

Структурные и оптические свойства нанонитей карбида кремния, полученных высокотемпературной карбидизацией кремниевых наноструктур

© А.В. Павликов¹, Н.В. Латухина², В.И. Чепурнов³, В.Ю. Тимошенко^{1,3}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119991 Москва, Россия

² Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева (национальный исследовательский университет), 443086 Самара, Россия

³ Томский государственный университет (национальный исследовательский университет), 634050 Томск, Россия

E-mail: pavlikov@physics.msu.ru

(Получена 15 июля 2016 г. Принята к печати 3 августа 2016 г.)

В процессе высокотемпературной карбонизации пористого кремния и кремниевых нанонитей получены нитевидные структуры карбида кремния (SiC) с диаметрами 40–50 нм, которые были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света и спектроскопии инфракрасного отражения. Данные рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света свидетельствуют, что в исследованных образцах доминирует кубический политип 3C-SiC. Форма спектра инфракрасного отражения в области полосы остаточных лучей 800–900 см⁻¹ указывает на присутствие свободных носителей заряда. Обсуждается возможность использования полученных нанонитей SiC в устройствах микроэлектроники, фотоники и газовой сенсорики.

DOI: 10.21883/FTP.2017.03.44219.8370

1. Введение

Карбид кремния (SiC), благодаря ряду уникальных свойств — большой ширине запрещенной зоны (2.3–3.3 эВ для различных политипов), чрезвычайно высокому критическому полю лавинного пробоя (2–5 МВ/см), теплопроводности (3–5 Вт/см·К), превосходящей при комнатной температуре теплопроводность меди, химической и радиационной стойкости (за счет высокой энергии дефектообразования 25–35 эВ) — является востребованным материалом для применения в различных областях современной электроники. Среди политипов SiC наиболее изучены 3C-SiC, 4H-SiC и 6H-SiC, которые различаются шириной запрещенной зоны, электрофизическими свойствами, в частности подвижностью носителей заряда, а также оптическими параметрами. Те модификации SiC, которые используются в электронных устройствах, обладают большой электрической прочностью, высокими рабочими температурами, повышенной радиационной стойкостью, температурной и временной стабильностью электрических характеристик [1,2]. Использование подложек кристаллического кремния (c-Si) с пористым слоем на поверхности для создания гетероструктур SiC/Si позволяет сочетать высокие эксплуатационные характеристики слоев SiC с хорошо развитой кремниевой технологией.

Наноструктурирование позволяет изменить многие физические свойства SiC: например, было показано, что нанотрубки SiC имеют еще большую механическую упругость, чем объемный материал [3]. К другим интересным свойствам наноструктур SiC можно отнести

наличие автоэлектронной эмиссии, порог и свойства которой сопоставимы с характерными для углеродных нанотрубок [4]. Эти и многие другие свойства делают наноструктуры карбида кремния крайне привлекательными для исследования.

В последнее время проявляется огромный интерес к наноструктурам SiC, полученным различными методами, в том числе электрохимическим травлением [5], твердофазной эпитаксией [6,7], методами пар-жидкость-твердое тело (VLS) [4] или химического осаждения из газовой фазы (CVD) [8]. Особый интерес представляет формирование SiC с использованием в качестве затравки наноструктур кремния, таких как слои пористого кремния (por-Si) и кремниевые нанонити (Si-NW), интенсивно исследуемые в последнее время [9,10]. Применение por-Si и Si-NW в гетероструктурах с SiC позволяет решить проблему согласования кристаллических решеток гетеропары и поднять качество структур.

В нашей работе нанонити SiC, формируемые в процессе высокотемпературной карбидизации слоев por-Si и Si-NW, исследовались структурно-чувствительными и оптическими методами. Полученные результаты свидетельствуют о доминировании кубического политипа и присутствии свободных носителей заряда в полученных нанонитях.

2. Методика эксперимента

Образцы 1,2 были получены путем карбонизации слоев por-Si, а образцы 3, 4 — карбонизацией Si-NW.

Слои por-Si и Si-NW на подложке $c\text{-Si}$ (p -тип проводимости, удельное сопротивление $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) получались посредством электрохимического или химического металл-стимулированного травления соответственно. Карбонизация осуществлялась методом химического транспорта в открытой системе твердофазных кремния и углерода с газом-носителем водородом в зону эпитаксии с последующим осаждением на кремниевых подложках с пористым слоем (por-Si либо Si-NW). Процесс проводился в потоке водорода в вертикальном водоохлаждаемом реакторе с холодными стенками. Твердофазное преобразование por-Si/Si в por-SiC/Si происходит в среде водорода диффузионной очистки при температуре $1360\text{--}1380^\circ\text{C}$ со скоростью $2.5\text{--}3.5 \text{ мкм/ч}$ [11,12]. Источником твердофазных реагентов служил пористый пиролитический графит.

