

## СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОСТРУКТУР SiC/Si, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ БЫСТРОЙ ВАКУУМНО-ТЕРМИЧЕСКОЙ КАРБИДИЗАЦИИ КРЕМНИЯ

М. В. Лобанок\*, А. И. Мухаммад, П. И. Гайдук

УДК 535.375.5;535.312;548.75

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-2-204-209>

Белорусский государственный университет,  
Минск, Беларусь; e-mail: mishalobanok@gmail.com

(Поступила 28 января 2022)

Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что быстрая вакуумно-термическая карбидизация кремния при 1100 °С приводит к формированию слоев кубического карбида кремния (SiC). Полоса ИК-спектра пропускания при 798 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентному колебанию Si-C, и максимум спектра комбинационного рассеяния 793 см<sup>-1</sup>, соотносимый с поперечной оптической фононной модой SiC, подтверждают формирование слоя кубического политипа SiC. Методом ИК-спектроскопии обнаружена полоса поглощения Si-O-Si 1100 см<sup>-1</sup>. Определена зависимость коэффициента пропускания от волнового числа.

**Ключевые слова:** карбид кремния, гетероструктура SiC/Si, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света, коэффициент пропускания.

TEM investigation revealed that the rapid vacuum-thermal carbidization of silicon at 1100 °C leads to the formation of cubic silicon carbide (SiC) layers. The band of the IR transmission spectrum at 798 cm<sup>-1</sup> corresponding to the stretching vibration of Si-C and the maximum of Raman spectrum at 793 cm<sup>-1</sup> relating to transverse optical phonon mode of SiC confirm the formation of a layer of the cubic SiC politype. The absorption band of Si-O-Si (1100 cm<sup>-1</sup>) was found using the IR-spectroscopy. The dependence of the transmission coefficient on the wavenumber was determined.

**Keywords:** silicon carbide, SiC/Si heterostructure, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission coefficient.

**Введение.** Эпитаксиальные гетероструктуры SiC/Si представляют интерес для микро- и оптоэлектроники благодаря возможности интеграции SiC в кремниевую технологию [1]. В частности, гетероструктуры SiC/Si можно использовать в разработке фотодетекторов [2, 3], солнечных элементов [4] и в качестве буферов для роста активных структур на основе GaN [5—7]. Интерес к слоям SiC вызван также возможностью возбуждения в них поверхностных фононных поляритонов в среднем ИК-диапазоне [8]. Вследствие этого гетероструктуры SiC/Si могут быть использованы для создания нанорезонаторов для приборов ИК-оптоэлектроники [8]. Однако слои SiC, выращенные непосредственно на Si, имеют большое количество структурных дефектов, связанных с несоответствием параметров кристаллических решеток SiC и Si, а также различием коэффициентов термического расширения [1]. Для улучшения структурного качества SiC используют буферные слои, которые принимают на себя нагрузку по релаксации механических напряжений, связанных с несоответствием параметров решетки и различием коэффициентов теплового расширения.

В соответствии с одним из механизмов [7] релаксация напряжений при карбидизации может проходить по пути формирования дилатационных диполей при взаимодействии вакансионно-междо-

---

## STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SiC/Si HETEROSTRUCTURES OBTAINED USING RAPID VACCUM-THERMAL CARBIDIZATION OF SILICON

M. V. Lobanok\*, A. I. Mukhammad, P. I. Gaiduk (Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: mishalobanok@gmail.com)

узельных пар. В работе [9] формирование таких вакансионно-междоузельных диполей зарегистрировано методами электронной микроскопии в упруго деформированных слоях Si/SiGe/Si. В случае карбидизации кремния неравновесные концентрации вакансий и междоузельных атомов образуются при внедрении атомов углерода в междоузельные позиции кремниевой решетки. Междоузельные атомы и вакансии являются центрами дилатации и за счет их притяжения друг к другу образуют устойчивые кластеры (дилатационные диполи). Предполагается, что образование таких диполей обеспечивает эффективную релаксацию упругих напряжений [7, 9].

В настоящей работе исследованы структурные и оптические характеристики гетероструктур SiC/Si, содержащей дилатационные дефекты.

