

01,07,08

Эволюция структуры при превращении Si в SiC методом самосогласованного замещения атомов

© С.А. Кукушкин¹, М.Г. Воробьев¹, А.В. Осипов¹, А.С. Гращенко¹, Е.В. Убийвовк^{1,2}

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² 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 × 3), так и структура (2 × 1).

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

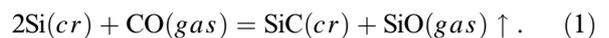
DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58385.120

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

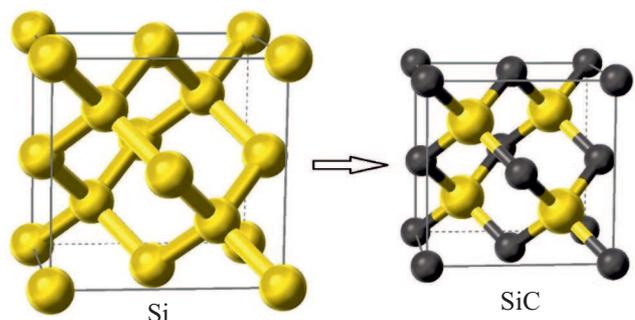


Рис. 1. Превращение структуры кремния в структуру карбида кремния с сохранением химических связей.

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 (SiH₄) [3]. Силан является источником дополнительного кремния, который компенсирует образовавшиеся ранее кремниевые вакансии. Добавление SiH₄ 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 SiH₄. Эти исследования показали, что вне зависимости от того, происходит процесс синтеза в чистом CO, или в смеси CO и SiH₄ 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).

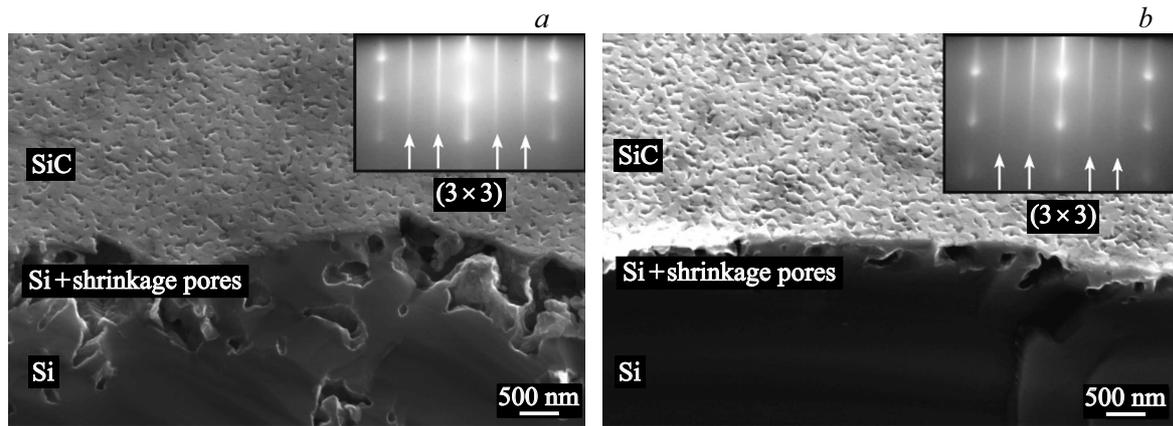


Рис. 2. Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 1 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте $\langle 110 \rangle$ и тип реконструкции (3×3) ; 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 SiH₄ с мощностью потоков $Q_{CO} = 12 \text{ ml/min}$ и $Q_{SiH_4} = 3 \text{ ml/min}$. Суммарное давление газовой смеси CO и SiH₄ 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 WVASETM (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

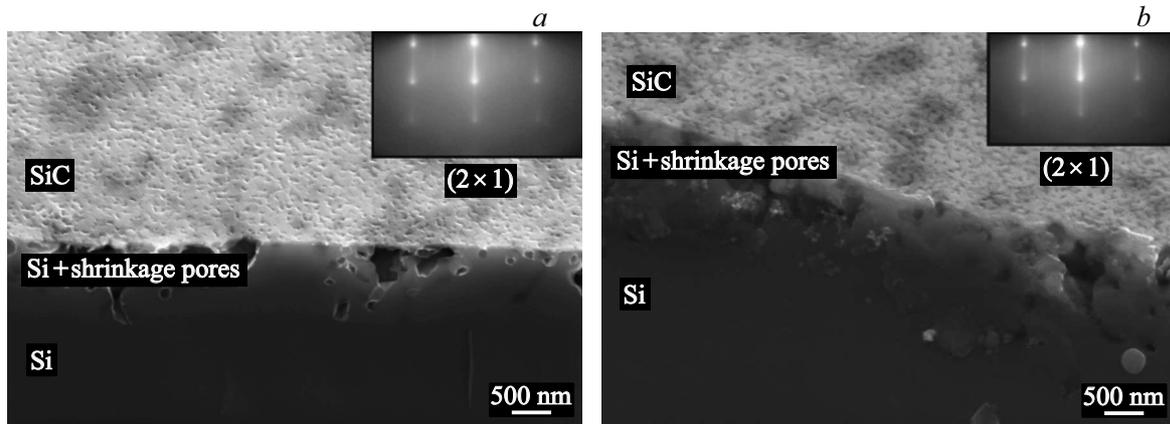


Рис. 3. Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 3 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте $\langle 110 \rangle$ и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