Полученные в данной работе образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Carl Zeiss Supra 25-30-85. Для измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась микро-рамановская установка Horiba Jobin Yvon HR800. Источником возбуждения являлся гелий-неоновый лазер (длина волны излучения $\lambda = 633 \text{ нм}$). Регистрация сигнала КРС производилась в конфигурации „на отражение“. В качестве детектора использовалась цифровая камера с ПЗС матрицей. Измерения спектров отражения инфракрасного излучения проводились на инфракрасном (ИК) фурье-спектрометре фирмы Bruker IFS 66v/S в среднем спектральном интервале ($370\text{--}7500 \text{ см}^{-1}$) с разрешением 2 см^{-1} . Измерение спектров дифракции рентгеновских лучей проводилось с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Stoe Stadi P. Картины дифракции получены в геометрии „на прохождение“. В качестве источника рентгеновского излучения использовалась K -линия Cu (длина волны $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1, *a, b* приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения поверхности до и после процесса карбонизации пористого кремния (гетероструктуры por-SiC/Si), который по диаметру пор на поверхности ($> 1 \text{ мкм}$) может быть отнесен к макропористому. В областях локального пересыщения газовой фазы по углероду на поверхности подложек наблюдалось образование нитевидных структур толщиной от единиц до сотни нанометров (рис. 1, *b*). Эти результаты согласуются с исследованием [10] отдельных от подложки нитевидных образований в просвечивающем электронном микроскопе, показавшим, что нановолокна толщиной $40\text{--}50 \text{ нм}$ имеют явно выраженную внутреннюю волокнистую структуру с сильно различающимися по контрасту областями толщиной в несколько ангстрем, на более тонких образованиях такая структура не выявляется. Известно, что при эпитаксии

в условиях пересыщения газовой фазы углеродом в присутствии атомов кремния наряду с углеродными нанотрубками образуются нановолокна и нанотрубки карбида кремния [13–15], что, по-видимому, могло иметь место и в нашем случае.

На рис. 2 представлены спектры КРС образцов 1 и 2, сформированных на por-Si . В спектре образца 1 присутствуют линии на 520 , 796 и широкая полоса в районе 960 см^{-1} . Первая линия, на 520 см^{-1} , — самая интенсивная и соответствует вырожденному однофононному рассеянию на оптических фононах кристаллической решетки Si . Присутствие этой линии в спектре свидетельствует о проникновении возбуждающего излучения в слой por-Si . Широкая полоса в районе 960 см^{-1} также обусловлена взаимодействием возбуждающего излучения с por-Si , но в данном случае это более слабый двухфононный процесс, интенсивность которого значительно меньше однофононного. Наряду с указанными двумя в спектре видна линия на 796 см^{-1} , сопоставимая по интенсивности с двухфононной полосой в por-Si . Она свидетельствует о взаимодействии возбуждающего излучения с поперечными оптическими (ТО) фононами в 3C-SiC .

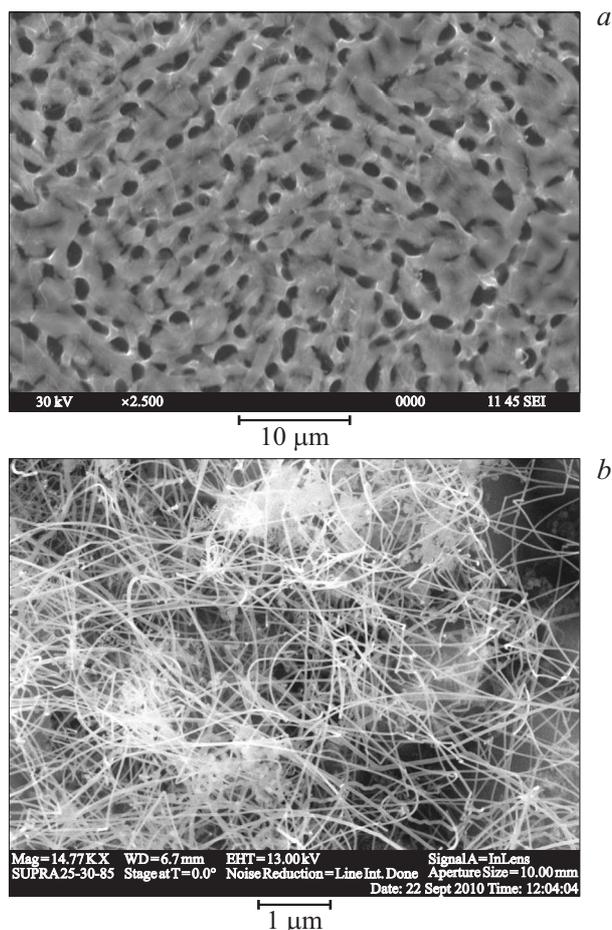


Рис. 1. Изображения, полученные в сканирующем электронном микроскопе, поверхности слоев пористого кремния до (*a*) и после карбидизации (*b*).

