

01,07,08

## Эволюция структуры при превращении Si в SiC методом самосогласованного замещения атомов

© С.А. Кукушкин<sup>1</sup>, М.Г. Воробьев<sup>1</sup>, А.В. Осипов<sup>1</sup>, А.С. Гращенко<sup>1</sup>, Е.В. Убийвовк<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 мая 2024 г.

В окончательной редакции 14 мая 2024 г.

Принята к публикации 15 мая 2024 г.

На примере формирования эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов проведены исследования эволюции структуры при фазовых превращениях в многокомпонентных кристаллах с химическими реакциями. Обнаружено существенное изменение во времени микроструктуры и свойств слоев образующегося SiC. Анализ микроструктуры и свойств слоев SiC/Si проведен при помощи метода фотолюминесценции (ФЛ), метода дифракции быстрых электронов (ДБЭ), метода спектроскопической эллипсометрии (СЭ), а эволюция структуры межфазной границы раздела SiC-Si исследована при помощи метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). Установлено, что в течение первых пяти минут синтеза происходит изменение реконструкции поверхности SiC, кроме того, упругие деформации сменяются с сжимающих на растягивающие. Обнаружено, что в процессе синтеза SiC на Si(111) в результате реконструкции поверхности SiC может сформироваться как структура  $(3 \times 3)$ , так и структура  $(2 \times 1)$ .

**Ключевые слова:** карбид кремния на кремнии, реконструкция поверхности, топохимические реакции, упругие деформации, люминесценция, диффузионная зона, наноструктуры, эволюция микроструктуры, AlN, GaN, AlGaIn.

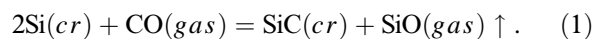
DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58385.120

### 1. Введение

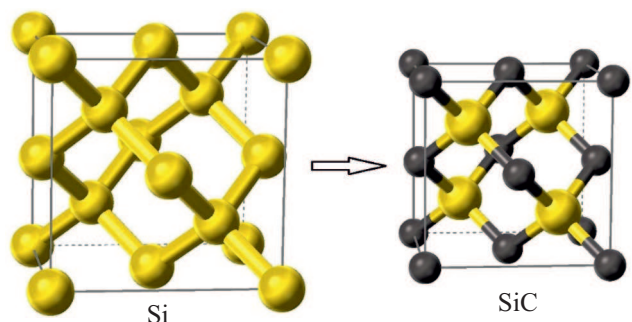
В цикле работ, обобщенных в обзорах [1–5], был разработан метод синтеза тонких эпитаксиальных пленок SiC на Si, принципиально отличающийся от стандартных методов роста пленок. При росте карбида кремния на кремнии по стандартным методикам [6–10] прекурсоры, содержащие атомы углерода и кремния, из которых растет пленка SiC, поступают из внешней среды на поверхность подложки. В методе, предложенном в [1–5], рост пленок SiC на Si происходит в результате замещения половины атомов кремния на атомы углерода в поверхностном слое кремниевой подложки. Особенностью процесса замещения является то, что замещение атомов Si на атомы C происходит согласованным образом, т.е. новые химические связи образуются одновременно и согласованно с уничтожением старых связей, что приводит к сохранению общей алмазоподобной структуры химических связей (рис. 1). Причина этой согласованности состоит в том, что энергия образования активированного комплекса Si-O-C примерно в 2 раза меньше энергии разрыва связи Si-Si.

Для осуществления согласованного замещения атомов используется химическая реакция между газообразным монооксидом углерода (CO) и поверхностью

кремниевой подложки



Только при использовании реакции (1) возможно реализовать согласованное замещение атомов. Причина этого заключается в том, что реакция (1) протекает в две стадии. На первой стадии реакции молекула CO взаимодействует с поверхностью кремниевой подложки и адсорбируется на ней [11]. Затем связи C-Si и C-O сильно наклоняются, атом кислорода вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой



**Рис. 1.** Превращение структуры кремния в структуру карбида кремния с сохранением химических связей.

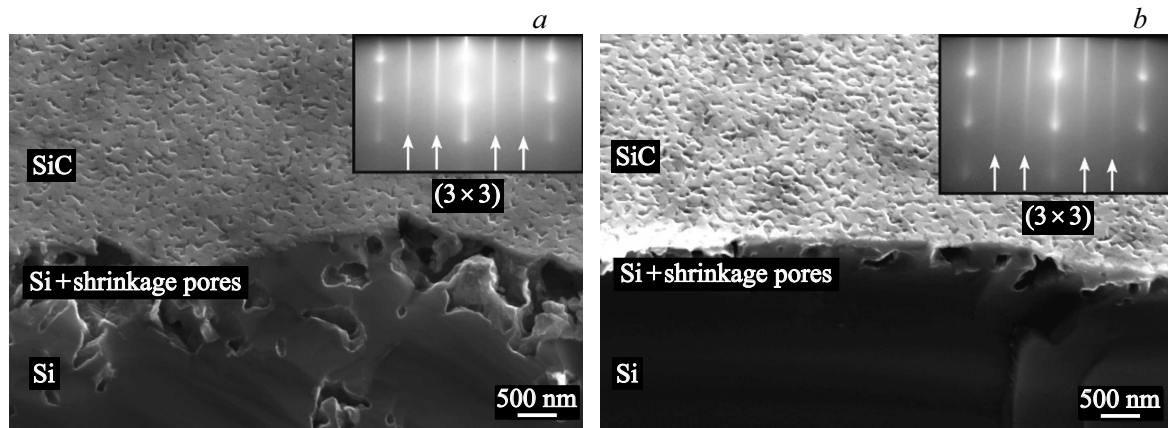
образуется треугольная структура C-O-Si, соответствующая переходному состоянию или активированному комплексу [11]. На второй стадии атом C втягивается вглубь структуры кремния, а атом Si, связанный с O и C, наоборот, выталкивается из Si, и образуется адсорбированная молекула SiO, которая удаляется из системы, а освободившийся в результате химической реакции из молекулы CO энергетически возбужденный углерод C смещается во временную позицию в решетке кремния. На этой стадии образуется промежуточное состояние „предкарбидный кремний“ [1–5,11]. Атомы углерода на этой стадии образуют метастабильную упорядоченную структуру вблизи кремниевой поверхности с высотой барьера порядка нескольких кТ. На заключительном этапе реакции „предкарбидный кремний“ схлопывается в более плотную структуру карбида кремния. Такое превращение всегда сопровождается образованием пустот, так как объем ячейки Si в два раза больше объема ячейки SiC. Подробное изложение теоретических подходов к описанию данного процесса и подробное изложение экспериментальных данных можно найти в обзорах [1–5] и в оригинальных работах, ссылки на которые приведены в этих обзорах. Для повышения кристаллического качества пленок SiC к газу CO добавляется силан (SiH<sub>4</sub>) [3]. Силан является источником дополнительного кремния, который компенсирует образовавшиеся ранее кремниевые вакансии. Добавление SiH<sub>4</sub> в систему уменьшает вероятность образования кремниевых вакансий в приповерхностных слоях кремния и, тем самым, уменьшает движущую силу образования усадочных пор.

