УДК 537.311:322
МРНТИ 29.19.22:47.09.48

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ КАРБИДА КРЕМНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ

К.Х. НУСУПОВ, Н.Б. БЕЙСЕНХАНОВ, Д.И. БАКРАНОВА, С. КЕЙНБАЙ

Казахстанско-Британский технический университет

Аннотация: *В работе в приповерхностной области пластины Si(100) методом замещения атомов синтезированы монокристаллические пленки карбида кремния, содержащие кристаллические фазы β-SiC и 2H-SiC. Синтез пленок осуществлен в специальной лабораторной электропечи при температуре 1250°C в течение 20 минут в потоке газа CO при давлении 0.8 Па. Методами высокочувствительной рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии показано присутствие нанокристаллов SiC с высокой степенью совершенства структуры. Эти нанокристаллы могут располагаться как на границе раздела «пленка SiC-подложка Si», так и внутри кремниевой подложки, покрывая внутреннюю поверхность пор. Показано, что около 80% Si-C-связей содержатся в составе кристаллической фазы карбида кремния, включая монокристаллический слой, нанокристаллы и их зародыши. Аморфная фаза карбида кремния (9,3%) в пленке представляет собой смесь сильно дефектных деформированных нанокристаллов. Максимумы компонент при 785,5 см$^{-1}$ и 788,0 см$^{-1}$ аморфной фазы смещены близко в сторону 795,9 см$^{-1}$, характерной для кристаллической фазы β-SiC (3C-SiC). Это обусловлено повышенной температурой синтеза (1250°C) пленки карбида кремния. Также часть Si-C-связей (10,4%) включены в состав SiC-кластеров и дилатационных диполей.*

Ключевые слова: *карбид кремния, структура, кристаллизация, синтез, метод замещения атомов*

STRUCTURAL PROPERTIES OF A SILICON CARBIDE FILM SYNTHESIZED BY THE ATOM SUBSTITUTION METHOD

Abstract: *In this work, the atomic substitution method was used to synthesize a single-crystal silicon carbide film containing crystalline β-SiC and 2H-SiC phases in the surface region of a Si (100) wafer. The films were synthesized in a special laboratory electric furnace at a temperature of 1250°C for 20 minutes in a flowing CO gas at a pressure of 0.8 Pa. Using the methods of high-sensitivity X-ray diffraction and infrared spectroscopy, the presence of SiC nanocrystals with a high degree of structural perfection has been shown. These nanocrystals can be located both at the interface "SiC film - Si substrate" and inside the silicon substrate, covering the inner pore surface. It was shown that about 80% of Si – C bonds are contained in the crystalline phase of silicon carbide, including the single crystal layer, nanocrystals, and their nuclei. The amorphous phase of silicon carbide (9.3%) in the film is a mixture of highly defective deformed nanocrystals. The maxima of the components at 785.5 cm^{-1} and 788.0 cm^{-1} of the amorphous phase are shifted close to 795.9 cm^{-1}, which is characteristic of the crystalline β-SiC (3C-SiC) phase. This is due to the increased synthesis temperature (1250°C) of silicon carbide film. Also, part of the Si–C bonds (10.4%) are included in the composition of SiC clusters and dilatation dipoles.*

Keywords: *silicon carbide, structure, crystallization, synthesis, magnetron sputtering, atom substitution method*

АТОМДЫ АЛМАСТЫРУ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ СИНТЕЗДЕЛГЕН, КРЕМНИЙ КАРБИДІ ҚАБЫРШАҒЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Аңдатпа: *Бұл жұмыста, құрамында кристалды β-SiC және 2H-SiC фазалары бар монокристалды кремний карбидті қабыршақтар атомды алмастыру әдісі арқылы Si (100) плитасының беткі ай-*