**Эксперимент.** Для формирования гетероструктур SiC в качестве подложек использовались образцы (100) Si-пластины марки КДБ-12/24. Перед процессом карбидизации образцы очищались в 5 %-ном водном растворе плавиковой кислоты ( $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ ) с последующей промывкой в деионизированной воде. Тонкие эпитаксиальные слои SiC формировались методом быстрой вакуумно-термической карбидизации кремния на модернизированной установке Jipelec JetFirst-100. Реакционная камера позволяла проводить быструю термообработку пластин кремния диаметром  $<100$  мм излучением ксеноновых ламп в высоковакуумных условиях. Контроль нагрева пластин кремния проводился с помощью пирометра и термопар при следующих условиях: скорость нагрева  $15$  °C/c, температура карбидизации  $1100$  °C, длительность карбидизации  $30$  с, давление в реакционной камере  $P \sim 1 \cdot 10^{-2}$  Па.

Структурно-фазовые состояния сформированных слоев SiC исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной дифракции (ПЭД) с помощью микроскопа Hitachi H-800 (Япония) при ускоряющем напряжении  $150$  кэВ. Образцы препарировались в виде планарных приповерхностных сечений методом химико-динамического травления со стороны Si-подложки в смеси концентрированных кислот  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:5$ . Спектры пропускания и поглощения измерялись с помощью ИК-Фурье-спектрометра PerkinElmer Spectrum 3 Optica в ИК-диапазоне при нормальном падении излучения на образец и регистрировались в диапазоне частот  $400\text{—}7000$   $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda \sim 2.5\text{—}25$  мкм) с диафрагмой  $3$  мм, накоплением  $1$  мин и спектральным разрешением  $4$   $\text{см}^{-1}$ . Спектры отражения измерялись на спектрометре Perkin Elmer Lambda 1050 WB в диапазоне  $\lambda \sim 190\text{—}1500$  нм с разрешением  $1$  нм. Спектры КР измерялись с помощью микроКР-спектрометра LOTIS-III Nanofinder High End при  $\lambda_{\text{возб}} = 532$  нм, мощности  $2$  мВт и времени накопления  $30$  с. Излучение лазера фокусировалось на образце в пятно диаметром  $<1$  мкм. Измерение спектров проводилось при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния света при падении излучения нормально к поверхности образца. Для улучшения качества пиков SiC на КР-спектрах проводили химико-динамическое удаление кремниевой подложки с обратной стороны образцов.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1 приведены типичные дифракционная картина и ПЭМ-микрофотография гетероструктуры SiC/Si, сформированной путем вакуумной быстрой термообработки при температуре  $1100$  °C. На дифракционной картине присутствуют рефлексы  $\{220\}$ , обусловленные дифракцией электронов на кремниевой подложке ( $a = 0.543$  нм) и кубического политапа 3C-SiC ( $a = 0.435$  нм) — рефлексы  $\{111\}$ ,  $\{220\}$ ,  $\{311\}$ . Данные точечные рефлексы свидетельствуют о наличии монокристаллической фазы в сформированном слое SiC, а упорядоченное расположение рефлек-

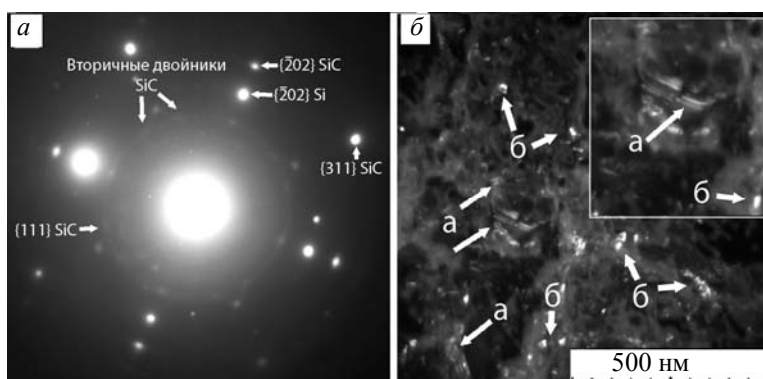


Рис. 1. ПЭД-микрофотография (а) и ПЭМ-изображение в темном поле (б) гетероструктуры SiC, сформированной при температуре карбидизации  $1100$  °C в течение  $30$  с

