

03,10

## Эволюция симметрии промежуточных фаз и их фононных спектров в процессе топохимического превращения кремния в карбид кремния

© Ю.Э. Китаев<sup>1,2</sup>, С.А. Кукушкин<sup>2-4,¶</sup>, А.В. Осипов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 29 июня 2016 г.)

Выполнен симметричный анализ кристаллической структуры и фононного спектра в процессе непрерывного превращения кремния в карбид кремния. Определена трансформация симметрии фононов в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна при переходе от исходной кубической структуры кремния (алмаза) через промежуточную кубическую структуру SiC к тригональной структуре SiC. Установлены правила отбора для ИК и рамановских спектров во всех трех фазах.

Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (гранты № 15-0306155 и 16-29-03149-офи-м).

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43946.267

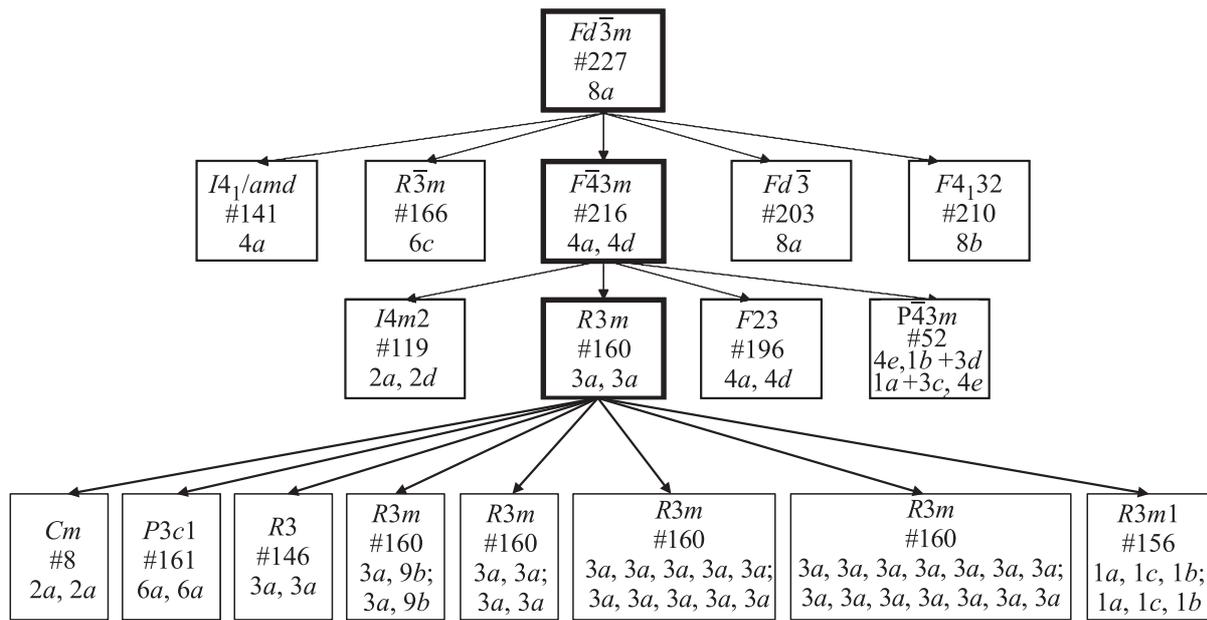
Современные технологические методы роста [1–3] позволяют изготовить искусственные монокристаллические наноструктуры на основе известных полупроводников. К их числу относятся короткопериодные сверхрешетки на основе кристаллов типа цинковой обманки (например,  $(\text{GaAs})_m(\text{AlAs})_n$ ) [4–6], вюрцита  $(\text{GaN})_m(\text{AlN})_n$  [7,8] и алмаза  $\text{Si}_m\text{Ge}_n$  [9,10]. Кремний является одним из наиболее широко используемых материалов в качестве исходного кристалла. Замещая периодическим образом атомы кремния в исходной решетке атомами других элементов IV группы, можно получить разнообразный набор кристаллических структур, отличающихся как пространственной группой симметрии, так и размещением образующих эти искусственные кристаллы атомов. Чтобы не искать возможные структуры простым подбором, можно использовать программы Кристаллографического сервера Бильбао (BCS) [11–13], которые позволяют последовательно получить все возможные производные низкосимметричные кристаллические типы, исходя из структуры кристалла кремния.