мағында синтезделді. Қабыршақтар арнайы зертханалық электр пешінде 20 минут бойы 0,8 Па қысымда CO газының ағысында 20 минут ішінде синтезделді. Қабыршақтар арнайы зертханалық электр пешінде 0,8 Па қысымда CO газының ағысында 1250°C температурасында 20 минут ішінде синтезделді. Жоғары сезімталды рентгендік дифракция және инфрақызыл спектроскопия әдістерін қолдана отырып, құрылымдық жетілдірудің жоғары дәрежесі бар SiC нанокристалдарының болуы көрсетілген. Бұл нанокристалдар "SiC пленка - Si субстрат" интерфейсінде де, кеуектердің ішкі беттерін жабу үшін кремний субстратының ішінде де орналасуы мүмкін. Si-C байланыстарының шамамен 80% кремний карбиді кристалды фазасында, оның ішінде монокристалды қабатында, нанокристалдарда және олардың ядроларында екендігі көрсетілген. Қабыршақтағы кремний карбидінің аморфты фазасы (9,3%) - бұл өте ақаулы деформацияланған нанокристалдардың қоспасы. Аморфты фазаның 785,5 см$^{-1}$ және 788,0 см$^{-1}$ толқын сандарындағы компоненттерінің максимумдары кристалдық β-SiC (3C-SiC) фазасына тән 795,9 см$^{-1}$ деңгейіне жақын жылжытылды. Бұл кремний карбиді қабыршағының синтез температурасының жоғарылауына (1250°C) байланысты. Сондай-ақ Si-C байланыстарының бір бөлігі (10,4%) SiC кластерлері мен дилатация дипольдерінің құрамына кіреді.

Түйінді сөздер: *кремний карбиді, құрылым, кристалдану, синтездеу, атомды алмастыру әдісі*

Актуальность

В последние годы резко вырос интерес к тугоплавким широкозонным полупроводникам, таким как SiC, GaN, AlN, BN, ZnO. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с отличными термохимическими характеристиками обуславливают значительные перспективы использования этих материалов для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения [1-4]. Для выращивания монокристаллических слоев вышеуказанных материалов необходимо иметь подложки, у которых параметры решеток отличались бы менее, чем на 4%. Параметры решеток традиционно используемой кремниевой подложки и данных материалов отличаются более чем на 19%. Например, между карбидом кремния и кремнием разница в параметрах решеток достигает 19% [5]. Поэтому выращивание эпитаксиальных слоев SiC на подложке Si является нетривиальной задачей [6]. Например, методом ионной имплантации удается получить аморфные пленки SiC с последующей их кристаллизацией в процессе отжига (900-1300°C) [7].

Были достигнуты успехи по синтезу тонких эпитаксиальных пленок SiC на Si методом замещения атомов [8,9]. В основе этого метода лежит идея замещения части атомов кремния на атомы углерода внутри кремниевой подложки. Для реализации данного подхода в межузельную позицию решетки кремния предварительно внедряют атом углерода, а соседний с ней атом кремния удаляют, создавая кремниевую вакансию. Образуется ансамбль дилатационных диполей – устойчивых комплексов, состоящих из центров дилатации – атома углерода в межузельной позиции и кремниевой вакансии: $(C–V_{Si})$. В кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации упруго взаимодействуют друг с другом. Синтез упругих диполей осуществляется при помощи химической реакции (1) [8]:

$$2Si_{solid} + CO_v = SiC_{solid} + SiO_v . \qquad (1)$$

Если атомы углерода из межузельных позиций сместятся в положения, занимаемые вакансиями, то в приповерхностном слое кремния образуется карбид кремния [8,9].

В данной работе методом рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии исследуется структура нанослоев SiC, синтезированных методом замещения атомов на поверхности монокристаллического кремния ориентации (100).

Экспериментальная часть

Для синтеза эпитаксиальных пленок SiC использованы полированные пластины монокристаллического кремния ориентации (100), размерами 7×7×0.3 мм и удельным сопротивлением 4-5 Ом·см [7,10]. Синтез пленок SiC

проводился в специальной электропечи [11] при температуре 1250°С в течение 20 минут в потоке газа СО при давлении 0.8 Па.

Состав и структура пленок исследовались с использованием ИК-спектрометра Nicolet iS-50 (ThermoScientific, USA). Программное обеспечение к Nicolet iS-50 позволяет использовать программы по разложению спектров на компоненты и определять их положение, амплитуду и площадь.

