg
21												
28										(111)	3.12	28.59
				(101)	2.660	33.693						
34.2	(101)	2.610	34.363	(104)	2.580	34.771	(015)	2.630	34.089			
35.8	(102)	2.510	35.778	(015)	2.510	35.773	(1010)	2.530	35.481			
				(107)	2.400	37.472	(1016)	2.380	37.799			
				(103)	2.360	38.137	(018)	2.320	38.815			
41	(104)	2.190	41.226	(1010)	2.190	41.221	(1022)	2.180	41.418			
				(0111)	2.110	42.859	(1025)	2.090	43.290			
45.3	(105)	2.000	45.350	(1013)	1.970	46.073	(1028)	2.000	45.343	(220)	1.91	47.57
50												
				(0117)	1.700	53.933	(0138)	1.690	54.278			
				(1019)	1.590	58.004	(1040)	1.640	56.077	(311)	1.63	56.40
							(1043)	1.560	59.230			
60	(108)	1.540	60.086	(0120)	1.540	60.077	(0144)	1.540	60.077			
				(119)	1.444	64.534	(1112)	1.497	61.99			
				(109)	1.420	65.770	(0027)	1.398	66.930	(1121)	1.434	65.039
				(200)	1.330	70.859	(024)	1.320	71.467	(0150)	1.410	66.287
72	(202)	1.310	72.108	(1115)	1.311	72.034	(0210)	1.313	71.907	(400)	1.35	69.34

Примечание. Жирным шрифтом выделены параметры систем плоскостей, для которых углы 2θ приблизительно соответствуют углам рассеяния 2θ рентгеновских линий, наблюдающихся на дебаеграмме.

После отжига при 700°C (5 min) наблюдаются три рентгеновские линии нанокристаллов кремния (рис. 2, а): Si(111) при $2\theta = 28.59^\circ$, Si(220) при 47.57° , Si(311) при 56.40° . После отжига при 970°C (120 min) линии кремния исчезли вследствие рекристаллизации поверхности кремния. Вместо линии Si(220) от нанокристаллов при

угле $2\theta = 47.6^\circ$ появился крупный рефлекс от кристалла Si. Наличия линий каких-либо иных структурных фаз не обнаружено.

Низкотемпературное образование α -SiC может быть вызвано энергетическим воздействием ионов радиочастотной плазмы на верхний осаждаемый слой. Это