В настоящей работе программы BCS будут использованы для анализа кристаллических структур, образующихся при превращении кремния (Si) в карбид кремния (SiC) при протекании химической реакции



Метод получения SiC по реакции (1) был теоретически предсказан и экспериментально подтвержден в цикле работ, обобщенных в обзорах [14,15]. В этих работах

было обнаружено, что реакция (1) протекает в несколько стадий. На первой стадии один из атомов Si, взаимодействуя с молекулой CO, превращается в газообразную молекулу SiO (температура синтеза  $T > 950^\circ\text{C}$ ), на его месте образуется кремниевая вакансия ( $V_{\text{Si}}$ ), а атом углерода „затягивается“ в межузельное пространство Si. Анализ, проведенный в [14,15], показал, что между углеродом в межузельном пространстве (C) и кремниевой вакансией возникает сильное механическое упругое взаимодействие. В том случае, если они расположены вдоль направления [111] кремния, они притягиваются друг к другу, образуя устойчивый комплекс, названный в [14,15] дилатационным диполем. При этом практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует. Скорость данной химической реакции максимальна вдоль направления, вдоль которого дилатационные диполи притягиваются, т.е. вдоль направления [111] подложки Si. На первой стадии реакции в приповерхностной области формируется ансамбль дилатационных диполей, образующих сверхрешетку. При этом образуется промежуточное метастабильное вещество, состоящее из решетки кремния и решетки диполей (C– $V_{\text{Si}}$ ). На второй стадии химической реакции атомы C смещаются из своих позиций по направлению к кремниевой вакансии. При этом происходит фазовый переход первого рода типа смещения с образованием слоя SiC. Так как объем элементарной кристаллической ячейки SiC значительно меньше объема элементарной ячейки Si, возникающие



**Рис. 1.** Дерево соотношений группа-подгруппа для группы симметрии кремния (алмаза)  $Fd\bar{3}m$ , выбранной в качестве аристотипа. Жирными линиями выделены структуры, рассматриваемые в настоящей работе.

в результате превращения деформации разрывают часть материала Si. При этом образуются поры под поверхностью пленки SiC. Поскольку ансамбль диполей образует дополнительную решетку в Si, а смещение атомов C по направлению к вакансии  $V_{Si}$  происходит строго упорядоченно вдоль направления [111], в результате образуется монокристаллическая упорядоченная пленка SiC.

В работе [16] было показано, что образование промежуточных состояний представляет собой выгодный с точки зрения фазового перехода первого рода процесс. Образование промежуточных метастабильных веществ позволяет системе обойти высокий активационный барьер, связанный с возникновением высокой упругой энергии при прямом переходе из Si в SiC. Для фазового перехода с участием химической реакции кремний-карбид кремния таким промежуточным состоянием является „предкарбидное“ состояние кремния, насыщенное дилатационными диполями, т. е. парами атом углерода-кремниевая вакансия, сильно притягивающимися друг к другу. В процессе такого перехода существенным образом меняется симметрия фаз. Карбид кремния при одном и том же химическом составе имеет более сотни различных политипов. В связи с этим весьма интересным представляется исследовать симметрию возможных фаз как промежуточных короткоживущих, так и образующихся в конечном состоянии, используя аппарат теоретико-группового анализа. Данный анализ позволяет не только определить симметрию образующихся веществ, но также определить симметрию фононных спектров.

С помощью программы MAXSUB [12] мы последовательно анализируем структурные типы, имеющие сим-

метрию одной из максимальных подгрупп по отношению к исходной группе симметрии кремния. Аналогичная процедура была применена для моделирования полупроводников типа вюрцита с магнитными примесями [17]. В тех структурах с симметрией максимальной подгруппы, в которых имеется расщепление заполненных атомами кремния позиций Уайкофа, в расщепленных позициях можно разместить атомы различных химических элементов. Те подгруппы, в которых позиции симметрии исходной группы не расщепляется, соответствуют либо деформации решетки, либо являются подгруппами с нехарактеристическими орбитами [18]. Результаты анализа представлены на рис. 1. (Кратность позиций в Международных таблицах [18] и на сайте BCS [11–13] дана для кристаллографической, а не примитивной элементарной ячейки). Полученное дерево соотношений группа-подгруппа носит название дерева Берниггаузена и процедура его построения была предложена в работах [19,20] и использовалась в работе [21].