Фазовый состав и структура пленок исследовались методом высокочувствительной рентгеновской дифракции с использованием узкоколлимированного (0.05×1.5 mm^2) монохроматического (CuK_α) пучка рентгеновских лучей [7,10]. Интенсивность рентгеновских отражений вдоль дебаеграммы измерялась на микроденситометре MD-100 через каждые 0.05°.

Результаты и обсуждение

Исследования методом ИК-спектроскопии

Для определения структурного совершенства пленок были сняты ИК-спектры поглощения пленок SiC и выполнено их разложение на компоненты. Разложение спектров на составляющие дало возможность определить положение компонент в спектре и вычислить их площадь. Это, в свою очередь, позволило определить фазовый состав пленок. Полученные данные в ходе исследования ИК-спектров пленок приведены на рисунке 1.

В ИК-спектре образца наблюдается ряд четко видимых узких пиков при 788,0 $см^{-1}$, 794,1 $см^{-1}$, 800,5 $см^{-1}$, 803,4 $см^{-1}$, 807,3 $см^{-1}$, 811,3 $см^{-1}$, 814,6 $см^{-1}$, 819,0 $см^{-1}$, 825,9 $см^{-1}$, 834,5 $см^{-1}$, 838,0 $см^{-1}$, 841,8 $см^{-1}$, отнесенные к кристаллической фазе карбида кремния. Согласно данным, приведенным в [12], теоретические величины пиков инфракрасного поглощения для кубической, гексагональной и ромбической модификаций следующие: 795,9 $см^{-1}$ для β-SiC (3C-SiC),799,5 $см^{-1}$ для 2H-SiC, 797,6 $см^{-1}$ для 4H-SiC, 797,0 $см^{-1}$ для 6H-SiC, 797,5 $см^{-1}$ для 15R-SiC. Учитывая, что экспериментальные значения могут незначительно отличаться от расчетных значений [12], можно утверждать, что в образце в качестве кристаллической фазы карбида кремния присутствует монокристаллический кубический политип 3C-SiC, которому приблизительно соответствует наблюдаемый интенсивный пик при 794,1 $см^{-1}$. Судя по наличию пика при 800,5 $см^{-1}$, можно говорить о присутствии редкой гексагональной фазы 2H-SiC, наличие которого было установлено ранее [9.13]. Отметим, что пики 3C-SiC и 2H-SiC являются достаточно узкими (рис. 1) и это свидетельствует о кристаллическом совершенстве слоев различных политипов SiC [10,12]. В эти монокристаллические фазы по предварительным оценкам включены 11,4% Si-C-связей пленки (см. таблицу).

Компоненты в спектре с максимумами при 785,5 $см^{-1}$ и 788,0 $см^{-1}$ были отнесены к Si-C-связям в сильно дефектных деформированных нанокристаллах (таблица). В их состав включены оценочно 9,3% количества SiC-связей. Действительно, при исследовании аморфных ионно-синтезированных слоев карбида кремния [7,10,14-16], положение максимума SiC-пика находилось в пределах 700-760 $см^{-1}$. После отжига (900°С) пик смещается до ~795-800 $см^{-1}$, увеличивает свою амплитуду и сужается, указывая на доминирование Si–C-связей тетраэдрической ориентации поликристаллической фазы SiC. Наблюдаются включения мелкокристаллической, крупнокристаллической и аморфной фазы SiC после отжига [16]. В пленках, синтезированных методом замещения атомов, максимумы компонент 785,5 $см^{-1}$ и 788,0 $см^{-1}$ аморфной фазы смещены близко в сторону 795,9 $см^{-1}$, характерной для кристаллической фазы β-SiC (3C-SiC). Это обусловлено повышенной температурой синтеза (1250°С) пленки карбида кремния.