Отметим, что смещение протекает послойно, т.е. одновременно превращаются в SiC несколько слоев предкарбидного кремния со сдвигом пленки перпендикулярно поверхности подложки. В результате пленка SiC образуется достаточно однородной по толщине и без заметных пустот. Все пустоты оказываются в кремнии под пленкой SiC [1–5]. Любопытно отметить, что расстояние между атомами C, лежащими вдоль плоскости (111), в проекции на плоскость (112), в SiC равно 3.08 Å. Таким образом, расстояние между плоскостями пяти ячеек в SiC ~ 15.4 Å с точностью до первого знака после запятой совпадает с расстоянием между плоскостями четырех ячеек Si ~ 15.4 Å. Это означает, что при превращении промежуточного вещества в карбид кремния разрываюются не все связи, а только несовпадающие со связями в Si [1,12]. При этом под тем местом, где произошел разрыв связей, образуется пустое пространство. Именно по этой причине на финальной стадии практически полностью отсутствуют упругие деформации в слое SiC [1,12]. Однако, поскольку процесс превращения Si в SiC занимает определенный промежуток времени, то на разных этапах превращения могут возникать деформации и может меняться морфология поверхности SiC. Кроме того, поскольку верхний слой плоскости подложки Si при превращении в SiC претерпевает усадку, то на поверхности могут образоваться усадочные поры [1]. Последние влияют на

распределение упругих деформаций в пленке SiC в процессе роста. Также на морфологию и напряжения в SiC оказывают влияние температура, давление в реакторе, проводимость и ориентация подложки Si [3].

Исследования эволюции микроструктуры SiC и области Si, непосредственно прилегающей к межфазной границе раздела SiC-Si, является важной задачей, имеющей большое фундаментальное значение, поскольку при этом можно проследить все этапы фазового превращения одного твердого вещества в другое под воздействием химических реакций. Изучение этих процессов имеет также и прикладное значение. Так, последние исследования [13–16] показали, что гибридные структуры SiC/Si являются хорошим подложечным материалом для роста различного рода гетероструктур на основе AlN, GaN, AlGaIn и могут служить основой для создания светодиодов и транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда, и приборов для спинтроники [13,16]. Для этих целей нужны подложки SiC/Si с совершенно определенной структурой поверхностного слоя SiC, с определенной межфазной границей SiC/Si, с определенной толщиной слоя SiC и с минимально возможной его шероховатостью.

В работах [14,15] были начаты исследования эволюции микроструктуры слоев SiC на Si. Так, в работе [14] была исследована эволюция микроструктуры SiC/Si в атмосфере чистого CO, а в работе [15] — в атмосфере газовой смеси CO и SiH<sub>4</sub>. Эти исследования показали, что вне зависимости от того, происходит процесс синтеза в чистом CO, или в смеси CO и SiH<sub>4</sub> на определенном этапе роста SiC возникают сжимающие упругие напряжения, которые с течением времени сменяются на растягивающие напряжения. Различие возникает лишь в моменте времени, когда происходит смена знака напряжений. В работах [14,15] эволюция микроструктуры исследовалась методом рентгеновской дифрактометрии (РДМ), методом полного внешнего отражения рентгеновских лучей (ПВО) и методом комбинационного рассеяния света (КРС). Однако эти исследования не позволили в полной мере прояснить механизмы, протекающие в процессе образования пленки SiC. В частности, осталось не выяснено, что происходит при различных временах синтеза с микроструктурой SiC и Si на межфазной границе SiC-Si. Также не выяснено происходит ли реконструкция поверхности SiC/Si. В настоящей работе предполагается проследить как за эволюцией микроструктуры самой пленки SiC, так и за эволюцией микроструктуры области Si, непосредственно прилегающей к межфазной границе раздела SiC-Si. Анализ микроструктуры будет проводиться при помощи метода фотолюминесценции (ФЛ), метода дифракции быстрых электронов (ДБЭ), метода спектроскопической эллипсометрии (СЭ). Эволюция структуры межфазной границы раздела SiC-Si будет исследована методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).



**Рис. 2.** Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 1 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте  $\langle 110 \rangle$  и тип реконструкции  $(3 \times 3)$ ; стрелками показаны дифракционные полосы третьего порядка.

## 2. Методы синтеза

Пленки SiC были выращены на поверхности грани (111) пластин Si *p*- и *n*-типа проводимости при следующих временах: 1, 3, 5, 20 и 40 min, по аналогии с тем, как это было сделано в работе [16]. Перед ростом SiC поверхность пластин Si была очищена от возможных загрязнений органическими примесями, посторонними микрочастицами, ионами металлов и анионами. С поверхности пластин Si был удален слой оксида кремния, а затем поверхность была пассивирована водородом. Процесс очистки и пассивации поверхности Si был выполнен по методике [17]. Рост SiC осуществлялся при температуре 1270°C в атмосфере смеси газов CO и SiH<sub>4</sub> с мощностью потоков  $Q_{CO} = 12 \text{ ml/min}$  и  $Q_{SiH_4} = 3 \text{ ml/min}$ . Суммарное давление газовой смеси CO и SiH<sub>4</sub> в процессе роста составляло  $p_{CO+SiH_4} = 360 \text{ Pa}$ . Процесс синтеза на каждом из временных интервалов (1, 3, 5, 20 и 40 минут) осуществлялся одновременно на подложках и *p*-типа, и *n*-типа проводимости, т.е. подложки находились в реакторе в одинаковых ростовых условиях.

Анализ микроструктуры проводился при помощи четырех следующих методов, а именно: ФЛ, ДБЭ, РЭМ и СЭ. Измерение спектров фотолюминесценции производилось на установке Accent RPM Sigma при температуре 77 K. Процедура пост-обработки экспериментальных данных включала сглаживание шумов и поиск максимумов с помощью аналитических средств ПО Fityk. В качестве источника возбуждения фотолюминесценции использован лазер Nd:YAG с выходной мощностью 0.9 mW. Дифрактограммы быстрых электронов были сняты на электронографе ЭМР-100 при энергии электронов 50 keV. Изображения торцевых срезов образцов были получены при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM 7001F. Эллипсометрические спектры

снимались на эллипсометре WVASE<sup>TM</sup> (0.7–6.4 eV) фирмы J.A. Woollam Inc.

## 3. Экспериментальные результаты и их анализ

### 3.1. Микроскопия границы раздела фаз SiC-Si

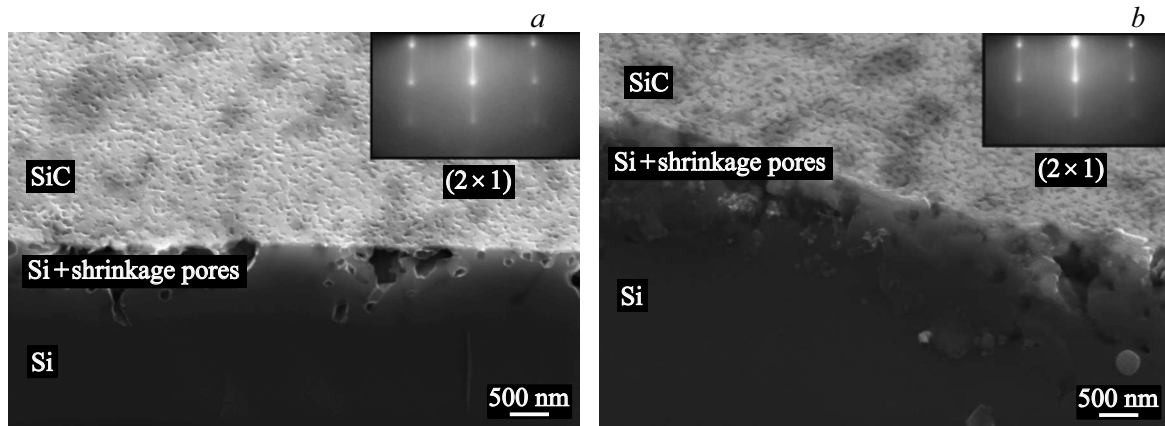
На рис. 2–5 приведены изображения РЭМ торцевых сколов образцов SiC/Si, синтезированных при различных временах. На вставках к этим рисункам приведены соответствующие этим изображениям электронограммы, снятые при помощи ДБЭ с поверхности этих образцов.

