

06.5;13.3

Оптические свойства, зонная структура и проводимость межфазной границы раздела гетероструктуры 3C-SiC(111)/Si(111), выращенной методом замещения атомов

© С.А. Кукушкин^{1,2}, А.В. Осипов^{1,¶}¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: andrey.v.osipov@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 июня 2020 г.

В окончательной редакции 29 июня 2020 г.

Принято к публикации 26 июля 2020 г.

Методом спектральной эллипсометрии в диапазоне энергий фотонов 0.5–9.3 eV исследованы эпитаксиальные пленки монокристаллического карбида кремния кубического поли типа 3C-SiC толщиной 20–120 nm, выращенные из Si методом замещения атомов. Обнаружено, что на границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) образуется тонкий промежуточный слой с диэлектрической проницаемостью, соответствующей полуметаллу. Данный результат подтвержден квантово-химическим моделированием свойств межфазной границы раздела 3C-SiC(111)/Si(111). Показано, что проводимость слоя связана с *p*-электронами атомов Si в SiC на границе раздела фаз, максимально удаленных от атомов Si-подложки.

Ключевые слова: карбид кремния, гетероструктуры, интерфейс, диэлектрическая проницаемость, эллипсометрия, полуметаллы.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.22.50298.18439

В работах [1,2] был разработан метод синтеза монокристаллических пленок карбида кремния (SiC) в приповерхностном слое Si за счет согласованного замещения атомов кремния атомами углерода с использованием химической реакции между монокристаллом Si и монооксидом углерода (CO). Подробное описание процессов, протекающих при выращивании SiC методом замещения атомов, можно найти в [1,2]. В этих работах было показано, что механизм согласованного замещения сохраняет строение исходной кубической решетки Si, что обеспечивает рост именно кубического поли типа 3C-SiC [1,2]. Это было подтверждено электронно-микроскопическими исследованиями, выполненными в работе [3], в которой также было показано, что дислокации несоответствия решеток на границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) отсутствуют. Вместо них на межфазной границе образуются дефекты упаковки с прослойками гексагональных фаз. Этот результат показывает принципиальное отличие данного механизма роста пленок SiC от их роста с применением других методов, например от роста при химическом осаждении из пара (CVD) [4]. Целью настоящей работы является исследование оптических свойств межфазной границы раздела гетероструктуры 3C-SiC(111)/Si(111) методом спектральной эллипсометрии в диапазоне 0.5–9.3 eV, а также с помощью моделирования методами квантовой химии.

Рост пленок SiC осуществлялся на подложках Si(111) методом согласованного замещения атомов, технологические детали которого приведены в обзоре [1]. Пленки 3C-SiC имели толщину 20–120 nm. Спектры дифракции рентгеновских лучей от образцов 3C-SiC(111)/Si(111) показывают лишь рефлексы, отвечающие направлению

$\langle 111 \rangle$, т.е. Si(111), Si(222), 3C-SiC(111), 3C-SiC(222). Другие рефлексы отсутствуют, что свидетельствует о направленной эпитаксии 3C-SiC именно в направлении $\langle 111 \rangle$. У полученных образцов 3C-SiC(111)/Si(111) различной толщины измерялась зависимость псевдиэлектрической функции от энергии фотонов с помощью ультрафиолетового эллипсометра J.A. Woollam VUV-WASE в диапазоне 0.5–9.3 eV. При эллипсометрическом моделировании данных спектров выяснилось, что все они без исключения очень плохо описываются классической эллипсометрической моделью, использующей на границе раздела двух сред приближение эффективной среды (effective media approximation, EMA) [5], прежде всего в области энергий, меньших 3.3 eV. Приближение эффективной среды Бруггемана дает следующее соотношение, из которого определяется диэлектрическая проницаемость смеси ϵ_{eff} :

$$\sum_i \delta_i \frac{\epsilon_i - \epsilon_{eff}}{\epsilon_i + 2\epsilon_{eff}} = 0. \quad (1)$$