Видно, что группа симметрии алмаза (кремния)  $Fd\bar{3}m$  имеет пять максимальных подгрупп. В одной из них  $Fd\bar{3}$  заполненная позиция симметрии  $8a$  является нехарактеристической орбитой [18]. Поэтому структура с этой группой симметрии  $Fd\bar{3}$ , в которой заполнена лишь позиция  $8a$ , на самом деле имеет более высокую симметрию, а именно исходную  $Fd\bar{3}m$ . Три максимальные подгруппы  $I4_1/amd$ ,  $R\bar{3}m$  и  $F4_132$  соответствуют деформации решетки с изменением сингонии системы, но не приводящие к расщеплению исходной позиции  $8a$ . И лишь в одной подгруппе  $F\bar{4}3m$  происходит расщепление исходной позиции на две:  $4a$  и  $4d$ , что позволяет разместить в них атомы разного сорта Si и C. Эта

**Таблица 1.** Симметрия фононов в кристаллах кремния и алмаза (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ , #227)

Атомы	$q$	$\beta$	$\Gamma$ (000) $m\bar{3}m$	$X$ (1/2 0 1/2) $4/mmm$	$L$ (1/2 1/2 1/2) $\bar{3}m$	$W$ (1/2 1/4 3/4) $\bar{4}m2$
Si(C)	$2a$ (1/8 1/8 1/8) (7/8 3/8 3/8) $\bar{4}3m$	$t_2(x, y, z)$	$4^-, 5^+$	1, 3, 4	$1^+, 2^-, 3^+, 3^-$	1, 2, 2

**Таблица 2.** Симметрия фононов в кубической фазе кристалла карбида кремния (пр. гр.  $F\bar{4}3m$ , #216)

Атомы	$q$	$\beta$	$\Gamma$ (000) $\bar{4}3m$	$X$ (1/2 0 1/2) $\bar{4}2m$	$L$ (1/2 1/2 1/2) $3m$	$W$ (1/2 1/4 3/4) $\bar{4}$
Si	$1a$ (000) $\bar{4}3m$	$t_2(x, y, z)$	4	3, 5	1, 3	2, 3, 4
C	$1d$ (3/4 3/4 3/4) $\bar{4}3m$	$t_2(x, y, z)$	4	1, 5	1, 3	1, 2, 4

**Таблица 3.** Симметрия фононов в тригональной фазе кристалла карбида кремния (пр. гр.  $R3m$ , #160)

Атомы	$q$	$\beta$	$\Gamma$ (000) $3m$	$T$ (1/2 1/2 1/2) $3m$	$L$ (0 1/2 0) $m$	$F$ (1/2 1/2 0) $m$
Si	$3a$	$a(z)$	1	1	1	1
C	(00z) $3m$	$e(x, y)$	3	3	1, 2	1, 2

подгруппа соответствует кубическому карбиду кремния со структурой цинковой обманки. Эта структура допускает дальнейшее понижение симметрии. Группа  $F\bar{4}3m$  имеет 4 максимальные подгруппы, из которых одна  $R3m$  соответствует смещению атома углерода из позиции  $4d(3/4 3/4 3/4)$  вдоль направления  $[111]$ . Двигаясь далее, можно получать различные возможные низкосимметричные структуры, представленные на рис. 1.

Рассмотрим эволюцию фононного спектра при переходе от кубической группы  $Fd\bar{3}m$  к тригональной  $R3m$  через промежуточную кубическую  $F\bar{4}3m$ .