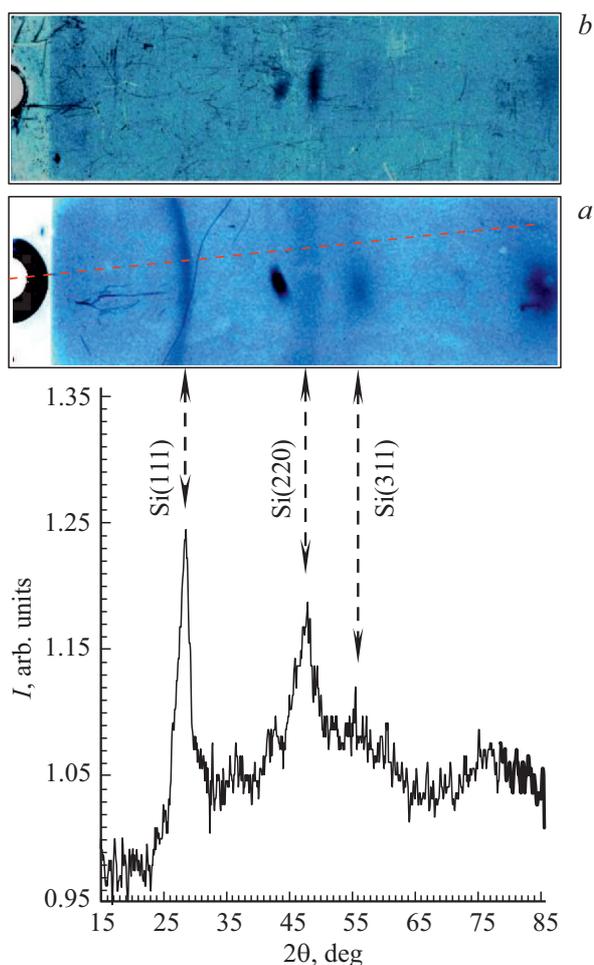


Рис. 2. Дебаграмма и интенсивность линий от пленки Si, осажденной на поверхности *c*-Si радиочастотным магнетронным распылением двух мишеней кремния (150 W, 13.56 MHz, 3 h, Ar — 2.4 h⁻¹, 0.4 Pa). *a*) после быстрого отжига при температуре 700°C в течение 5 min в вакууме; *b*) после последующего дополнительного отжига при 970°C в течение 120 min в атмосфере Ar.

приводит к образованию зародышей наночастиц SiC, которые близки по структуре к мелким нанокристаллам α -SiC и β -SiC и кристаллизуются в процессе отжига.

3.2. Исследования методом ИК-спектроскопии

В ИК-спектре толстой пленки SiC_x наблюдается интенсивный пик в области 416–1250 cm⁻¹, имеющий амплитуду 0.473 arb.units. Полуширина пика SiC составила 320 cm⁻¹ (рис. 3), что указывает на аморфную природу пленки SiC [3,7,16,17]. В спектре наблюдается слабый пик естественного окисла SiO₂ с максимумом при 1106.6 cm⁻¹.

Особенностью пика SiC на рис. 3 является расположение максимума при 870 cm⁻¹, т.е. выше значения 795.9 cm⁻¹, характерного для тетраэдрически ориентированных Si–C-связей. Это предполагает прева-

лирование укороченных Si–C-связей в нанокластерах, а также на поверхности мелких зародышей нанокристаллов, поглощающих в области выше 800 cm⁻¹ [16]. После разложения спектра компонента с максимумом при 750.2 cm⁻¹ (рис. 3) была отнесена к Si–C-связям аморфного карбида кремния [3,6,7,16]. Компоненты с максимумами при 814.3 и 879.1 cm⁻¹ (рис. 3) указывают на присутствие групп зародышей нанокристаллов SiC [17], а компонента при 962.6 cm⁻¹ — на присутствие большого числа (35.0 из 130.5 arb.units или 26.8%) дилатационных диполей [4,8–10] в структуре. Почти половина (64.1 из 130.5 arb.units, или 49.1%) Si–C-связей (рис. 3) находятся в составе зародышей нанокристаллов, формирование которых может быть трактовано энергетическим воздействием ионов радиочастотной плазмы на верхний осаждаемый слой пленки в процессе ее роста.

Быстрый отжиг пленок SiC_x при температуре 970°C (в течение 5 min) привел к росту амплитуды пика SiC от 0.473 до 0.712 arb.units и уменьшению полуширины от 320 до 235 cm⁻¹ (рис. 4) вследствие упорядочения структуры [3,6,7]. Впервые наблюдалось смещение максимума пика SiC из коротковолновой области (870 cm⁻¹) в длинноволновую область (820 cm⁻¹) спектра вследствие трансформации в нанокристаллы SiC зародышей, образованных при воздействии ионов плазмы. Общее количество Si–C-связей атомов зародышей и нанокристаллов, поглощающих при 820.92, 874.39, 914.2 cm⁻¹, увеличилось с 64.1 arb.units (49.1%) до 85.4 arb.units (54.5%), а площадь компоненты при 962–984 cm⁻¹ уменьшилась с 35 arb.units (26.8%) до 26.3 arb.units (16.8%) вследствие трансформации дилатационных диполей в Si–C-связи.

Увеличение площади от 156 до 161 arb.units при длительном отжиге в течение 120 min (рис. 5) вызвано, главным образом, увеличением площади от 39 до 50 arb.units компоненты Si–C-связей в нанокристаллах с максимумом при волновых числах 814–821 cm⁻¹. Это вызвало появление рентгеновской линии α -фазы (рис. 1, *b*).