Здесь i — номер фазы в смеси; ϵ_i — диэлектрическая проницаемость фазы i ; δ_i — ее объемная доля. Обычно модель EMA (1) очень хорошо описывает интерфейсные слои, возникающие на границе раздела двух сред, поэтому в эллипсометрии эта модель является основополагающей [5]. Отметим, что модель EMA прекрасно описывает эпитаксиальные слои 3C-SiC(111), выращенные методом CVD на подложках Si(111). На рис. 1 приведены эллипсометрические спектры, измеренные для образцов 3C-SiC(111)/Si(111), полученных методом CVD компанией Advanced Epi по запатентованной технологии (толщина ~ 300 nm) (а) и методом согласованного

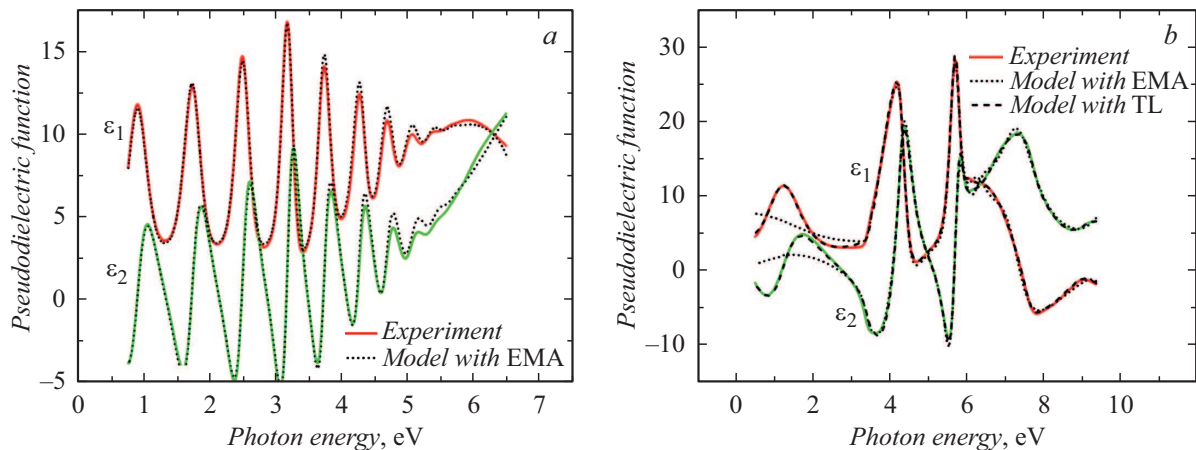


Рис. 1. Эллипсометрические спектры образцов 3C-SiC(111)/Si(111), полученных методом CVD компанией Advanced Epi (граница раздела содержит дислокации несоответствия) (a) и методом согласованного замещения атомов (граница раздела не содержит дислокаций несоответствия) (b). Приближение EMA (1) адекватно описывает только первый случай.

замещения атомов (толщина ~ 50 nm) (b). В первом случае простейшая однослойная эллипсометрическая модель [5] (т.е. подложка Si/интерфейс/пленка SiC) с использованием EMA на границе раздела SiC/Si дает прекрасные результаты (рис. 1, a). Во втором случае эта же модель с EMA очень плохо описывает область энергий меньше 3.3 eV (рис. 1, b). Поскольку значение 3.3 eV примерно соответствует первому резкому пику вещественной части диэлектрической проницаемости Si, логично предположить (так как SiC в этой области прозрачен), что именно на границе раздела имеются проблемы с описанием диэлектрической функции. Иными словами, вклад, который вносит Si в формулу (1), не соответствует эксперименту. Вклад SiC менее важен, так как он прозрачен почти до 5.5 eV. Для описания зависимости диэлектрической функции промежуточного слоя на границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) от энергии