### 3.2. Зависимость плотности и средних размеров пор в Si в области, примыкающей к границе раздела фаз SiC-Si

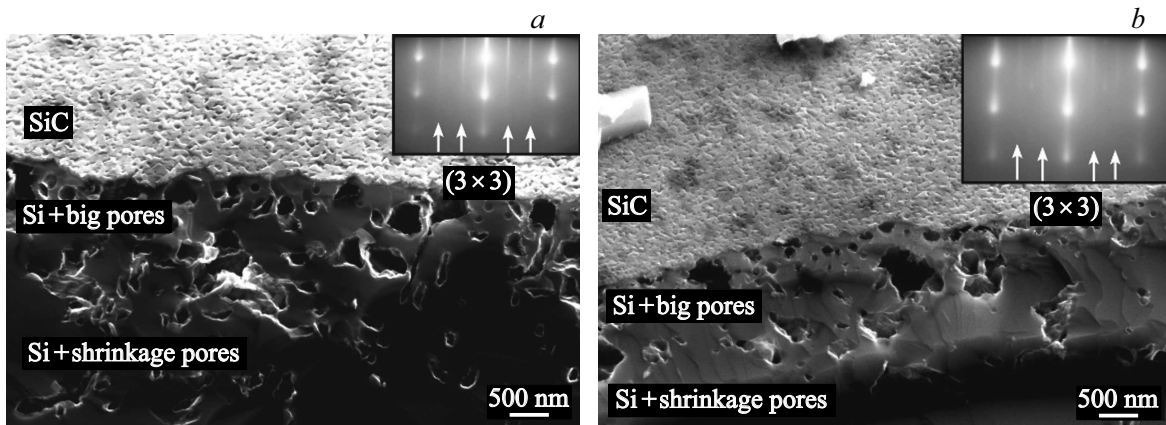
На рис. 6, *a* и *b* приведены графики зависимостей плотности и средних размеров пор в образцах SiC/Si(111) в плоскости торцевого скола. Подсчет средних размеров пор проводился по микрографиям торцевых сколов (рис. 2–5) образцов с площади  $1 \mu\text{m}^2$ .

### 3.3. Зависимость средних толщин пленок SiC в образцах SiC/Si(111) и средней ширины границы зоны диффузионного фронта от времени синтеза

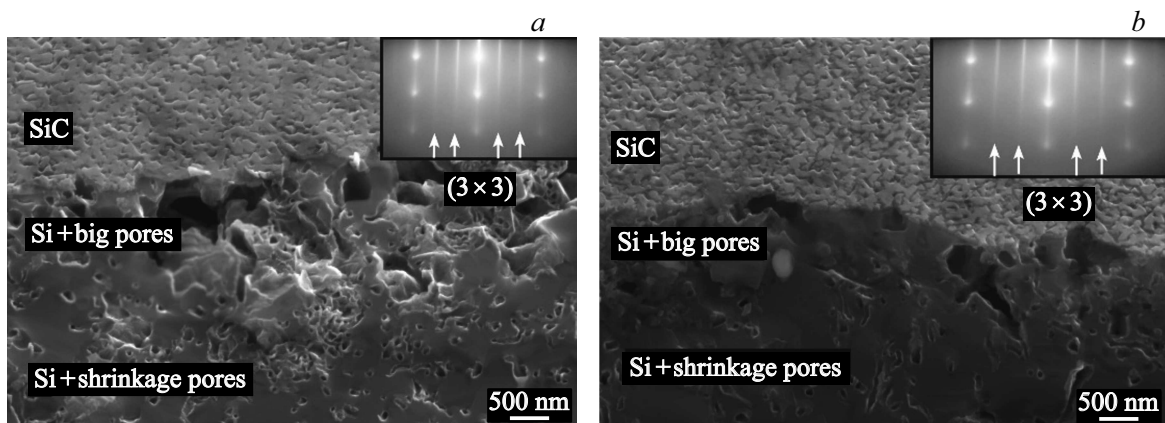
На рис. 7, *a, b* приведены графики зависимостей средних толщин пленок SiC в образцах SiC/Si(111) и зависимости границы движения зоны диффузионного фронта от времени синтеза, полученные из микроскопических снимков, той же серии, что и снимки на рис. 7–10. Под границей зоны диффузионного фронта понимается



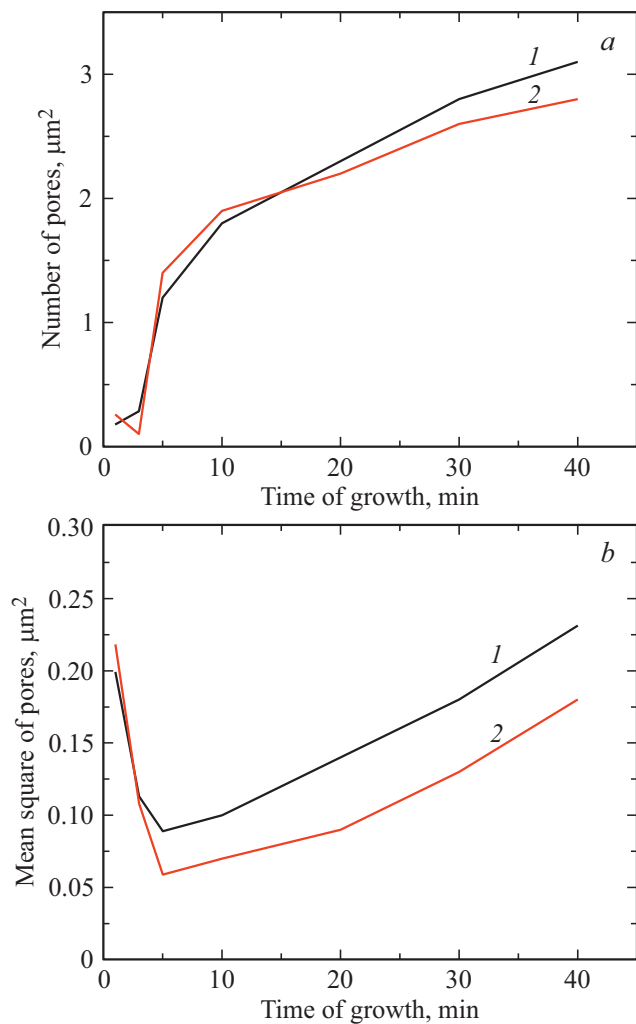
**Рис. 3.** Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 3 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте  $\langle 110 \rangle$  и тип реконструкции  $(2 \times 1)$ .



**Рис. 4.** Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 5 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте  $\langle 110 \rangle$  и тип реконструкции  $(3 \times 3)$ ; стрелками показаны дифракционные полосы третьего порядка.



**Рис. 5.** Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 40 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте  $\langle 110 \rangle$  и тип реконструкции  $(3 \times 3)$ ; стрелками показаны дифракционные полосы третьего порядка.



**Рис. 6.** *a* — зависимости средней плотности пор в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si. *b* — зависимости средней площади пустот в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si.

граница раздела пористой и свободной от пор зон в подложке Si. Она определяется на основе микрофотографий рис. 2–5.