сов кремниевой подложки  $\{220\}$  и слоя SiC  $\{220\}$  указывает на то, что формирование слоя SiC происходит эпитаксиально Si-подложке. Присутствие концентрических колец на дифракционной картине свидетельствует также о наличии некоторого количества поликристаллических включений SiC. Кроме разрешенных рефлексов SiC присутствуют также экстра-рефлексы, обозначенные как вторичные двойники SiC, характерные для двойникового по всем возможным плоскостям  $\{111\}$ . Темнопольное изображение получено на дифракционном кольце 3C-SiC  $\{111\}$ . На нем можно выделить области (показаны на рис. 1, б стрелками “а”) со светлым полосчатым контрастом, которые на основе анализа дифракционного контраста могут быть интерпретированы как двойниковые ламели SiC, распространяющиеся вдоль наклоненных к поверхности (111)-плоскостей. В свою очередь яркие светлые пятна (рис. 1, б, стрелки “б”) являются поликристаллическими включениями  $\{111\}$  SiC.

Установлена хорошая корреляция результатов ПЭМ с данными, полученными при измерении спектров КР. В частности, методом КР подтверждено, что вакуумная карбидизация кремния при температуре 1100 °С в течение 30 с приводит к формированию кубического политапа SiC (3C-SiC). В спектре КР сформированной гетероструктуры SiC/Si (рис. 2), полученном в области оптических колебаний, можно выделить максимумы поперечной оптической (ТО) 793  $\text{см}^{-1}$  фоновой моды SiC и продольных акустических колебаний (ЛА) вблизи 180  $\text{см}^{-1}$ . Максимум продольных акустических колебаний SiC проявляется только при гексагональной ориентации кристалла SiC [10]. Вероятно, появление подобного максимума обусловлено наличием дефектов в сформированном слое SiC [10]. В соответствии с исследованием релаксации деформации в гетероструктуре SiC/Si [11] уширение полосы оптических фононов в области 793  $\text{см}^{-1}$  связано с дефектами деформации в SiC/Si. Спектр КР содержит максимумы, принадлежащие кремниевой подложке: области 480—520 и 940—1000  $\text{см}^{-1}$ , последняя из которых является КР-полосой второго порядка в кремнии. Сдвиг в сторону низких частот фоновой моды Si (LO) в области КР-спектра 480—520  $\text{см}^{-1}$  обусловлен уменьшением толщины кремниевой подложки [11].

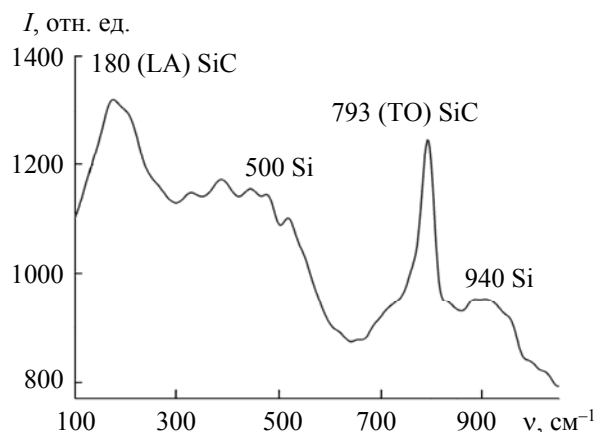


Рис. 2. Спектр КР гетероструктуры SiC/Si в области оптических колебаний

На рис. 3 показаны ИК-спектры пропускания сформированной структуры SiC/Si и Si-пластины ориентации (100), а также зависимость коэффициента пропускания от волнового числа гетероструктуры SiC/Si. В диапазоне 7000—4000  $\text{см}^{-1}$  специфических особенностей пропускания структуры SiC/Si не наблюдается. Формирование SiC подтверждается присутствием в спектрах поперечной оптической (ТО) 799  $\text{см}^{-1}$  и продольной оптической (ЛО) фоновых мод SiC [12]. Отсутствие дополнительных фоновых мод SiC, а также узкая полуширина поглощения (ТО) фоновой моды свидетельствуют о высокой степени кристалличности слоя SiC и близости его состава к стехиометрическому. Полоса ~610  $\text{см}^{-1}$  проявляется из-за колебаний связей Si-Si в подложке и соответствует фоновым модам Si-Si (ТО+ТА) поперечного оптического и акустического фононов с одинаковыми волновыми векторами, но принадлежащих разным линиям колебательного спектра [10].