фотонов был использован метод аппроксимации сплайнами [5], после чего был сделан вывод, что искомая зависимость лучше всего описывается осциллятором Таук-Лорентца (Tauc-Lorentz, TL) [6]:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{1}{E} \frac{AE_0C(E-E_g)^2}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2}, & E > E_g, \\ 0, & E \leq E_g. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь E — энергия фотонов, ε_2 — мнимая часть диэлектрической проницаемости (вещественная часть ε_1 вычисляется из ε_2 с помощью соотношения Крамерса–Кронига [6]), E_g имеет смысл ширины запрещенной зоны, E_0 — положение пика осциллятора, A — его амплитуда, C — полуширина пика. Таким образом, для описания эллипсометрических спектров образцов 3C-SiC(111)/Si(111), полученных методом замещения атомов, предлагается использовать модифицированную однослойную модель (т.е. подложка Si/интерфейсный слой/слой SiC/шероховатость), в которой диэлектрическая проницаемость интерфейсного слоя описывается осциллятором TL (2). Минимизация разности между измеренным эллипсометрическим спектром и теоретическим позволяет найти параметры эллипсометрической модели, а именно толщину слоя SiC, шероховатость, толщину интерфейсного слоя, параметры A , E_0 , C , E_g , входящие в (2). Такая модифицированная модель имеет среднеквадратичную ошибку, в 2.5–5 раз меньшую, чем модель с EMA, и гораздо лучше описывает экспериментальные данные (рис. 1, b). Типичное значение толщины интерфейсного слоя составляет 2 nm, а его диэлектрическая проницаемость для образца 3C-SiC(111)/Si(111) (рис. 1, b) приведена на рис. 2. Следует отметить, что для всех полученных нами образцов 3C-SiC(111)/Si(111) значение ширины запрещенной зоны либо равно нулю, как на рис. 2, либо очень мало (< 0.5 eV), что позволяет условно назвать проводимость данного интерфейсного слоя полуметаллической. Аппроксимация асимптотической зависимости $\varepsilon_2(E)$ при больших E с помощью модели Друде [7] (рис. 2) показала, что удельное сопротивление интерфейсного слоя равно $4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$, время

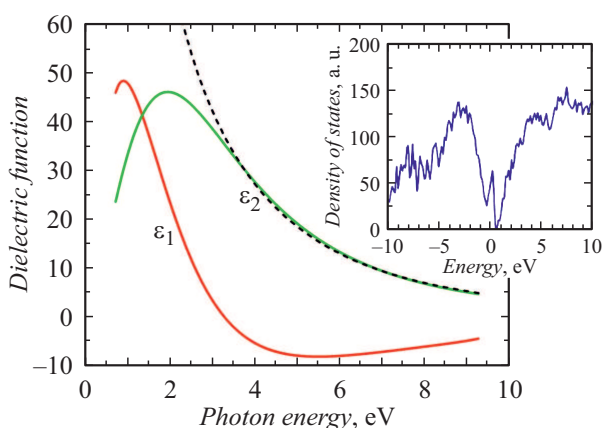


Рис. 2. Зависимость от энергии диэлектрической проницаемости интерфейсного бездислокационного слоя между Si(111) и SiC(111). Штриховая линия — модель Друде для среды с удельным сопротивлением $4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ и временем рассеяния носителей заряда в нем $4 \cdot 10^{-16}$ s. На вставке изображена плотность электронных состояний интерфейсного слоя в зависимости от энергии (энергия Ферми соответствует 0 eV).

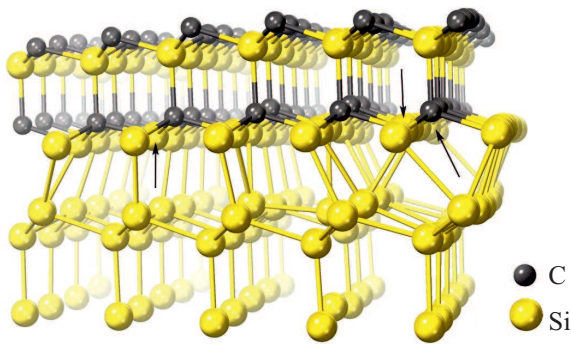


Рис. 3. Конфигурация атомов на бездислокационной границе раздела $3C\text{-SiC}(111)/\text{Si}(111)$, соответствующей минимуму энергии. Стрелками указаны три атома Si из 25, которые не образуют связей с атомами подложки. Именно их p -электроны вносят определяющий вклад в узкий пик плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми (вставка на рис. 2).