Эллипсометрические спектры образцов SiC/Si(111), выращенных на Si *n*-типа и *p*-типа проводимости, здесь не приведены по причине недостаточности места. Отметим лишь, что поведение средней плотности пор и средней толщины пленок SiC, полученных на основе эллипсометрических данных образцов SiC/Si(111), синтезированных на Si *p*- и *n*-типах проводимости, с незначительным отличием повторяют зависимости, приведенные на рис. 6, 7.

### 3.4. Спектры фотолюминесценции

На рис. 8 приведены сглаженные спектры ФЛ образцов SiC/Si, синтезированных при различных временах.

Положения основных пиков ФЛ по данным, приведенным на рис. 8.

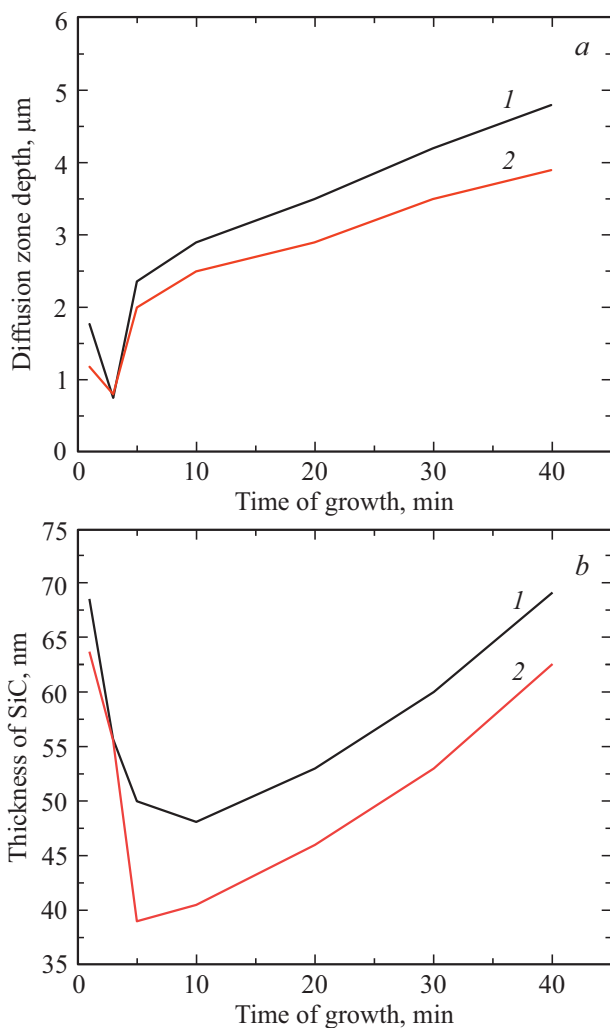
Образец	1 пик		2 пик	
	$\lambda$ , nm	$E$ , eV	$\lambda$ , nm	$E$ , eV
SiC/ <i>n</i> -Si 1 min	395.65	3.13	496.98	2.49
SiC/ <i>p</i> -Si 1 min	395.76	3.13	492.83	2.52
SiC/ <i>n</i> -Si 3 min	396.91	3.12	479.54	2.59
SiC/ <i>p</i> -Si 3 min	398.15	3.11	469.04	2.64
SiC/ <i>n</i> -Si 5 min	396.11	3.13	496.98	2.50
SiC/ <i>p</i> -Si 5 min	396.53	3.13	503.71	2.46
SiC/ <i>n</i> -Si 40 min	394.87	3.14	470.85	2.63
SiC/ <i>p</i> -Si 40 min	400.62	3.10	457.59	2.71

На данных спектрах наблюдаются пики в диапазоне 395–405 и 470–500 nm различной интенсивности и ширины. Помимо этого, на подложках, выращенных при времени роста 3 и 40 min, наблюдается пики в области 600–630 nm. На рис. 8, *a* приведены спектры ФЛ образцов SiC на подложках Si(111) *p*-типа; на рис. 9, *b* приведены спектры ФЛ образцов SiC на подложках Si(111) *n*-типа. Поскольку у образцов, синтезированных в течение 3 min, особенно у образца, выращенного на Si *n*-типа проводимости проявились достаточно резкие пики в области 623.05 и 630.26 nm, то спектр ФЛ образца SiC, синтезированного на подложке Si *n*-типа проводимости в течение 3 min в увеличенном масштабе приведен на отдельном рис. 8, *c*.

Для удобства определения длин волн и энергий пиков в спектрах ФЛ эти данные сведены в таблице.

## 4. Обсуждение результатов

Из приведенных экспериментальных данных и зависимостей однозначно следует, что процесс превращения кремния в карбид кремния по реакции замещения (1) строго следует определенной закономерности. Эта закономерность заключается том, что в момент времени между 1–3 min синтеза происходит резкое скачкообразное изменение структуры поверхностного слоя SiC, структуры межфазной границы раздела SiC-Si, плотности пор под слоем SiC, шероховатости поверхности SiC и ряда других свойств. Они хорошо видны на изображениях, полученных при помощи РЭМ, торцевых сколов образцов SiC/Si(111) и однозначно фиксируются методами электронографии на отражение от поверхности SiC/Si(111), фотолюминесценции и эллипсометрии. На самых первых этапах синтеза (1 min синтеза) образуется твердая корка и усадочные поры. Это крупные поры, расположенные сразу за коркой в кремнии (см. рис. 2 и 6). Мелкие поры в этом слое практически отсутствуют, плотность мелких пор минимальна. Согласно данным электронографии (вставки ДБЭ изображений на рис. 2) на электронограммах присутствуют дифракционные полосы третьего порядка (тяжи),



**Рис. 7.** *a* — зависимости глубины диффузионной зоны пленок SiC в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si. *b* — зависимости средних толщин пленок SiC в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si.

которые обозначены на вставке большими стрелками и точечные рефлексы, характерные для дифракции на просвет. Как известно [18,19], присутствие дифракционных полос свидетельствует о возможной реконструкции поверхности кристалла. В работе [9] было обнаружено, что в зависимости от способа выращивания SiC на Si на поверхности SiC возможны следующие основные структуры, возникающие при реконструкции поверхности. Это структуры  $(1 \times 1)$ ,  $(2 \times 1)$ ,  $(2 \times 2)$ ,  $(3 \times 3)$  и структура  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . На поверхности 3C-SiC(100), как показано в обзоре [20], наблюдаются иные виды реконструкций, но этот тип поверхности в данном исследовании мы не рассматриваем. Отметим, что методы, используемые в [9] для выращивания SiC, являлись стандартными методами роста, т.е. это такие методы, при которых атомы, содержащие Si и C, поступают на поверхность Si из внешних источников. Авторы работы [9]