3.3. Исследование методом рентгеновской рефлектометрии

Возможное присутствие включений алмаза (параграф (3.1)) и превалирование укороченных Si–C-связей (параграф (3.2)) может привести к увеличению плотности пленок. Пленки SiC исследованы методом рентгеновской рефлектометрии. По величине критического угла полного внешнего отражения $2\theta_c = 0.5527^\circ$ (рис. 6, *a*) с помощью программы Henke [18] определена плотность пленки 3.593 g/cm³, которая превосходит плотность SiC 3.21 g/cm³ и сравнима с плотностью алмаза 3.51 g/cm³.

После быстрого отжига (970°C, 5 min, вакуум) критический угол составил величину 0.5375° и плотность пленки уменьшается до 3.397 g/cm³ (рис. 6, *b*). После длительного отжига (120 min, 970°C, Ar) критический

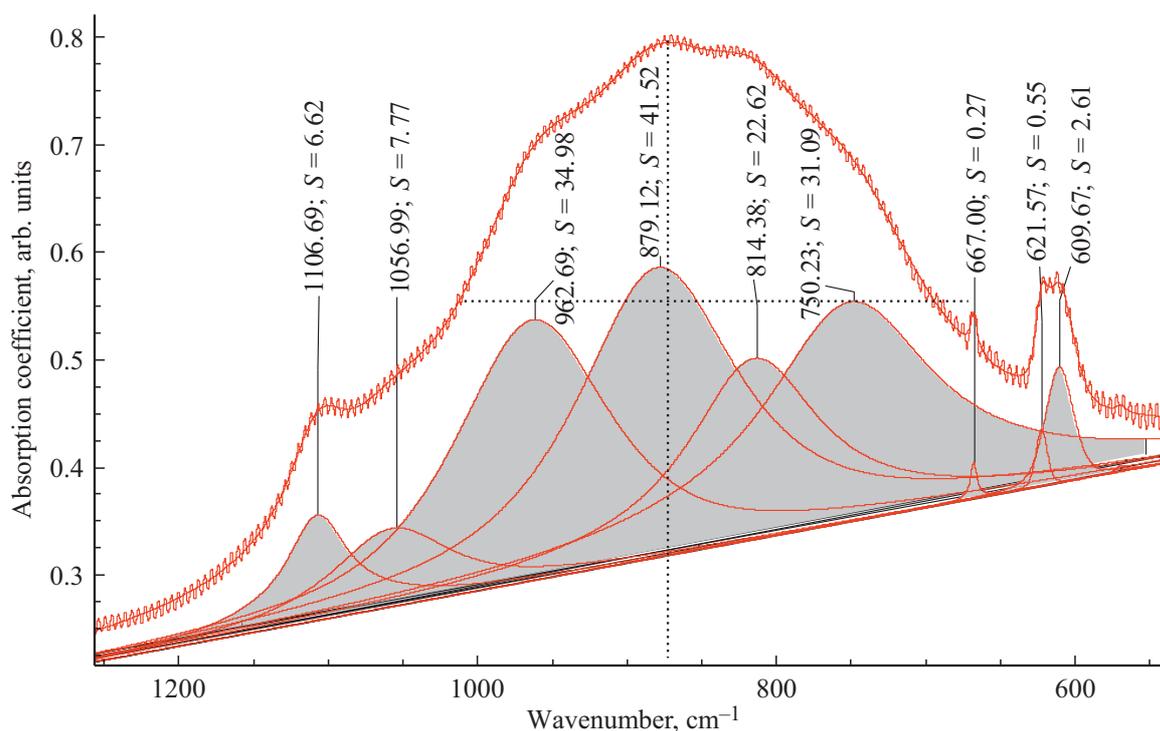


Рис. 3. Разложение ИК-спектра поглощения пленки SiC_x , осажденной на поверхности c -Si радиочастотным магнетронным распылением; S — площадь компоненты.