В ИК-спектре наблюдается ряд узких пиков с волновыми числами 803,4 $см^{-1}$, 807,3 $см^{-1}$, 811,3 $см^{-1}$, 814,6 $см^{-1}$, 819,0 $см^{-1}$, 825,9 $см^{-1}$, 834,5 $см^{-1}$, 838,0 $см^{-1}$, 841,8 $см^{-1}$, которые могли появиться вследствие поглощения мелкими нанокристаллами, и первые пять из которых уже наблюдались ранее в [9,13]. Действительно, H. Mutschke et.al [12], анализируя работы по изучению эмиссии малых частиц SiC ди-

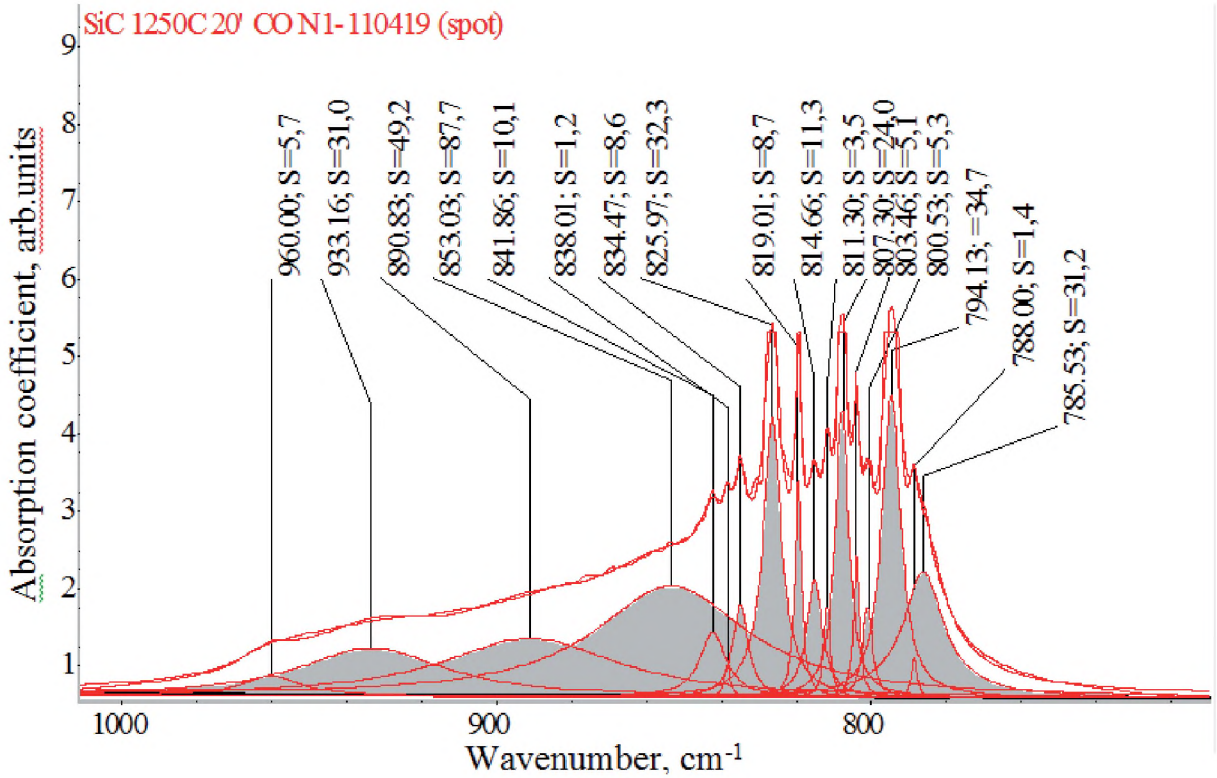


Рис. 1 – Математическое разложение ИК-спектра поглощения пленки SiC, синтезированной в атмосфере газа CO при температуре 1250°C и давлении 0,8 Па в течение 20 минут методом замещения атомов (S - площадь компоненты)

аметром 0,3-3 μm в космических объектах, отмечают, что широкий пик в области 11,3 μm (~885 см$^{-1}$) был интерпретирован различными авторами как эмиссия малых частиц SiC между частотами поперечных (~795 см$^{-1}$) и продольных (~960 см$^{-1}$) оптических фононов. В связи с этим, острые пики в интервале 803-842 см$^{-1}$ могут указывать на присутствие групп мелких нанокристаллов SiC, отличающихся размерами. Как следует из таблицы, доля Si-C-связей, включенных в эти нанокристаллы, составляют величину около 29,9% от их общего количества в пленке.