обнаружили, что в зависимости от метода роста, один из которых — это метод молекулярно-лучевой эпитаксии с твердым источником (SSMBE), а другой — метод карбонизации, основанный на взаимодействии смеси пропана и водорода с Si в реакторе быстрой термической обработки (RTCVD метод) вид ДБЭ изображений от поверхности пленок SiC/Si(111) принципиально различается. В частности, было показано, что при отражении быстрых электронов от поверхности пленок SiC/Si(111) формируются два основных типа электронограмм. При росте пленок методом SSMBE ДБЭ изображения подобны изображениям, приведенным на вставках к рис. 2, 4 и 5, т.е. на электронограммах присутствуют дифракционные полосы третьего порядка (тяжи). При росте пленок SiC/Si(111) методом RTCVD дифракционные полосы третьего порядка отсутствуют, а ДБЭ изображения, полученные в [9], похожи на ДБЭ изображения, приведенные на вставках к рис. 3. Авторы [9], опираясь на результаты работы [18], показали, что первый тип ДБЭ изображений свидетельствует о реконструкции  $(3 \times 3)$  Si поверхности SiC, т.е. на поверхность выходят атомы Si. Тип ДБЭ изображения, приведенного на вставках к рис. 3, соответствует реконструкции поверхности типа  $(2 \times 1)$  [18], что более характерно для кристаллов SiC, ориентированных C-гранями вверх, однако, эта реконструкция может проявляться и на Si-гранях. Отметим, что для однозначного установления типа реконструкции необходимо иметь ДБЭ изображения поверхности образцов SiC/Si не только в азимуте  $\langle 110 \rangle$ , но и в азимуте  $\langle 112 \rangle$ . Именно на основании этих двух изображений мы и определяли тип реконструкции поверхностей SiC/Si. Для экономии места мы не приводим изображения в азимуте  $\langle 112 \rangle$ . Отметим лишь, что наше изображение в азимуте  $\langle 110 \rangle$  совпадает с изображением, полученным в работе [9], а изображения в азимуте  $\langle 112 \rangle$  различаются. Изображение, полученное нами, соответствует реконструкции типа  $(2 \times 1)$ , поскольку в нем отсутствует дифракционная полоса второго порядка, в то время как на изображении, полученном в работе [9], дифракционная полоса второго порядка присутствует, что указывает на реконструкцию типа  $(2 \times 2)$ . Подчеркнем также, что как показывают расчеты методом функционала плотности, реконструкция  $(2 \times 1)$  для C-границ является очень выгодной энергетически. В работе [21] экспериментально было обнаружено, что при обработке поверхности Si ориентации (111) углеродом, образующегося из твердого источника углерода, в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МВЕ) происходит карбонизация Si. В результате этого процесса при температуре выше  $550^\circ\text{C}$ , на поверхности Si(111) с реконструкцией  $(7 \times 7)$  начали образовываться субмонослойные кластеры SiC с реконструкцией  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Затем, при температуре выше  $640^\circ\text{C}$  в процессе карбонизации реконструкция поверхности  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  начала преобразовываться в реконструкцию поверхности  $(1 \times 1)$  с выходом на поверхность атомов C. При этом авторы [21] обнаружили, что именно в этот момент времени начался

процесс зарождения островков SiC. ДБЭ изображения, полученные в этой работе на этапе формирования SiC с реконструкцией  $(1 \times 1)$  с выходом на поверхность атомов C, соответствуют ДБЭ изображениям, приведенным нами на рис. 3.

В работе [22] на основании сильного сходства между реконструкциями Si(111)  $(7 \times 7)$  и SiC(111)  $(3 \times 3)$  было высказано предположение, что в 3C-SiC(111) реконструкция  $(3 \times 3)$  энергетически выгодна, принимая во внимание, что при обогащении Si может происходить формирование как конфигураций Si-димеров, так и конфигураций Si-адатомов. И, наконец, в работе [23] на основании исследований электронной структуры образцов SiC/Si(111), полученных методом согласованного замещения атомов, *in situ* в сверхвысоком вакууме с использованием фотоэмиссионной спектроскопии синхротронного излучения с энергиями фотонов в диапазоне 60–400 eV было однозначно показано, что поверхность SiC/Si(111) обогащена кремнием, который характеризуется двойными слоями Si, димерами Si и адатомами Si.

Таким образом, из проведенного анализа следует, что на самых ранних стадиях замещения (рис. 2) атомов в нашем случае поверхность образцов SiC/Si(111) имеет реконструкцию  $(3 \times 3)$  с выходом на поверхность атомов кремния. Данная реконструкция приводит к увеличению размера „ячеек“ на поверхности слоя SiC и, как следствие, приводит к ускоренной доставке газа CO в зону реакции (1) и облегченному удалению продукта реакции SiO из зоны реакции. Затем, на третьей минуте синтеза, структура поверхности резко меняется. На этом этапе поверхность образцов SiC/Si(111) превращается в реконструированную  $(2 \times 1)$  поверхность SiC с выходом на поверхность атомов углерода. При этом, как уже обсуждалось выше, происходит усадка слоя, размер „ячеек“ на поверхности слоя SiC уменьшается, в результате замедляется доступ CO к зоне реакции.

На пятой минуте синтеза свойства поверхности вновь начинают изменяться и на электронограммах вновь появляются дифракционные полосы третьего порядка, что свидетельствует о формировании структуры  $(3 \times 3)$  на поверхности SiC с выходом на поверхность атомов кремния. Отметим, что на поверхности SiC, выращенном на Si *p*-типа проводимости этот процесс происходит быстрее. При этом на вставках к рис. 3 и особенно на вставке к рис. 3, *b* можно видеть точечные рефлексы, которые относятся к образованию наноструктур Si.

Итак, эксперимент показал, что между 1-ой и 3-ей минутами синтеза происходит первый и основной этап фазового превращения Si в SiC, и к 5-ой минуте этот этап превращения Si в SiC полностью завершается. За это время в слое Si толщиной порядка 70 нм произошло поглощение газа CO, формирование „предкарбидного“ кремния, схлопывание его в SiC, образование слоя SiC и усадочных пор под ним (рис. 3). На этом этапе реакция (1) замедляется, поскольку доступ CO к более глубоким слоям Si перекрывается слоем SiC, а остающийся в усадочных порах и растворенный в Si и не успевший

выйти наружу газ SiO смещает реакцию (1) влево. Однако протекание реакции (1) при этом не прекращается. Реакция лишь замедляется, поскольку согласно [1–5] зародыш SiC на этом этапе роста окружен вакансионными кластерами, через которые CO „просачивается“ вглубь Si, а SiO выходит наружу. CO поступает прежде всего в образовавшиеся в процессе усадки внутренние полости в кремнии и заполняет их. Поступающий из силана кремний сглаживает поверхность SiC и подавляет образование кремниевых вакансий  $V_{Si}$  в SiC. В чистом CO процесс превращения Si в SiC идет подобным образом, но времена этапов превращения только в присутствии чистого CO несколько отличаются от времен этапов превращения и в смеси CO и силана [14].

Как можно видеть из микрофотографий на рис. 2–5, поры образуются неравномерно по толщине подложки. В начале роста пленки SiC образуются крупные поры, как непосредственно примыкающие к границе раздела фаз SiC-Si, так и несколько ниже границы SiC-Si (рис. 2). Мелкие поры практически отсутствуют. Затем на третьей минуте роста (рис. 3) плотность крупных пор уменьшается, при этом уменьшаются и их размеры. Одновременно с этим начинают появляться мелкие поры. Они расположены вблизи границы SiC/Si, но начинают образовываться и чуть ниже нее в глубине подложки. На пятой минуте синтеза плотность пор резко возрастает. Они начинают заполнять всю площадь торцевого скола, увеличиваются и их размеры. При этом диффузионный фронт химической реакции продвигается вглубь подложки. На 40-ой мин. плотность пор еще возрастает. Некоторые поры сливаются друг с другом, образуя большие полости. При продолжении синтеза реакция затухает. В дальнейшем система остается в практически неизменном виде. Из экспериментальных данных следует, что процесс превращения Si в SiC на подложках *p*-типа Si и подложках *n*-типа Si, хотя и протекает подобным образом, различия в кинетике их образования и роста все же явно прослеживаются. В самые первые минуты синтеза плотность и размеры усадочных пор в подложке Si *p*-типа и подложке *n*-типа примерно равны. В момент усадки, т.е. на третьей минуте синтеза, между ними возникают различия. Плотность пор в подложке Si *n*-типа резко возрастает и становится больше плотности пор в подложке Si *p*-типа (рис. 6). При этом площадь, занятая усадочными порами в подложке Si *n*-типа, растет медленнее, чем площадь, занятая усадочными порами в подложке Si *p*-типа (рис. 6). На пятой минуте синтеза вновь происходят изменения. Плотность пор в подложке Si *p*-типа начинает возрастать с большей скоростью, чем плотность пор в подложке Si *n*-типа. К 15 мин. синтеза плотности пор в подложках Si *p*- и *n*-типа сравниваются. Далее плотность пор и площадь, занятая порами в подложке Si *p*-типа, растет быстрее, чем подложке Si *n*-типа. В конце процесса после сорокаминутного синтеза увеличение плотности пор прекращается. Поры увеличиваются лишь в размерах. При этом плотность пор в подложке *p*-типа