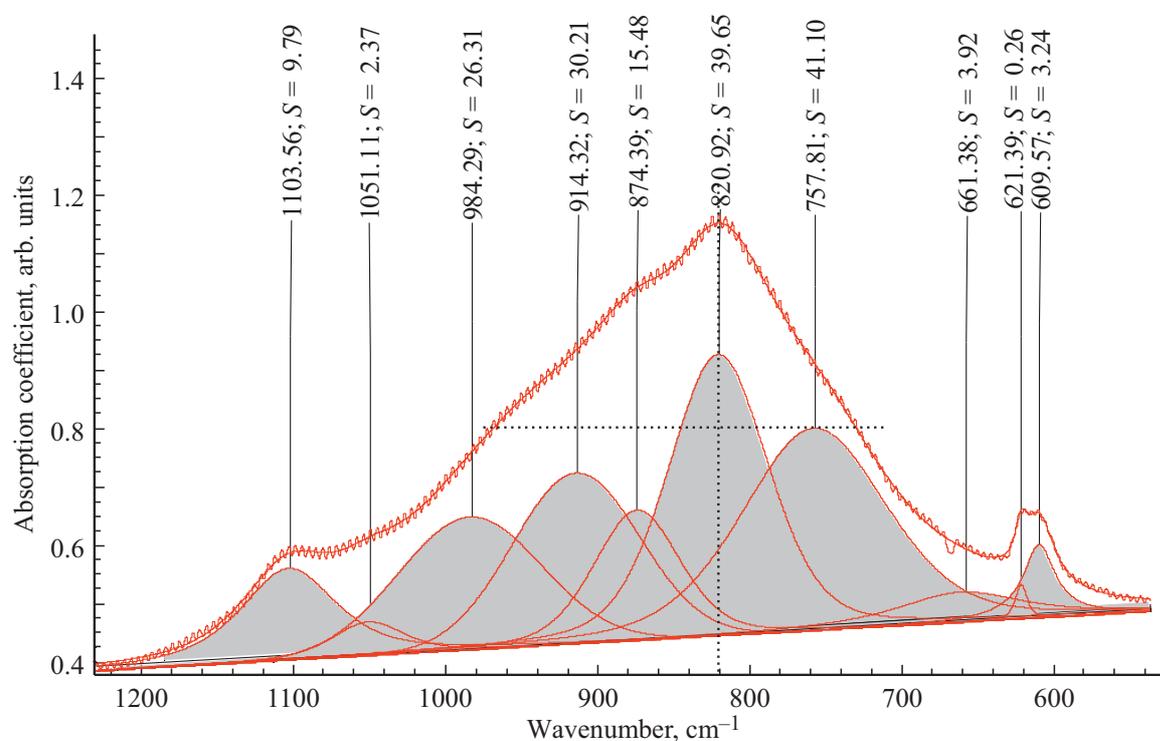


Рис. 4. Разложение ИК-спектра поглощения пленки SiC_x , осажденной на поверхности c -Si радиочастотным магнетронным распылением после быстрого отжига (970°C , 5 min, вакуум); S — площадь компоненты.