Для получения симметрии фононов в точках высокой симметрии зоны Бриллюэна (ЗБ) мы воспользуемся программой SITESYM BCS [11–13]. В табл. 1–3 приведены симметрии фононов в точках высокой симметрии ЗБ в изоструктурных кристаллах кремния и алмаза, в кубической фазе кристалла карбида кремния и в триклинной фазе кристалла SiC соответственно. В первом столбце табл. 1–3 указаны атомы, расположенные в позициях симметрии (позициях Уайкофа)  $q$ , приведенных во втором столбце вместе с их координатами в единицах векторов кристаллографической элементарной ячейки и

группой локальной симметрии. В столбцах 4–7 приводятся неприводимые представления (НП) пространственных групп соответствующих кристаллов, описывающие симметрии фононов в точках симметрии ЗБ и индуцированные теми НП  $\beta$  локальной группы, по которым преобразуются векторы локальных атомных смещений. Обозначения точек симметрии ЗБ вместе с их координатами в единицах векторов обратной решетки и группами волнового вектора, приведены в заголовках соответствующих столбцов таблиц. Обозначения НП пространственных групп соответствуют работе [22], а обозначения НП локальных групп следуют [23]. Установка пространственной группы и номенклатура позиций Уайкофа выбрана в соответствии с Международными кристаллографическими таблицами [18], но кратность позиций симметрии приводится на одну примитивную ячейку.

Табл. 1–3 позволяют определить, какие фононные моды индуцируются локальными смещениями заданных атомов. Так, например, из табл. 2 видно, что смещения атома Si преобразующиеся по НП  $t_2$ , индуцируют в точке  $\Gamma$  фонон с симметрией  $\Gamma_4$ , в точке  $X$  — фононы

**Таблица 4.** Правила отбора для рамановских спектров

Фаза	Симметрия	Оптические фононы	Рассеяние назад	90°-геометрия рассеяния
Исходная кубическая Si	$F\bar{d}3m$ #227	$T_{2g}$	$-x(yz)x$ $-y(xz)y$ $-z(xy)z$	$x(yz)y$ $y(xy)x$ $y(xy)z$ $y(xz)x$ $z(xy)x$ $z(xz)x$ $z(xz)y$ $z(yz)x$ $z(yz)y$
Промежуточная кубическая SiC	$F\bar{4}3m$ #216	$T_2(LO)$	$-x(yz)x$ $-y(xz)y$ $-z(xy)z$	—
		$T_2(TO)$	—	$y(xy)x$ $z(xz)x$ $z(yz)y$
		$T_2(LO+TO)$	—	$x(yz)y$ $y(xy)z$ $y(xz)x$ $z(xy)x$ $z(xz)y$ $z(yz)x$
Тригональная SiC	$R3m$ #160	$A_1(LO)$	$-z(xx)z$ $-z(yy)z$	—
		$A_1(TO)$	$-x(yy)x$ $-x(zz)x$ $-y(xx)y$ $-y(zz)y$	$x(zz)y$ $y(zz)x$
		$E(LO)$	$-y(xx)y$	—
		$E(TO)$	$-x(yy)x$ $-x(yz)x$ $-y(xz)y$ $-z(xx)z$ $-z(xy)z$ $-z(yy)z$	$x(yy)z$ $y(xy)z$ $z(xz)y$ $z(yy)x$ $z(yz)x$
		$A_1(LO+TO)$	—	$x(yy)z$ $y(xx)z$ $z(xx)y$ $z(yy)x$
		$E(LO+TO)$	—	$x(yz)y$ $y(xx)z$ $y(xy)x$ $y(xz)x$ $z(xx)y$ $z(xy)x$ $z(xz)x$ $z(yz)y$

$X_3 + X_5$ , в точке  $L$  — фононы  $L_1 + L_3$ , а в точке  $W$  — фононы  $W_2 + W_3 + W_4$ .

Таким образом, суммируя вклады, даваемые смещениями различных атомов в примитивной ячейке, можно получить колебательное представление в любой точке ЗБ. В кристаллах кремния и алмаза в точке  $\Gamma$  оно имеет вид

$$\Gamma = \Gamma_4^- + \Gamma_5^+ = T_{1u} + T_{2g}, \quad (2)$$

где

$$\Gamma_{ac} = \Gamma_4^- = T_{1u},$$

$$\Gamma_{opt} = \Gamma_5^+ = T_{2g}.$$

При замещении одного из атомов кремния в примитивной ячейке на углерод группа симметрии кристалла понижается до группы симметрии цинковой обманки. Симметрия фононов в этом кристалле представлена в табл. 2. В кристалле исчезает центр инверсии и оптическая и акустическая моды  $T_2$  становятся активными как в спектрах ИК поглощения, так и в рамановских спектрах. В этом кристалле колебательное представление в центре ЗБ имеет вид

$$\Gamma = 2\Gamma_4 = 2T_2, \quad (3)$$

где

$$\Gamma_{ac} = \Gamma_4 = T_2,$$

$$\Gamma_{opt} = \Gamma_4 = T_2.$$

При этом для акустической и оптической ветвей наблюдается LO–TO расщепление.