Помимо этого, присутствует также широкие гауссовы пики с максимумами при волновых числах 853,0 см$^{-1}$ и 890,8 см$^{-1}$ (39%), которые можно отнести к Si-C-связям на поверхности зародышей очень мелких нанокристаллов SiC широкого спектра размеров с доминированием нанокристаллов, поглощающих при 853,0 см$^{-1}$ [7,10,12]. Нанокристаллы карбида кремния и их зародыши могут располагаться как на границе раздела «пленка SiC – подложка Si», так и внутри кремниевой подложки, покрывая внутреннюю поверхность пор [9,13]. В целом, в кристаллическую фазу карбида кремния, включая зародыши мелких нанокристаллов, объединены оценочно атомы углерода и кремния, образующие 80,3% Si-C-связей пленки карбида кремния.

Пик с максимумом в области 933,1 см$^{-1}$ (8,8%) может быть отнесен к укороченным Si-C-связям в карбидо-кремниевых кластерах. Пик с максимумом в области 960,0 см$^{-1}$ (1,6%), наблюдавшийся ранее в [9,13,17], соответствует особой механической связи энергии колебаний упругого дилатационного диполя (C–V_{Si}).

Количественные оценки Si-C-связей, включенных в состав монокристаллических слоев, дилатационных диполей, кластеров, нанокристаллов и их зародышей требуют последовательного анализа и дальнейшего развития этого метода.

Таблица – Площади S компонент SiC-пика при волновых числах w для ИК-спектров, подвергнутых разложению, от пленок SiC на c-Si, полученных методом замещения атомов

T, °C	Параметр	Расположение максимума компоненты SiC-пика											
		SiC-аморфный (~700-794 см$^{-1}$)		SiC-кристаллы (795-800 см$^{-1}$), нанокристаллы и их зародыши (~800-900 см$^{-1}$)								SiC-кластеры и дилатационные диполи (900-965 см$^{-1}$)		ΣS
1250°C, 20 мин	w,см$^{-1}$ S, o.e. S, %	785,5 31,2 8,9	788,0 1,4 0,4	794,1 34,7 9,9	800,5 5,3 1,5	803,4 5,1 1,5	807,3 24,0 6,8	811,3 3,5 1,0	814,6 11,3 3,2					
	w,см$^{-1}$ S, o.e. S, %			819,0 8,7 2,5	825,9 32,3 9,2	834,4 8,6 2,5	838,0 1,2 0,3	841,9 10,1 2,9		853,0 87,7 25,0	890,8 49,2 14,0	933,1 31,0 8,8	960,0 5,7 1,6	351,0 100%
	ΣS	32,6=9,3%		281,7 = 80,3%								36,7=10,4%		100%