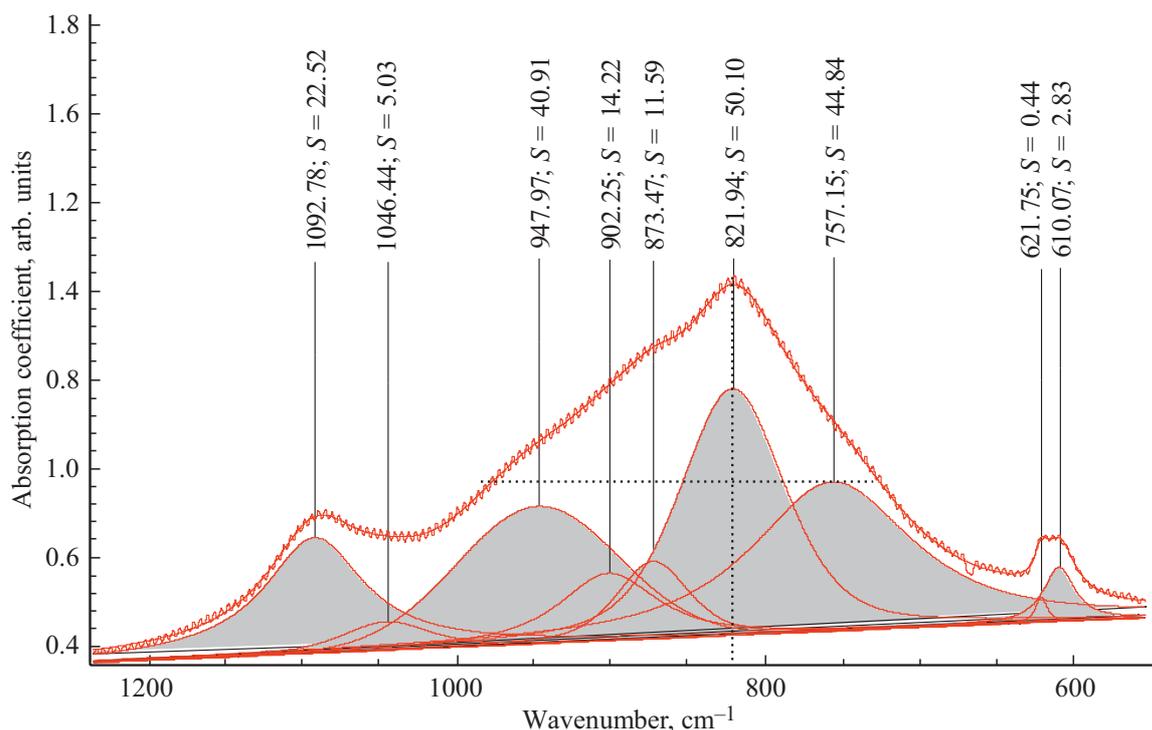


Рис. 5. Разложение ИК-спектра поглощения пленки SiC_x , осажденной на поверхности $c\text{-Si}$ радиочастотным магнетронным распылением после длительного отжига (970°C , 120 min, Ar); S — площадь компоненты.

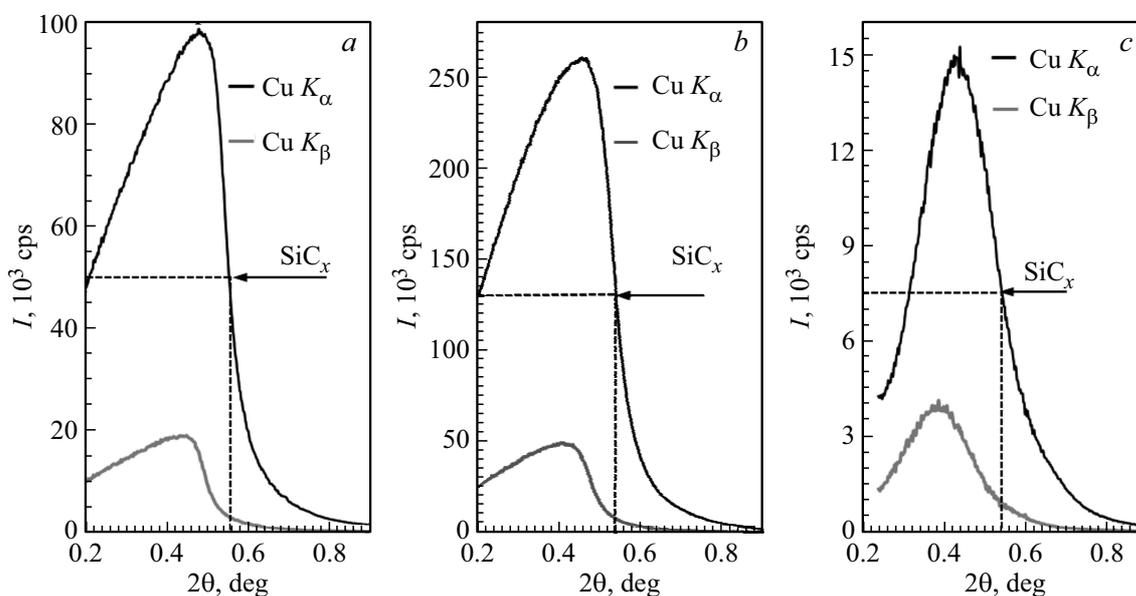


Рис. 6. Рентгеновская рефлектометрия пленки SiC_x , осажденной на поверхность $c\text{-Si}$ радиочастотным магнетронным распылением после осаждения (a), быстрого отжига (970°C , 5 min, вакуум) (b) и длительного отжига (970°C , 120 min, Ar) (c).