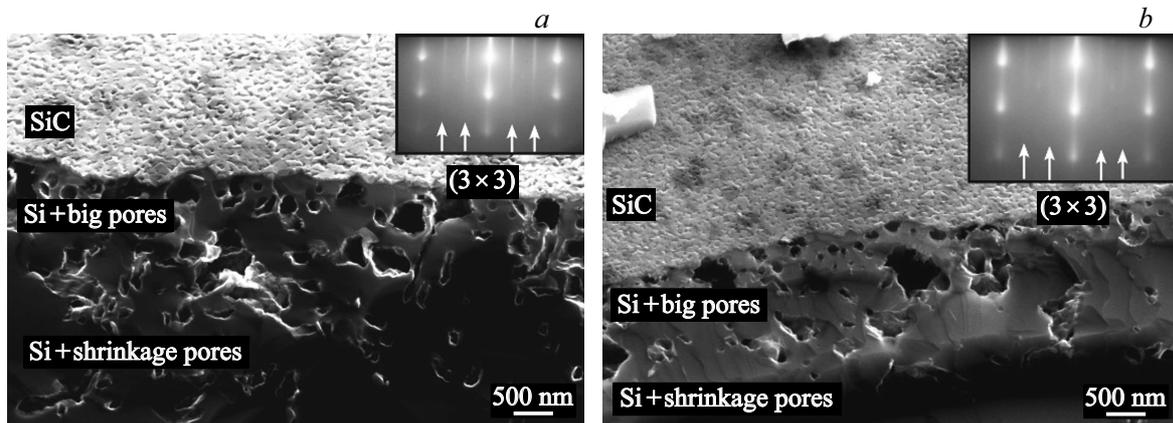


Рис. 4. Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 5 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте $\langle 110 \rangle$ и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

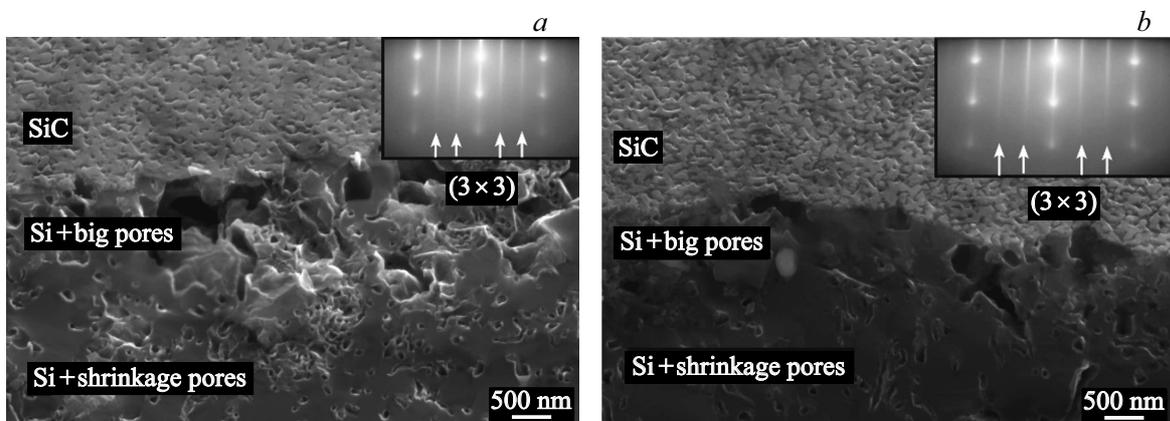


Рис. 5. Изображения торцевых сколов образцов SiC/Si(111), синтезированных в течение 40 min, сделанные при помощи РЭМ; *a* — подложка Si *p*-типа проводимости; *b* — подложка Si-*n*-типа проводимости; на вставках приведены электронограммы, снятые с поверхности образцов в азимуте $\langle 110 \rangle$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