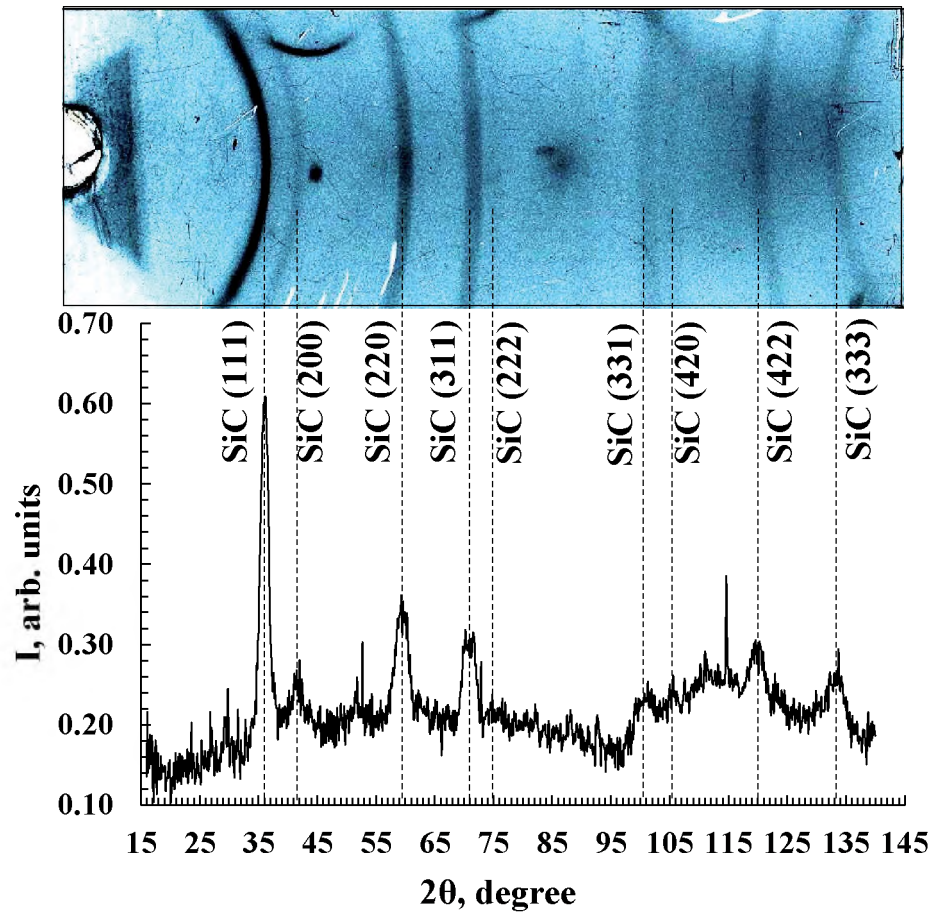


Рис. 2 – Дебаеграмма и интенсивность рентгеновских отражений I(2θ) тонкой пленки карбида кремния, синтезированной при температуре 1250°C и давлении 0,8 Па в течение 20 минут методом замещения атомов

Исследования методом чувствительной рентгеновской дифракции

Рисунок 2 показывает, что рентгеновская дебаеграмма пленки SiC содержит девять из десяти известных линий β-SiC. Это указывает на формирование систем плоскостей отражения и высокую степень совершенства структуры нанокристаллов β-SiC. Нанокристаллы

карбида кремния могут располагаться как на границе раздела «пленка SiC-подложка Si», как показано в [8,9], так и внутри кремниевой подложки, покрывая внутреннюю поверхность пор.

Рентгеновские линии имеют однородную интенсивность за исключением линии (220), в центральной части которой наблюдается рефлекс повышенной интенсивности. Это указывает на наличие крупного кристалла, система плоскостей (220) которого находится в положении отражения в соотвествии с уравнением Вульфа-Брегга. Большие размеры рефлекса указывают на наличие монокристаллического слоя β-SiC.

Выводы

Методом замещения атомов в специальной электропечи при температуре 1250°C в течение 20 минут в потоке газа CO при давлении 0.8 Па в приповерхностной области пластины Si(100) синтезирована монокристаллическая пленка карбида кремния, содержащая фазы β-SiC и 2H-SiC. Показано присутствие нанокристаллов SiC высокой степени совершенства структуры, которые могут располагаться как на границе раздела «пленка SiC-подложка Si», так и внутри кремниевой подложки, покрывая внутреннюю поверхность пор.