превышает плотность пор в подложке *n*-типа. На рис. 7, *a* приведены зависимости продвижения диффузионной зоны, т.е. движения диффузионного фронта реакции в глубину подложки Si, а на рис. 7, *b* зависимости толщин пленок SiC от времени синтеза. Эти зависимости также коррелируют с вышеописанными зависимостями, приведенными на рис. 6, т.е. скорость движения диффузионной зоны вглубь подложки Si *p*-типа после пятой минуты синтеза происходит быстрее, чем в подложке Si *n*-типа. До этого времени их скорости равны. Толщины пленок SiC (рис. 7, *b*) в начальный момент синтеза сравнимы, затем на третьей минуте синтеза происходит более сильная усадка слоя SiC на подложке Si *n*-типа. Только к 40-й мин. синтеза толщины на обоих типах подложек становятся сравнимы.

Итак, образование пор в подложке Si, а именно рост их плотности и размеров происходит более интенсивно внутри подложки *p*-типа Si, под слоем SiC. В же время плотность вакансий  $V_{Si}$  в слое SiC, выращенном на подложке *n*-типа Si выше, чем в слое SiC, выращенном на подложке Si *p*-типа проводимости и выше их энергия залегания в запрещенной зоне. Этот факт подтверждает ранее сделанные теоретические выводы [25,26] и экспериментально обнаруженное [15] отличие в протекании реакции (1) на подложках Si *p* и *n*-типов проводимости. Так, в работе [15] было установлено, что и в пленках SiC, выращенных на Si(111) *n*-типа проводимости, и в пленках SiC, выращенных на Si(111) *p*-типа проводимости течение 1 min присутствуют сжимающие упругие деформации. Затем на этапе 3–5 min синтеза эти деформации возрастают. Причем в пленках SiC, выращенных на Si(111) *p*-типа проводимости деформации сжатия сменяются деформациями растяжения. Затем на пленках SiC, выращенных на Si(111) *n*-типа проводимости упругие деформации полностью релаксируют. Полная релаксация упругих напряжений на пленках SiC, выращенных на Si(111) *p*-типа проводимости наступает только к 40-й min синтеза.

Причина этих различий была подробно исследована в работе [25] и заключается в том, что механизм протекания реакции (1) существенно зависит от присутствия донорной или акцепторной примеси в исходной кремниевой подложке, которые определяют заряд кремниевой вакансии в SiC. Если подложка Si сильно легирована донорной примесью, (в данном случае это атомы фосфора) то может оказаться так, что в сильно легированном Si примесью *n*-типа углероду будет не выгодно полностью перейти на место кремниевой вакансии  $V_{Si}$  [25]. Это означает, что стадия схлопывания предкарбидного кремния будет идти медленнее. В результате, в слое SiC, выращенном на Si *n*-типа проводимости, образуются вакансии кремния, но уже не в кремнии, как это было в начале протекания реакции (1), а в карбиде кремния  $V_{Si}$ . Таким образом, тип легирующей примеси приводит к асимметрии протекание промежуточных стадий реакции (1), что естественно отражается и на структуре

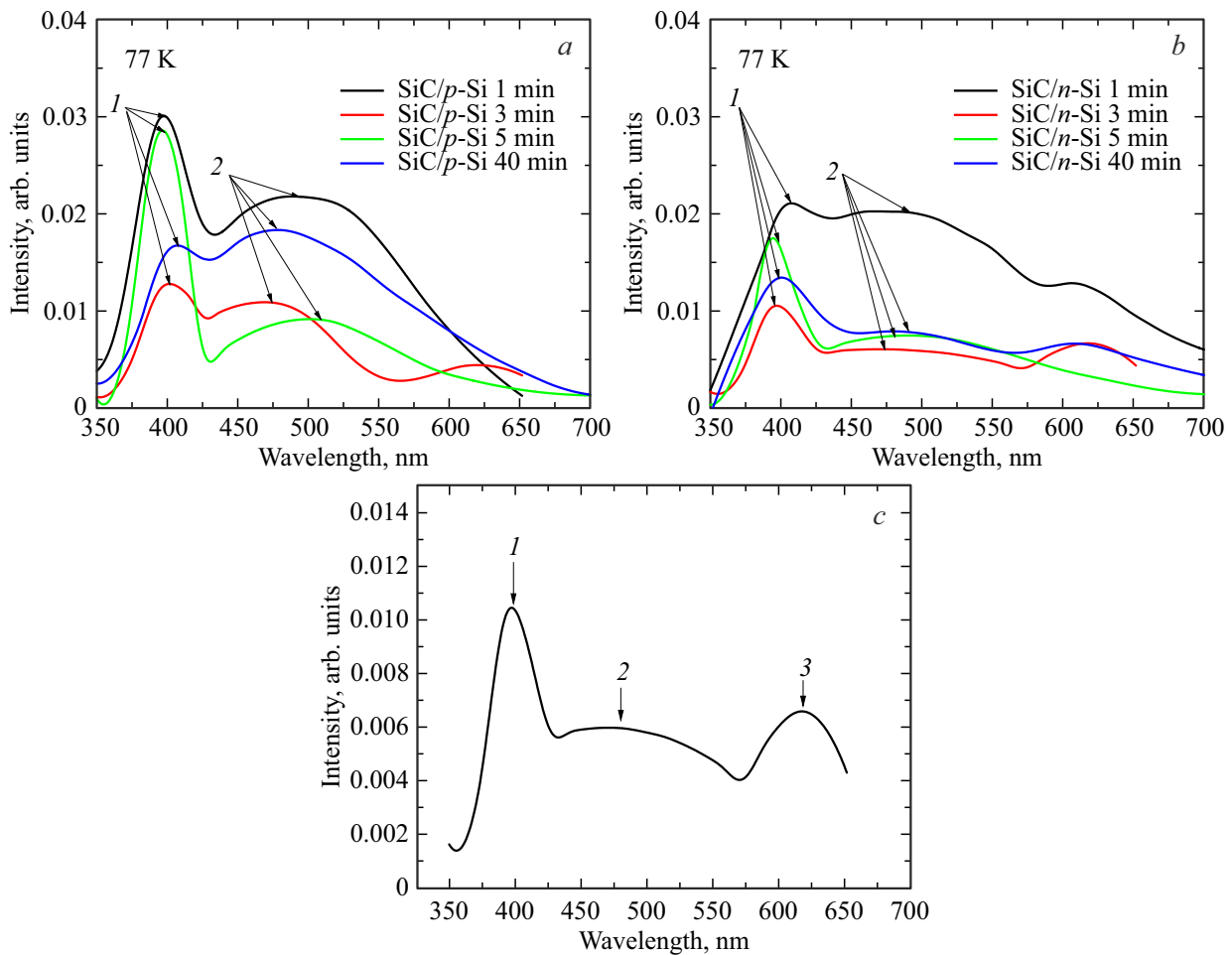
формирующихся слоев SiC. Этот вывод однозначно подтверждается спектрами ФЛ, приведенными на рис. 8.