На рис. 4 представлен типичный спектр отражения сформированной гетероструктуры SiC/Si. Резкое падение отражения на  $\lambda = 320$  и 890 нм объясняется переключением детектора в спектрофотометре. Узкий максимум отражения в диапазоне 190—289 нм с достаточно резким (4.6—2.3 %) падением соответствует данным исследований SiC [13]. Небольшие максимумы отражения при 350, 380

и 700 нм являются интерференционными полосами кремния, что демонстрирует достаточно высокую прозрачность в видимом диапазоне и однородность слоя SiC.

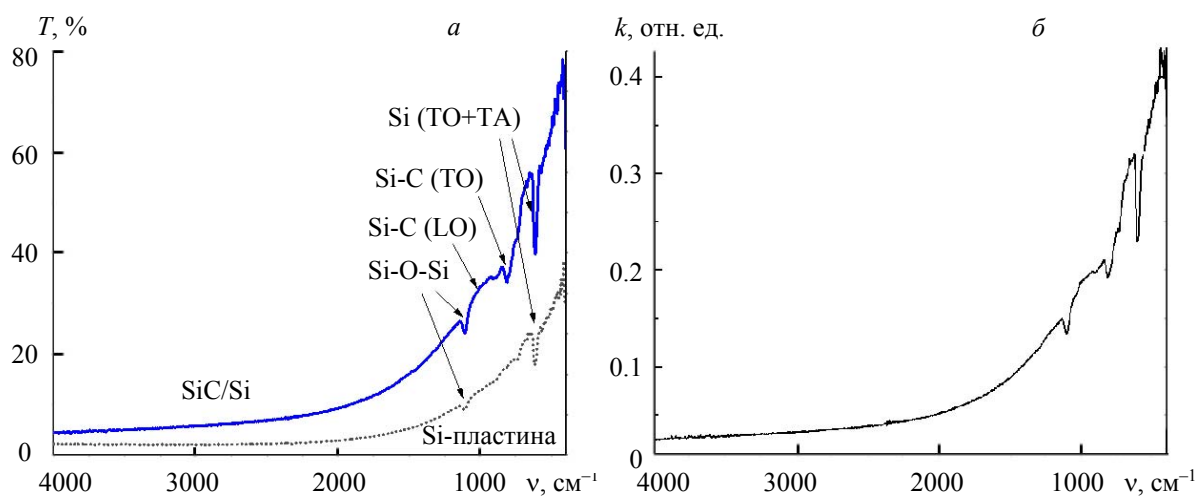


Рис. 3. ИК-спектры пропускания (а) и коэффициент пропускания  $k$  (б) гетероструктуры SiC/Si

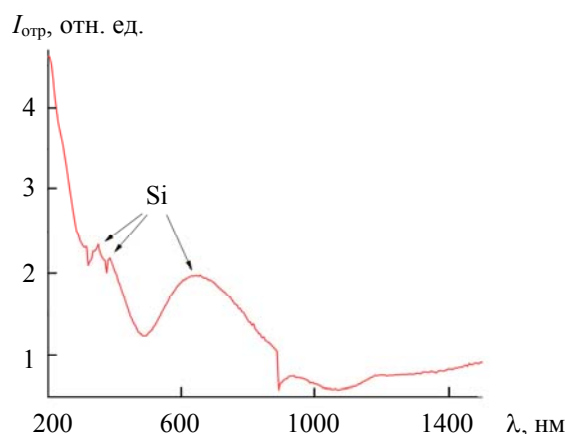


Рис. 4. Спектр отражения гетероструктуры SiC/Si

Образование дефектов деформации в сформированных гетероструктурах SiC/Si подтверждают данные электронной микроскопии и КР-спектроскопии. Так, наличие деформации в слое SiC подтверждается полосой  $180 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей линии достаточно редкого поли типа карбида кремния 8H-SiC со сдвигом  $7 \text{ см}^{-1}$ . При анализе дифракционной картины (рис. 1, а) рефлекс от гексагонального поли типа 8H-SiC не обнаружены, к тому же линия КР-спектра имеет другую интерпретацию [14], согласно которой ее возникновение обусловлено наличием двойников деформации в сформированном слое SiC.