Показано, что около 80% Si-C-связей содержатся в составе кристаллической фазы карбида кремния, включая монокристаллический слой (11,4%), нанокристаллы (29,9%) и их зародыши (39%). Аморфная фаза карбида кремния (9,3%) представляет собой смесь сильно дефектных деформированных нанокристаллов. Также часть Si-C-связей (10,4%) включена в состав SiC-кластеров и дилатационных диполей.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Tschumak, K. Tonisch, J. Pezoldt, D.J. Comparative Study of 3C-GaN Grown on Semi-insulating 3C-SiC/Si (100) Substrates // As. Mater. Sci. Forum. – 2009. – 615–617. – P.943–946.
2. K.C. Kim, C.II. Park, J.II.Roh, K.S. Nahm, Y.H. Seo. Formation mechanism of interfacial voids in the growth of SiC films on Si substrates // J. Vac. Sci. Technol. A. – 2001. – 19 (5) . – P.2636–2641.
3. Y.H. Zhu, J.C. Zhang, Z.T. Chen, T. Egawa. Demonstration on GaN-based light-emitting diodes grown on 3C-SiC/Si (111) // J. Appl. Phys. – 2009. – 106. – P.124506-1–124506-4.
4. F. Iacopi, G. Walker, Li Wang, L. Malesys, Shujun Ma, B.V. Cunning, A. Iacopi. Orientation-dependent stress relaxation in hetero-epitaxial 3C-SiC films //Appl. Phys. Lett. – 2013. – 102. – P.011 908-1–011 908-4.
5. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, and N. A. Feoktistov. Synthesis of Epitaxial Silicon Carbide Films through the Substitution of Atoms in the Silicon Crystal Lattice: A Review // Physics of the Solid State. – 2014. – Vol. 56 (8). – P.1507–1535.
6. Calcagno L., Musumeci P., Roccaforte F., Bongiorno C., Foti G. Crystallization mechanism of amorphous silicon carbide. // Appl. Surf. Sci. – 184. – 2001. – P. 123–127.
7. Nussupov K.Kh., Beisenkhanov N.B., Zharikov S.K., Beisembetov I.K., Kenzhaliev B.K., Akhmetov T.K., Seitov B.Zh. Structure and Composition of Silicon Carbide Films Synthesized by Ion Implantation. // Phys. Solid State. – 56(11). – 2014. – P. 2307–2321.
8. Kukushkin S.A., Osipov A.V., Feoktistov N.A. Synthesis of epitaxial silicon carbide films through the substitution of atoms in the silicon crystal lattice: a review. // Phys. Solid State. – 56 (8). – 2014. – P. 1507–1535.
9. Kukushkin S.A., Nussupov K.Kh., Osipov A.V., Beisenkhanov N.B., Bakranova D.I. Structural properties and parameters of epitaxial silicon carbide films, grown by atomic substitution on the high-resistance (111) oriented silicon. // Superlattices and Microstructures. – 111. – 2017. – P. 899-911.

10. Nussupov K.Kh.,Beisenkhanov N.B. The Formation of Silicon Carbide in the SiCx Layers (x = 0.03–1.4) Formed by Multiple Implantation of C Ions in Si. In book: Silicon carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. – 2011. – Ed. Moumita Mukherjee. – InTech. – Chapter 4. – P. 69 – 114.
11. Нусупов К.Х., Бейсенханов Н.Б., Бакранова Д.И., Кейінбай С., Турахун А.А., Султан А.А. Разработка и изготовление вакуумной электропечи для термообработки и синтеза наноструктур и материалов. // Вестник КБТУ. – 3(46). – 2018. – С. 134–144.
12. Mutschke H., Andersen A.C., Clément D., Henning T. Peiter. Infrared properties of SiC particles // Astron. Astrophys. – 1999. – V. 345. –P. 187–202.
13. S.A. Kukushkin, K.Kh. Nusupov, A.V. Osipov, N.B. Beisenkhanov and D.I. Bakranova. X-Ray Reflectometry and Simulation of the Parameters of SiC Epitaxial Films on Si(111), Grown by the Atomic Substitution Method. Physics of the Solid State. 2017. 59(5). 1014–1026.
14. Borders J.A., Picraux S.T., Beezhold W. Formation of SiC in silicon by ion implantation. Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. 11. P. 509–511.
15. Баранова Е.К., Демаков К.Д., Старинин К.В., Стрельцов Л.Н., Хайбуллин И.Б. Исследование монокристаллических пленок SiC, полученных при бомбардировке ионами C+ монокристаллов Si. // Доклады АН СССР. – 1971. – 200. – С. 869-870.
16. Chen D., Cheung W.Y., Wong S.P. Ion beam induced crystallization effect and groth kinetics of buried SiC layers formed by carbon implantation into silicon. // Nuclear Instruments and Methods in Phys.Res. B. 148. – 1999. – P. 589–593.
17. S.A. Grudinkin, V.G. Golubev , A.V. Osipov, N.A. Feoktistov and S.A. Kukushkin. Infrared Spectroscopy of Silicon Carbide Layers Synthesized by the Substitution of Atoms on the Surface of Single-Crystal Silicon // Physics of the Solid State.2015. 57 (12), pp. 2543–2549.