При смещении атома углерода вдоль направления  $[111]$  в кубической фазе SiC симметрия кристалла  $F43m$  понижается до тригональной  $R3m$ . В этом кристалле колебательное представление в центре ЗБ имеет вид

$$\Gamma = 2\Gamma_1 + 2\Gamma_3 = 2A_1 + 2E, \quad (4)$$

где

$$\Gamma_{ac} = \Gamma_1 + \Gamma_3 = A_1 + E,$$

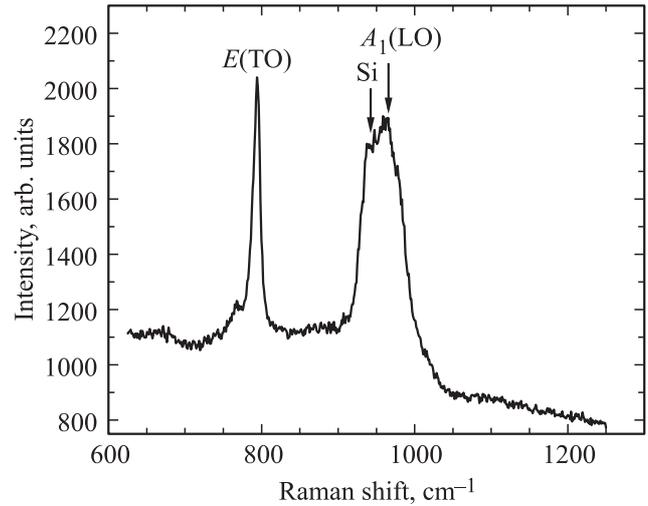
$$\Gamma_{opt} = \Gamma_1 + \Gamma_3 = A_1 + E.$$

Следовательно, мода  $T_2$  кубической фазы в тригональной фазе расщепляется на  $A_1 + E$ . Величина расщепления пропорциональна величине смещения атома углерода относительно положения  $(3/4 \ 3/4 \ 3/4)$ . Для этих мод наблюдается также LO–TO расщепление.

Таким образом, эволюция фононных мод в центре зоны Бриллюэна при переходе от исходной кубической к тригональной фазе следующая:

$$T_{2g,u} \rightarrow T_2 \rightarrow A_1 + E. \quad (5)$$

Аналогичные соотношения для других точек зоны Бриллюэна можно получить, используя программу



**Рис. 2.** Рамановские спектры SiC. В спектрах наблюдаются две оптические моды:  $A_1(\text{LO})$  с частотой  $980 \text{ cm}^{-1}$  и  $E(\text{TO})$  с частотой  $798 \text{ cm}^{-1}$ . Линия с частотой  $950 \text{ cm}^{-1}$  соответствует кремниевой подложке.

CORREL [11]. Например, при переходе из исходной кубической фазы в промежуточную кубическую фононные моды в точке  $L$  преобразуются следующим образом:

$$\begin{aligned} L_1^+ &\rightarrow L_1, & L_2^- &\rightarrow L_1, \\ L_3^+ &\rightarrow L_3, & L_2^- &\rightarrow L_3. \end{aligned} \quad (6)$$

и далее при переходе в тригональную фазу

$$L_1 \rightarrow T_1 + L_1, \quad L_3 \rightarrow T_3 + L_1 + L_2. \quad (7)$$

Правила отбора для различных геометрий рассеяния получим, используя программу POLARIZATION SELECTION RULES [11–13]. Результаты анализа приведены в табл. 4. Для кубических фаз оси  $x$ ,  $y$ ,  $z$  направлены по ребрам куба, а в тригональной фазе ось  $z$  направлена вдоль оси третьего порядка по пространственной диагонали  $[111]$  исходной кубической решетки.