Об образовании дефектов свидетельствуют также данные ИК-спектроскопии. В частности, уширение полосы поглощения при  $798$  до  $39 \text{ см}^{-1}$ , согласно [12], может свидетельствовать о формировании кристаллического SiC с дефектами. Согласно данным исследования ИК-спектров SiC [16], сигнал от фоновой моды SiC  $970 \text{ см}^{-1}$  может проявляться из-за вклада дилатационного диполя на границе раздела SiC/Si. В соответствии с [15] слабый сигнал продольной оптической моды  $970 \text{ см}^{-1}$  можно объяснить тем, что вследствие поперечности электромагнитных волн при их взаимодействии с кристаллической решеткой в решетке возбуждаются в основном поперечные оптические колебания атомов (ТО-фононы). Слабая полоса поглощения  $950\text{—}970 \text{ см}^{-1}$  в спектре ИК-пропускания, а также интерференция кремния в спектре отражения гетероструктуры SiC/Si в видимом диапазоне свидетельствуют об отсутствии больших шероховатостей [16] и однородности слоя SiC.

В спектре пропускания структуры SiC/Si (рис. 3, *a*) обнаружена полоса поглощения  $1100\text{ см}^{-1}$ , которая обусловлена валентными симметричными колебаниями Si-O-Si. Полоса  $1100\text{ см}^{-1}$  присутствует также в спектре Si-пластины и, вероятно, связана с недостаточной очисткой подложки от естественного оксида кремния. Согласно данным исследований SiC [17], широкая полоса  $1050\text{—}1150\text{ см}^{-1}$  представляет собой суперпозицию нескольких различных колебаний, таких как Si-N ( $1000\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ ), Si-CH-Si ( $1050\text{ см}^{-1}$ ), C-C ( $1150\text{—}1200\text{ см}^{-1}$ ) и Si-O-Si ( $1100\text{ см}^{-1}$ ) и Si-C ( $1100\text{ см}^{-1}$ ). Однако амплитуда и ширина максимумов ИК-поглощения структуры SiC/Si и монокристаллической Si-пластины позволяют сделать вывод об отсутствии вкладов связей Si-C, C-C, Si-N и Si-CH-Si в полосе поглощения  $1100\text{ см}^{-1}$ .

Слабое отражение в области  $420\text{—}520\text{ нм}$  в спектре гетероструктуры SiC/Si (рис. 4) обусловлено, согласно [13], непрямыми переходами, соответствующими энергетическому зазору  $E_{\text{gi}} \approx 2.4\text{ эВ}$ . На основе расчетов [13] с помощью соотношений Крамерса—Кронинга вычислен коэффициент преломления. В области максимума отражения при  $200\text{ нм}$  расчетные данные удовлетворительно коррелируют с измеренным спектром. Рассчитанный коэффициент преломления  $n \approx 4.8$  соответствует данным [13]. Существенное расхождение расчетного спектра отражения в области  $300\text{—}890\text{ нм}$ , вероятно, связано с прозрачностью слоя SiC в видимом диапазоне света.

Коэффициент пропускания  $T$  связан с оптической плотностью  $D$  соотношением  $T = 10^{-D}$ , с помощью которого получена зависимость коэффициента пропускания структуры SiC/Si от волнового числа (рис. 3, *b*). Для гетероструктур SiC/Si характерен низкий коэффициент пропускания в диапазоне  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ . В диапазоне  $1500\text{—}4000\text{ см}^{-1}$   $T < 0.1$  и коэффициент  $T$  монотонно убывает, а в диапазоне  $400\text{—}1500\text{ см}^{-1}$  изменяется в пределах  $0.1 < T < 0.6$ . Полосы  $780$  и  $610\text{ см}^{-1}$  с резким уменьшением коэффициента поглощения соответствуют частотам собственных колебаний SiC и Si.

**Заключение.** Исследованы структурные и оптические характеристики гетероструктур SiC/Si. С помощью методов электронной микроскопии установлено, что при быстрой вакуумно-термической обработке Si-пластины происходит формирование гетероструктур SiC/Si. Полоса ИК-спектра пропускания при  $798\text{ см}^{-1}$ , связанная с валентным колебанием Si-C, и максимум спектра КР  $793\text{ см}^{-1}$ , обусловленный поперечной оптической фононной модой SiC, подтверждают формирование слоя кубического полита SiC. Обнаружена полоса ИК-поглощения Si-O-Si  $1100\text{ см}^{-1}$ . Получена зависимость коэффициента пропускания от волнового числа. Из анализа спектров отражения и пропускания гетероструктур SiC/Si следует вывод об однородности сформированных слоев SiC.