Из рис. 8, *a* и *b* следует, что изменение спектров ФЛ слоев SiC в процессе синтеза весьма значительно. Особенно сильные изменения происходят на начальных этапах синтеза. Сильные различия возникают и между поведением во времени спектров ФЛ слоев SiC, выращенных на подложках Si *n*-типа и *p*-типа проводимости. Сложность интерпретации спектров люминесценции слоев SiC связана прежде всего с тем, что карбид кремния не прямозонный полупроводник. Кроме того, гибридная структура содержит не только гетеропереход SiC/Si, но и может состоять из тонких прослоек различных политипов SiC [1–5], которые, в свою очередь, могут образовывать систему гетеропереходов. Из анализа рентгеновских дифрактограмм, приведенных в работе [15], и снятых с этих же самых образцов спектры ФЛ, которые приведены на рис. 8, следует, что основным политипом в образцах является кубический политип 3C-SiC.

Согласно рис. 8 спектры ФЛ SiC/Si структур в основном, кроме спектра образца SiC, выращенного на Si *n*-типа проводимости в течение 1 min, состоят из пиков с максимумами порядка 395.76 nm ( $h\nu = 3.13$  eV), широкой полосы с максимумом в области от 471 nm ( $h\nu = 2.63$  eV) до 520 nm ( $h\nu = 2.38$  eV) с перегибом („плечом“), лежащей в области длин волн 430 nm ( $h\nu = 2.88$  eV). Точные значения длин волн и энергий этих областей приведены в таблице. Среди спектров ФЛ особенно выделяется спектр образца SiC, выращенного на Si *n*-типа проводимости в течение 1 min. Он имеет размытый пик в области 410 nm ( $h\nu = 3.02$  eV), небольшое „плечо“ в области 450 nm ( $h\nu = 2.76$  eV), размытую широкую полосу с максимумом в области 500 nm ( $h\nu = 2.48$  eV) и небольшой пик в области 623 nm ( $h\nu = 1.99$  eV). Спектр ФЛ слоя SiC, выращенного на Si *p*-типа проводимости в течение 1 min подобен спектру слоя SiC, выращенного на Si *n*-типа проводимости, но его пики имеют более четко выраженную форму. Вид этого спектра явно свидетельствует о более сформированной структуре SiC на Si *p*-типа проводимости, чем структура SiC на Si *n*-типа проводимости. Здесь более явно выделяется первый пик (395.76 nm), „плечо“ (425 nm) и полоса с максимумом в области 492.83 nm. Таким образом, спектры ФЛ также подтверждают вывод о кинетических отличиях в формировании слоев SiC на подложках Si *p*- и *n*-типов проводимости.

В процессе синтеза слоев SiC, как и все другие параметры структуры SiC, спектры ФЛ претерпевают существенные изменения. Особенно сильные изменения наблюдаются у образца SiC на Si *p*-типа проводимости, синтезированного в течение 5 min. Первый пик несколько сдвигается вправо (396.11 nm), становится более узким и ярко выраженным. Интенсивность широкой полосы снижается, и она становится более пологой. У образца SiC на Si *n*-типа проводимости эта полоса вообще сглаживается. При дальнейшем синтезе (40 min)





**Рис. 8.** Спектры фотолуминесценции от образцов SiC/Si(111), полученных при различных временах синтеза SiC на подложках Si(111) *n*- и *p*-типа проводимости; *a* — SiC на Si *p*-типа проводимости; *b* — SiC на Si *n*-типа проводимости; *c* — спектр фотолуминесценции с пиками равными: 396.91 (1), 479.54 (2) и 630.26 nm (3) образца SiC, синтезированного на подложке Si *n*-типа проводимости в течение 3 min.

форма спектра ФЛ частично возвращается к форме спектра образца синтезированного в течение 1 min, т.е. характер изменения спектров ФЛ полностью соответствует характеру изменения всех основных характеристик приведенных на рис. 2–8. Отметим, что на третьей минуте синтеза в спектрах ФЛ образцов появился пик в области 623.05 nm у образца SiC на Si *p*-типа и 630.26 nm у образца SiC/*n*-Si. Особенно ярко этот пик проявился на образце SiC/*p*-Si, поэтому спектр ФЛ этого образца приведен на отдельном рис. 8, *c*. Отметим, что пик, соответствующий спектру ФЛ в этой области, сдвигается в сторону уменьшения длины волны для образцов SiC/*n*-Si по сравнению с образцами SiC/*p*-Si. У образца SiC/*p*-Si, выращенного в течение третьей минуты, пик в области 395.76 nm можно приписать экситонам в смеси кубической и гексагональных фаз, поскольку пик достаточно узкий и расположен на коротковолновом краю широкой полосы [27]. Перегиб („плечо“) в области примерно 425–430 nm, вероятно, принадлежит 6H политу. Полоса слита с еще более мощной и широкой

полосой с максимумом около 500 nm, детали которой не просматриваются. Полоса около 425–430 nm явно не экситонная — слишком широкая, ее следует называть „краевой люминесценцией“ т.е. смесью переходов разной природы, но более или менее соответствующих по энергии краю зоны.

Полосы в области 623 nm ( $h\nu = 1.99$  eV) можно интерпретировать как 3C-SiC политу, по аналогии с работой [28] или как кремниевая вакансия с глубоким уровнем залегания в запрещенной зоне 630 nm ( $h\nu = 1.97$  eV) для образца SiC/*n*-Si. Для более точного анализа спектров ФЛ необходимо сравнивать подложку Si, как это было сделано в работе [28], что предполагается сделать в дальнейшем.

## 5. Заключение

В настоящей работе проведено комплексное исследование процессов эволюции структуры и свойств поверхности монокристаллического Si при его согласованном

превращении в эпитаксиальный слой Si. Экспериментально установлено, что при превращении Si в SiC происходит химический синтез молекул новой фазы внутри старой фазы, с последующим их коллективным фазовым переходом первого рода в кристаллическую фазу нового типа. Установлено, что процесс образования новой фазы SiC можно условно разделить на два этапа. На первом этапе синтеза (примерно 1 мин синтеза) образуется слой SiC, насыщенный остаточными, не до конца прореагировавшими вакансиями кремния и крупными усадочными порами на границе раздела SiC/Si. Мелкие поры на этой стадии практически отсутствуют. При этом реконструированная поверхность образцов SiC/Si(111) имеет структуру  $(3 \times 3)$  с выходом на поверхность атомов кремния.

На втором этапе синтеза в момент времени между 1–3 min происходит значительное изменение структуры поверхностного слоя SiC, структуры межфазной границы раздела SiC-Si, плотности пор под слоем SiC, шероховатости поверхности SiC и ряда других свойств. Слой SiC при этом уплотняется, а число вакансий достигает минимума. Плотность крупных пор на этой стадии уменьшается, при этом уменьшаются и размеры пор. Одновременно с этим, вблизи границы SiC-Si, начинают появляться мелкие поры. Структура поверхности также претерпевает существенные изменения. На этом этапе реконструированная поверхность SiC со структурой  $(3 \times 3)$  и с выходом на поверхность атомов кремния меняется на поверхность SiC со структурой  $(2 \times 1)$  и выходом на поверхность атомов углерода. На этом этапе, симбатно со структурой слоя, меняются и все основные физические свойства гибридных подложек SiC/Si, в частности, их оптические свойства. Слой SiC при этом упруго сжат подложкой.