На рис. 2 представлены неполяризованные рамановские спектры в геометрии назад при направлении падающего и рассеянного света вдоль оси  $z$ . В этом случае согласно правилам отбора (табл. 4) в спектрах должны наблюдаться две оптические моды:  $A_1(\text{LO})$  и  $E(\text{TO})$ . Именно эти линии с частотами  $980$  и  $798 \text{ cm}^{-1}$  соответственно и наблюдаются в нашем эксперименте.

Таким образом, в настоящей работе было получены все возможные структурные типы, которые можно получить из исходной структуры кремния, пошагово понижая ее симметрию либо добавлением новых атомов, либо смещениями атомов в элементарной ячейке. Определена трансформация фононного спектра при переходе от исходной структуры кремния к тригональной структуре карбида кремния через кубическую фазу SiC. Полученные правила отбора для рамановских спектров позволили идентифицировать линии, наблюдавшиеся в эксперименте.

## Список литературы

- [1] В.Г. Дубровский. Теория формирования эпитаксиальных наноструктур. Физматлит, М. (2009). 351 с.
- [2] O.P. Pchelyakova, Yu.B. Bolkhovityanova, A.V. Dvurechenskii, A.I. Nikiforova, A.I. Yakimova, B. Voigtlande. *Thin Solid Films* **367**, 75 (2000).
- [3] Р. Куэй. Электроника на основе нитрида галлия. Техносфера. М. (2011). 592 с.
- [4] B.H. Bairamov, R.A. Evarestov, Yu.E. Kitaev, E. Jahne, M. Delaney, T.A. Gant, M.V. Klein, D. Levi, J. Klem, H. Morkoc. *J. Phys. Chem.* **95**, 10772 (1991).
- [5] Yu.E. Kitaev, A.G. Panfilov, P. Tronc, R.A. Evarestov. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 257 (1997).
- [6] Yu.E. Kitaev, A.G. Panfilov, P. Tronc, R.A. Evarestov. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 277 (1997).
- [7] Yu.E. Kitaev, M.F. Limonov, P. Tronc, G.N. Yushin. *Phys. Rev. B* **57** (22), 14209 (1998).
- [8] V.Yu. Davydov, E.M. Roginskii, A.N. Smirnov, Yu.E. Kitaev, M.A. Yagovkina, R.N. Kyutt, M. Rozhavskaia, E.E. Zavarin, W.V. Lundin, M.B. Smirnov. *Phys. Status Solidi A* **210**, 484 (2013).
- [9] M.I. Alonso, M. Cardona, G. Kanellis. *Solid State Commun.* **69**, 479 (1989).
- [10] P. Molinas i Mata, M.I. Alonso, M. Cardona. *Solid State Commun.* **74**, 347 (1990).
- [11] M.I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, A. Wondratschek. *Acta Cryst. Section A: Found. Crystallogr.* **62**, 115 (2006); [www.cryst.ehu.es](http://www.cryst.ehu.es)
- [12] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, A. Wondratschek. *Z. Kristallogr.* **221**, 15 (2006).
- [13] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, A. Kirov. *Bulg. Chem. Commun.* **43**, 183 (2011).
- [14] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Phys. D* **47**, 313001 (2014).
- [15] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ* **56**, 1457 (2014).
- [16] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **56**, 761 (2014).
- [17] Yu.E. Kitaev, P. Tronc. *ФТТ* **54**, 490 (2012).
- [18] *International Tables for Crystallography. V.A: Space Group Symmetry* / Ed. T. Hahn. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002).
- [19] H. Bärnighausen. *Math. Chem.* **9**, 139 (1980).
- [20] E. Koch. *Acta Cryst. A* **40**, 593 (1984).
- [21] A. Fadda, G. Fadda. *Phys. Rev. B* **82**, 104105 (2010).
- [22] A.P. Cracknell, B.L. Davies, S.C. Miller, W.F. Love. *Kronecker Product Tables. V. 1. General Introduction and Tables of Irreducible Representations of Space Groups.* IFI / Plenum, N.Y. (1979).
- [23] C.J. Bradley, A.P. Cracknell. *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids.* Clarendon, Oxford (1972).