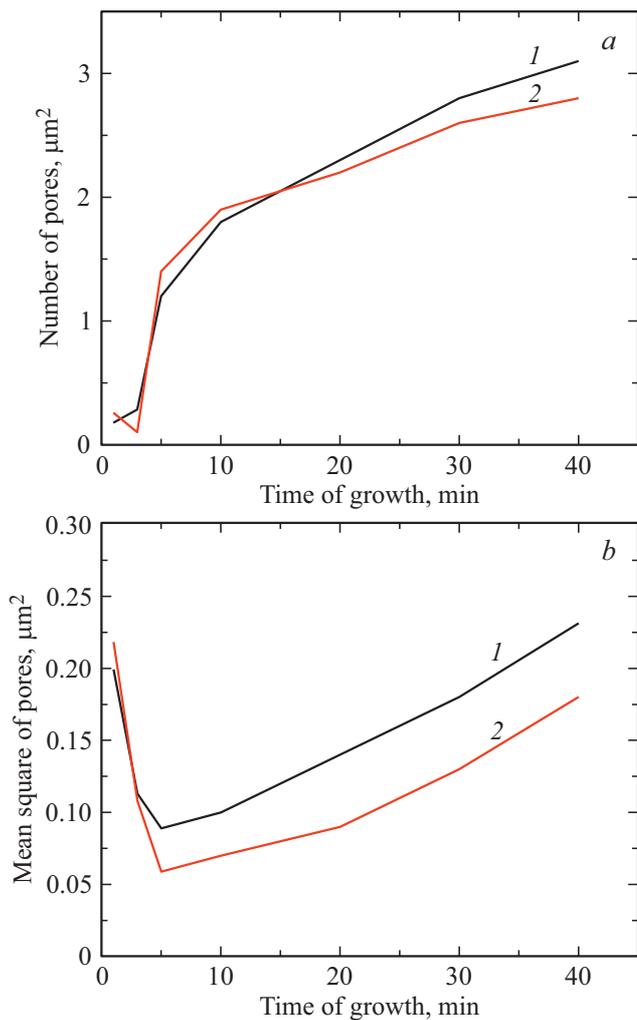


Рис. 6. *a* — зависимости средней плотности пор в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si. *b* — зависимости средней площади пустот в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si.

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	
	λ , nm	E , eV	λ , 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),

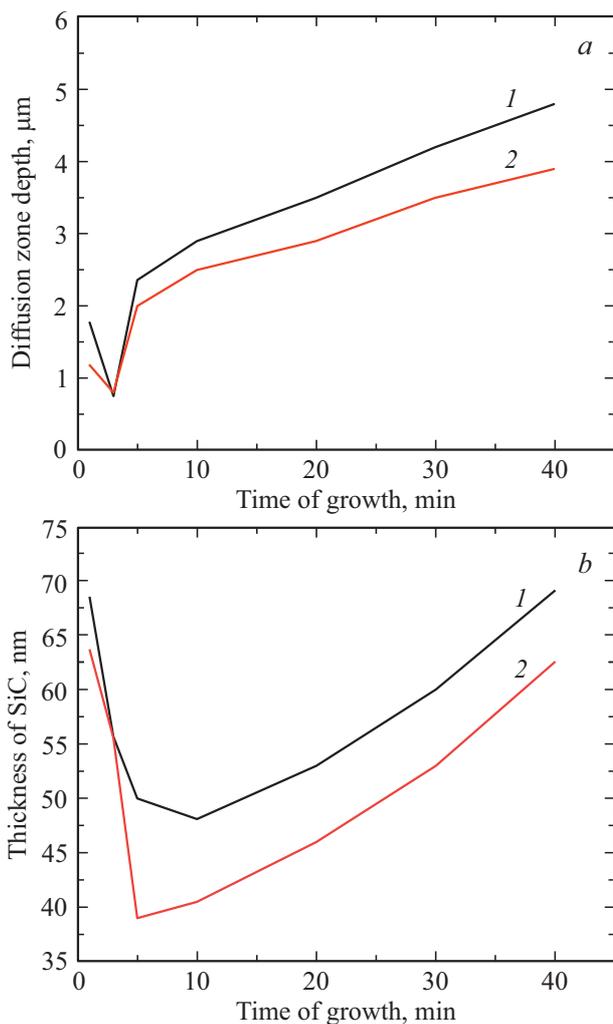


Рис. 7. *a* — зависимости глубины диффузионной зоны пленок SiC в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si. *b* — зависимости средних толщин пленок SiC в образцах SiC/Si(111) от времени синтеза; 1 — образцы SiC/*p*-Si; 2 — образцы SiC/*n*-Si.