рассеяния носителей заряда в нем порядка $4 \cdot 10^{-16}$ s (это примерно в 2 раза хуже, чем у свинца).

Теоретическое описание границы раздела $3C\text{-SiC}(111)/\text{Si}(111)$ и расчет ее свойств в настоящей работе проводились с использованием методов квантовой химии. Энергия системы $3C\text{-SiC}(111)/\text{Si}(111)$ вычислена в рамках теории функционала плотности и найдена оптимальная конфигурация атомов, соответствующая минимуму энергии. Для этой цели применялся пакет Medea-VASP [8]. При минимизации полной энергии пакетом VASP использовались функционал PBE [9], псевдопотенциалы и базис плоских волн. Энергия обрезания плоских волн выбиралась равной 400 eV. При этом анализировались границы раздела Si(111) как с Si-гранью SiC(111), так и C-гранью. В результате моделирования были установлены три основных свойства данной системы.

1. Подложка Si(111) почти не деформирует SiC, а SiC притягивает к себе 1 из 16 атомов Si, лежащих в нижнем из двух слоев двойного слоя Si(111), тем самым модифицируя приповерхностный Si (рис. 3), т.е. атом Si из нижнего слоя переходит в верхний слой двойного слоя Si(111), образуя связь с притянувшим его атомом Si из SiC (рис. 3).

2. Конфигурация атомов на границе соответствует симметрии P_3m_1 .

3. Ширина запрещенной зоны уменьшается практически до нуля. Расчет зонной структуры данной системы, изображенной на рис. 3, проводился с использованием функционала SCAN [10]. Расчеты показали, что зона проводимости заходит в валентную зону на несколько сотых eV. Иными словами, граница раздела двух полупроводников является полуметаллом. На вставке к рис. 2 изображена зависимость плотности электронных состояний исследуемой системы от энергии (энергия Ферми соответствует 0 eV). Видно, что в окрестности энергии Ферми имеется резкий пик плотности электронных состояний, который обеспечивает данной системе

необычные электрические и оптические свойства. Анализ показал, что указанный пик плотности электронных состояний обусловлен p -электронами трех атомов кремния из 25 в SiC на границе раздела с Si. На рис. 3 они показаны стрелками. Эти атомы находятся максимально далеко от атомов Si подложки и не образуют с ними химической связи. Именно эти 12% атомов Si на границе раздела имеют одну ненасыщенную связь, что и приводит в конечном счете к полуметаллическим свойствам границы раздела $3C\text{-SiC}(111)/\text{Si}(111)$.

Таким образом, установлено, что межфазная граница раздела гетероструктуры $3C\text{-SiC}(111)/\text{Si}(111)$, выращенной методом согласованного замещения атомов, обладает необычными электрофизическими и оптическими свойствами и соответствует полуметаллу (рис. 2), а не полупроводнику. Удельное сопротивление среды интерфейсного слоя и время рассеяния носителей заряда в ней оценены как $4 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ и $4 \cdot 10^{-16}$ s соответственно.

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 20-12-00193.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. V. 47. P. 313001. DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [2] Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 464006. DOI: 10.1088/1361-6463/aa8f69
- [3] Сорокин Л.М., Веселов Н.В., Щеглов М.П., Калмыков А.Е., Ситникова А.А., Феоктистов Н.А., Осипов А.В., Кукушкин С.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 22. С. 88–94. <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/13875>
- [4] Pezoldt J., Cimalla V. // Crystals. 2020. V. 10. P. 523 (1–22). DOI: 10.3390/cryst10060523
- [5] Spectroscopic ellipsometry for photovoltaics. V. 1. Fundamental principles and solar cell characterization / Eds H. Fujiwara, R.W. Collins. Cham: Springer, 2018. 594 p. DOI: 10.1007/978-3-319-75377-5
- [6] Jellison G.E., Modine F.A. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 371–373. DOI: 10.1063/1.118064
- [7] Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. N.Y.: Holt, Rinehart and Winston, 1976. 826 p.
- [8] Kresse G., Furthmüller J. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 11169. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169
- [9] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [10] Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 036402. DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.036402