угол составил около 0.5420° и плотность пленки составила 3.45 g/cm^3 (рис. 6, c). Предварительная трактовка высокой плотности предполагает в качестве первопричины влияние радиочастотной плазмы на структуру осаждаемой пленки, которое приводит к формированию плотных углеродных и углеродно-кремниевых кластеров.

4. Заключение

Толстые пленки SiC_x осаждены на поверхность $c\text{-Si}$ радиочастотным магнетронным распылением (150 W, 13.56 MHz, Ar — 2.41/h, 0.4 Pa) мишеней графита и кремния. Быстрый отжиг пленки SiC_x , осажденной на поверхности $c\text{-Si}$ в течение 3 h, наряду с кубической

модификацией карбида кремния β -SiC приводит к низкотемпературному (970°C) формированию гексагональных структурных фаз α -SiC ($6H$ -SiC и др.). Впервые наблюдалось смещение максимума SiC-пики в коротковолновую область (870 cm^{-1}) ИК-спектра вследствие образования зародышей нанокристаллов SiC при энергетическом воздействии ионов радиочастотной плазмы на верхний слой пленки SiC в процессе ее роста. Показана высокая плотность пленок до 3.59 g/cm^3 вследствие формирования плотных углеродных и углеродно-кремниевых кластеров в слоях при воздействии радиочастотной плазмы.

Финансирование работы

Авторы благодарят за финансовую поддержку Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (гранты AP05130212, AP05133356, 2018–2020).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.K.N. Lindner. Appl. Phys. A **77**, 27 (2003).
- [2] S.J. Zinkle, G.S. Was. Acta Mater. **61**, 735 (2013).
- [3] D. Chen, S.P. Wong, Sh. Yang, D. Mo. Thin Solid Films **426**, 1 (2003).
- [4] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. J. Phys. D **47**, 313001 (2014).
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **50**, 7, 1188 (2008).
- [6] K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, I.V. Valitova, K.A. Mit', D.M. Mukhamedshina, E.A. Dmitrieva. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. **19**, 254 (2008).
- [7] К.Х. Нусупов, Н.Б. Бейсенханов, С.К. Жариков, И.К. Бейсембетов, Б.К. Кенжалиев, Т.К. Ахметов, Б.Ж. Сеитов. ФТТ **56**, 11, 2231 (2014).
- [8] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **56**, 8, 1457 (2014).
- [9] С.А. Кукушкин, К.Х. Нусупов, А.В. Осипов, Н.Б. Бейсенханов, Д.И. Бакранова. ФТТ **59**, 5, 986 (2017).
- [10] S.A. Kukushkin, K.Kh. Nusupov, A.V. Osipov, N.B. Beisenkhanov, D.I. Bakranova. Superlat. Microstruct. **111**, 899 (2017).
- [11] Y.-H. Joung, H.I. Kang, J.H. Kim, H.-S. Lee, J. Lee, W.S. Choi. Nanoscale Res. Lett. **7**, 1, 22 (2012).
- [12] Карбид кремния / Под ред. Г. Хенита, Р. Рол. Пер. с англ. Мир, М. (1972). С. 119.
- [13] C.M. Parish, T. Koyanagi, S. Kondo, Y. Katoh. Sci. Rep. **7**, 1198 (2017).
- [14] K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, K.A. Mit', D.M. Mukhamedshina, Z.M. Amreyeva, Z.B. Omarova. High Temper. Mater Proc. **14**, 1, 193 (2010).
- [15] Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly / Eds J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, C.N. Monte. VA 20151-1110, USA.
<http://www.handbookofmineralogy.com/pdfs/moissanite.pdf>
or <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- [16] K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov. In: *Silicon carbide — Materials, Processing and Applications in Electronic Devices* / Ed. M. Mukherjee. InTech. Rijeca, Croatia (2011). Chap. 4. P. 69.
- [17] H. Mutschke, A.C. Andersen, D. Clément, Th. Henning, G. Peiter. Astron. Astrophys. **345**, 187 (1999).
- [18] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis. At. Data Nucl. Data Tables **54**, 2 (1993). (http://henke.lbl.gov/optical_constants/).

Редактор Е.Ю. Флегонтова