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 (1×1) , (2×1) , (2×2) , (3×3) 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 (3×3) Si поверхности SiC, т.е. на поверхность выходят атомы Si. Тип ДБЭ изображения, приведенного на вставках к рис. 3, соответствует реконструкции поверхности типа (2×1) [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 (2×1) , 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 (2×2) . Подчеркнем также, что как показывают расчеты методом функционала плотности, реконструкция (2×1) 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°C , на поверхности Si(111) с реконструкцией (7×7) начали образовываться субмонослойные кластеры SiC с реконструкцией $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Затем, при температуре выше 640°C в процессе карбонизации реконструкция поверхности $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ начала преобразовываться в реконструкцию поверхности (1×1) 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 (1×1) 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) (7×7) и SiC(111) (3×3) было высказано предположение, что в 3C-SiC(111) реконструкция (3×3) 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 (3×3) 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 (2×1) 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 (3×3) 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 наностроек 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 протекания 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)

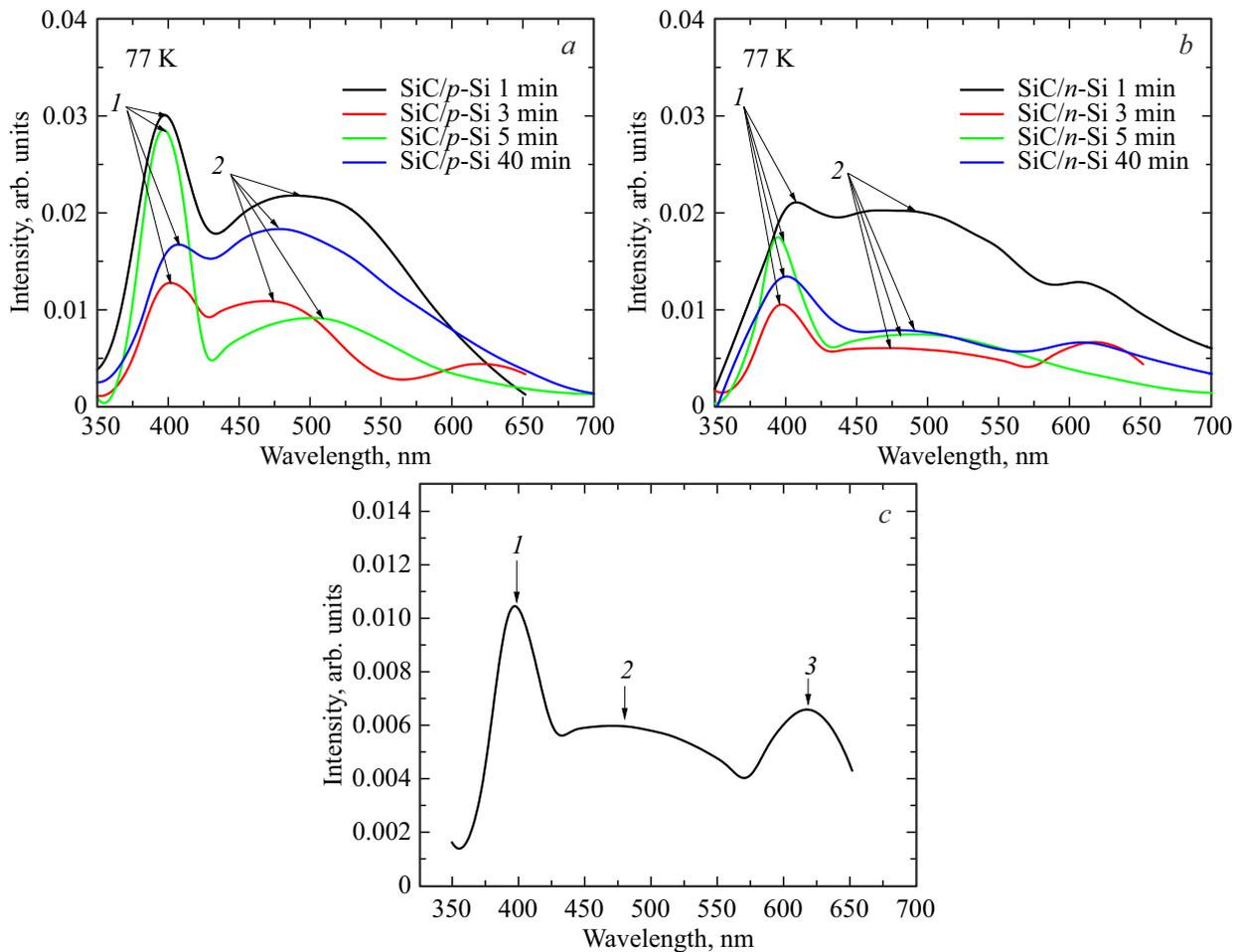


Рис. 8. Спектры фотолуминесценции от образцов SiC/Si(111), полученных при различных временах синтеза SiC на подложках Si(111) *n*- и *p*-типа проводимости; *a* — SiC на Si *p*-типа проводимости; *b* — SiC на Si *n*-типа проводимости; *c* — спектр фотолуминесценции с пиками равными: 396.91 (1), 479.54 (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 политипу. 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 политип, 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 (3×3) 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 (3×3) и с выходом на поверхность атомов кремния меняется на поверхность SiC со структурой (2×1) 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 (2×1) сменяется структурой (3×3) . 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