Реакция (1) на этой стадии замедляется, поскольку доступ CO к более глубоким слоям Si перекрывается слоем SiC, а остающийся в усадочных порах и растворенный в Si и не успевший выйти наружу газ SiO смещает реакцию (1) влево. Однако на этом этапе, в момент усадки и смены структуры слоя, происходит „затягивание“ вглубь Si газа CO. Газ CO поступает в образовавшиеся в процессе усадки внутренние полости в кремнии и заполняет их. Именно в этот момент наступает третий и заключительный этап в формировании слоя SiC на Si. Это этап формирования под слоем SiC диффузионной зоны SiC/Si в кремнии. На этом этапе под слоем SiC начинается интенсивный процесс образования пор. Плотность мелких пор на 5-ой мин синтеза скачкообразно увеличивается. В этот момент упругие сжимающие деформации обращаются в ноль, поскольку происходит вакансионное распухание материала. Структура  $(2 \times 1)$  сменяется структурой  $(3 \times 3)$ . Атомы углерода на поверхности SiC сменяются атомами Si. На этом этапе начинается плавный рост пор, а диффузионный фронт реакции продвигается в глубь Si. На этом этапе в слое SiC возникают деформации растяжения, которые к 40 min полностью релаксируют. Очевидно, что

деформации растяжения образуются из-за распухания материала под слоем SiC, который растягивает слой SiC. В нем могут образоваться трещины, мелкие поры и вакансии, через которые будет медленно просачиваться газ CO и выходить продукт реакции (1) газ SiO.

Установлено, что на подложках Si *p*- и *n*-типов проводимости процессы формирования SiC протекают сходным образом. Имеются лишь небольшие различия в кинетике химического превращения Si в SiC.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 23-91-01001. Исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки „Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок“ ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D* **47**, 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **56**, 8, 1457 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414080137
- [3] S.A. Kukushkin, A. V. Osipov. *Inorganic Materials* **57**, 13, 1319 (2021). DOI: 10.1134/S0020168521130021
- [4] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ЖОХ* **92**, 4, 547 (2022). DOI: 10.31857/S0044460X22040023 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Russ. J. Gen. Chem.* **92**, 4, 547 (2022). DOI: 10.1134/S1070363222040028].
- [5] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Конденсированные среды и межфазные границы* **24**, 4, 407 (2022). DOI: 10.17308/kcmf.2022.24/10549
- [6] A. Severino, C. Locke, R. Anzalone, M. Camarda, N. Piluso, A. La Magna, S. Saddow, G. Abbondanza, G. D'Arrigo, F. La Via. *ECS Trans.* **35**, 6, 99 (2011). DOI: 10.1149/1.3570851
- [7] G. Ferro. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **40**, 1, 56 (2015). DOI: 10.1080/10408436.2014.940440
- [8] S. Nishino, J.A. Powell, H.A. Will. *Appl. Phys. Lett.* **42**, 5, 460 (1983). DOI: 10.1063/1.93970
- [9] J. Pezoldt, Th. Kups, Th. Stauden, B. Schröter. *Mater. Sci. Eng. B* **165**, 28 (2009). DOI: 10.1016/j.mseb.2009.03.015
- [10] F. Iacopi, G. Walker, L. Wang, L. Malesys, Sh. Ma, B.V. Cunningham, A. Iacopi. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 011908 (2013). DOI: 10.1063/1.4774087
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Журн. неорганической химии* (2024). В печати.
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Е.В. Осипова. *Письма в ЖТФ* **48**, 20, 43 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.20.53696.19310 [S.A. Kukushkin, A. V. Osipov, E.V. Osipova. *Tech. Phys. Lett.* **48**, 10, 78 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.10.54806.19310].

- [13] S.A. Kukushkin, L.K. Markov, A.S. Pavlyuchenko, I.P. Smirnova, A.V. Osipov, A.S. Grashchenko, A.E. Nikolaev, A.V. Sakharov, A.F. Tsatsulnikov, G.V. Sviatets. *Coatings* **8**, 7, 1142 (2023). DOI: 10.3390/coatings13071142
- [14] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Е.В. Осипова, В.М. Стожаров. *ФТТ* **64**, 3, (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.03.52093.2322 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, E.V. Osipova, V.M. Stozharov. *Phys. Solid State* **64**, 3, 327 (2022)]. DOI: 10.21883/PSS.2022.03.53187.2322].
- [15] Ю.А. Еремеев, М.Г. Воробьев, А.С. Гращенко, А.В. Семенча, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. *ФТТ* **65**, 1, 71 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.01.53925.480 [I.A. Eremeev, M.G. Vorobev, A.S. Grashchenko, A.V. Semench, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin. *Phys. Solid State* **65**, 1, 68 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.01.54976.480)].
- [16] Л.К. Марков, С.А. Кукушкин, И.П. Смирнова, А.С. Павлюченко, А.С. Гращенко, А.В. Осипов, Г.В. Святец, А.Е. Николаев, А.В. Сахаров, В.В. Лундин, А.Ф. Цацульников. *Письма в ЖТФ* **47**, 18, 3 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.18.51462.18877
- [17] И.П. Калинин, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТП* **52**, 6, 656 (2018). DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45932.875 [I.P. Kalinkin, S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *Semiconductors* **52**, 802 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618060118].
- [18] A. Fissel. *Phys. Rep.* **379**, 147 (2003). DOI: 10.1016/S0370-1573(02)00632-4
- [19] В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко, Е.А. Чусовитин, К.Н. Галкин. *ФТТ* **52**, 2, 370 (2010).
- [20] А.Ю. Аристов. *УФН* **171**, 8, 801 (2001). DOI: 10.3367/UFNr.0171.200108a.0801
- [21] V. Cimalla, Th. Stauden, G. Ecke, F. Scharmann, G. Eichhorn, J. Pezoldt, S. Sloboshanin, J. A. Schaefer. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3542 (1998). DOI: 10.1063/1.122801
- [22] J. Schardt, J. Bernhardt, U. Starke, K. Heinz. *Phys. Rev. B* **62**, 10335 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevB.62.10335.
- [23] G.V. Benemanskaya, P.A. Dementev, S.A. Kukushkin, M.N. Lapushkin, A.V. Osipov, B. Senkovskiy, S.N. Timoshnev. *Mater. Phys. Mech.* **22**, 183 (2015).
- [24] R. Kaplan. *Surf. Sci.* **215**, 1–2, 111 (1989). DOI: 10.1016/0039-6028(89)90704-8
- [25] S.A. Kukushkin, A. V. Osipov. *Materials* **15**, 4653 (2022). DOI: 10.3390/ma15134653
- [26] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, I.P. Soshnikov. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **52**, 29 (2017).
- [27] М.Е. Компан, И.Г. Аксянов, И.В. Кулькова, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **51**, 12, 2326 (2009).
- [28] H.W. Shim, K.C. Kim, Y.H. Seo, K.S. Nahm, E.-K. Suh, H.J. Lee, Y.G. Hwang. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 13, 311757 (1997). DOI: 10.1063/1.118648

Редактор Ю.Э. Кутаев