Работа выполнена в рамках проекта государственной программы научных исследований “Фотоника и электроника для инноваций” (проект 3.1.2, № ГР 20212702).

Авторы выражают благодарность канд. физ.-мат. наук М. А. Моховикову за помощь при проведении исследования методом просвечивающей электронной микроскопии.

[1] G. Ferro. Sol. State Mater. Sci., **40** (2015) 56—76,

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408436.2014.940440>

[2] Wen-Rong Chang, Yean-Kuen Fang, Shyh-Fann Ting, Yong-Shiuan Tsair, Cheng-Nan Chang, Chun-Yu Lin, Shih-Fang Chen. IEEE Electron. Dev. Lett., **24**, N 9 (2003) 565—567,

<https://ieeexplore.ieee.org/document/1224519>

[3] A. Aldalbahi, E. Li, M. Rivera, R. Velazquez, T. Altalhi, X. Peng, P. X. Feng. Sci. Rep., **6** (2016) 23457, <https://www.nature.com/articles/srep23457>

[4] S. Ogawa, M. Okabe, Y. Ikeda, T. Itoh, N. Yoshida, S. Nonomura. Thin Solid Films, **516**, N 5 (2008) 740—742, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609007009935?via%3Dihub>

[5] D. Pefitsis, G. Tolstoy, A. Antonopoulos, J. Rabkowski, J. K. Lim, M. Bakowski, L. Anquist, H. P. Nee. IEEE Transact. Power Electron., **27** (2012) 28—36, <https://ieeexplore.ieee.org/document/5770230>

[6] I. A. Skibarko, O. V. Milchanin, P. I. Gaiduk, F. F. Komarov. Inst. Phys. Conf. Ser., **166** (1999) 465—469, [https://www.researchgate.net/publication/296464292\\_Structural\\_and\\_optical\\_properties\\_of\\_GaNiCSi\\_heterostructures\\_grown\\_by\\_MBE](https://www.researchgate.net/publication/296464292_Structural_and_optical_properties_of_GaNiCSi_heterostructures_grown_by_MBE)

[7] С. А. Кукушкин, А. В. Осипов. ФТТ, **50**, № 7 (2008) 1188—1195,

<http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2699>

[8] Y. Chen, Y. Francescato, J. D. Caldwell, V. Giannini, T. W. W. Maß, O. J. Glembocki, F. J. Bezares, T. Taubner, R. Kasica, M. Hong, S. A. Maier. ACS Photon., **1** (2014) 718—724,

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ph500143u>

- 
- [9] **P. I. Gaiduk, A. N. Larsen, J. L. Hansen, E. Wendler, W. Wesch.** *Physica B*, **340–342** (2003) 813—817
- [10] **L. A. Falkovsky, J. M. Bluet, J. Camassel.** *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 11283, <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.57.11283>
- [11] **F. A. Johnson.** *Proc. Phys. Soc.*, **73** (1959) 265, <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0370-1328/73/2/315>
- [12] **I. H. Campbell, P. M. Fauchet.** *Solid State Commun.*, **58** (1986) 739, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0038109886905132>
- [13] **В. В. Соколов, А. Н. Шестаков.** *ФТП*, **34**, № 4 (2000) 447—451, [http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/ftp/2000/04/ftp3404\\_13.pdf](http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/ftp/2000/04/ftp3404_13.pdf)
- [14] **И. Г. Аксянов, М. Е. Компан, И. В. Кулькова.** *ФТТ*, **52** (2009) 1724—1728, <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1957>
- [15] **J. M. Ziman.** *Electrons and Phonons*, Oxford, Clarendon Press (1960)
- [16] **С. А. Грудинкин, В. Г. Голубев, А. В. Осипов, Н. А. Феоктистов, С. А. Кукушкин.** *ФТТ*, **57**, № 12 (2015) 2469, <http://labspt.ru/download/Grudinkin-Golubev-Osipov.pdf>
- [17] **T. P. Smirnova, A. M. Badalian, L. V. Yakovkina, V. V. Kaichev, V. I. Bukhtiyarov, A. N. Shmakov, I. P. Asanov, V. I. Rachlin, A. N. Fomina.** *Thin Solid Films*, **429** (2003) 144—151, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609003004085>