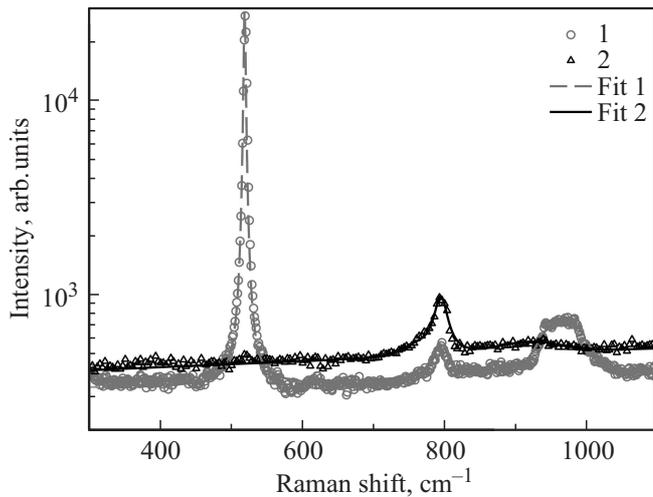


Рис. 2. Спектры КРС образцов 1, 2 и результаты аппроксимации (Fit 1 и Fit 2 соответственно).

В спектре КРС образца 2 присутствует только линия на 796 см^{-1} . Отсутствие линий, характерных для кремния, указывает на то, что поверхность образца в этой области плотно покрыта нанонитями SiC. Из литературы известно [16], что в кристаллическом 3C-SiC наблюдается менее интенсивная линия продольных оптических (LO) фононов на 972 см^{-1} , но в образцах 1 и 2 эта линия не наблюдается.

Для более детального анализа результатов было выполнено разложение экспериментального спектра на составляющие компоненты. Результат аппроксимации для образца 1 представлен на рис. 2 штриховой линией. Анализ полуширин линий на 520 и 796 см^{-1} для образца 1 показывает, что линия однофононного взаимодействия в кремнии имеет полуширину 3 см^{-1} , а линия поперечных оптических (TO) фононов на 796 см^{-1} — около 10 см^{-1} . Следует отметить, что при этом не наблюдается существенного смещения максимума линии относительно 796 см^{-1} . На рис. 2 результат разложения для образца 2 представлен сплошной линией. В этом спектре отсутствует сигнал от Si и отчетливо наблюдается лишь одна линия, но компьютерное разложение показывает, что наилучшего согласия с экспериментальными результатами удастся добиться, если учитывать наличие еще двух полос: с максимумом на 762 см^{-1} , которая, возможно, объясняется наличием аморфной составляющей, и широкой полосы с максимумом на 920 см^{-1} , полушириной 50 см^{-1} . Эту полосу авторы некоторых работ [17] по SiC приписывают LO-моду, но при этом они отмечают, что полоса сильно сдвинута, на $40\text{--}50\text{ см}^{-1}$, и имеет большую полуширину, что никак нельзя описать эффектом пространственного ограничения фононов [18], а скорее может быть объяснено многочисленными дефектами упаковки кристаллической решетки и возникшими механическими напряжениями.

Спектры КРС для образцов 3 и 4 представлены на рис. 3. Для образца 3 наблюдается пик на 796 см^{-1} , что свидетельствует о наличии SiC на поверхности Si-NW. В отличие от образца 1 амплитуды пиков от Si-NW (520 см^{-1}) и нанонитей SiC (796 см^{-1}) имеют одинаковый порядок. Это, по всей видимости, свидетельствует о равномерном распределении нанонитей SiC по поверхности Si-NW. Образец 4 имеет в спектре КРС один пик на 796 см^{-1} , характерный для SiC. Анализ полуширин дает такие же результаты, как для образцов 1 и 2.

Результат разложения (см. рис. 3) показывает, что для образца 3 так же, как и для образца 1, присутствуют линии КРС, характерные для Si и 3C-SiC. Однако в данном случае интенсивность однофононной моды Si намного слабее и сопоставима с интенсивностью 3C-SiC; следовательно, появление более слабого двухфононного взаимодействия мало вероятно. Действительно,

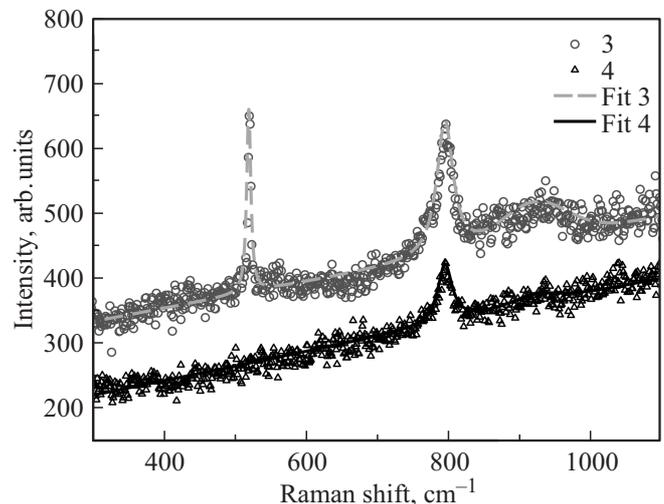


Рис. 3. Спектры КРС образцов 3, 4 и результаты аппроксимации (Fit 3, Fit 4 соответственно).

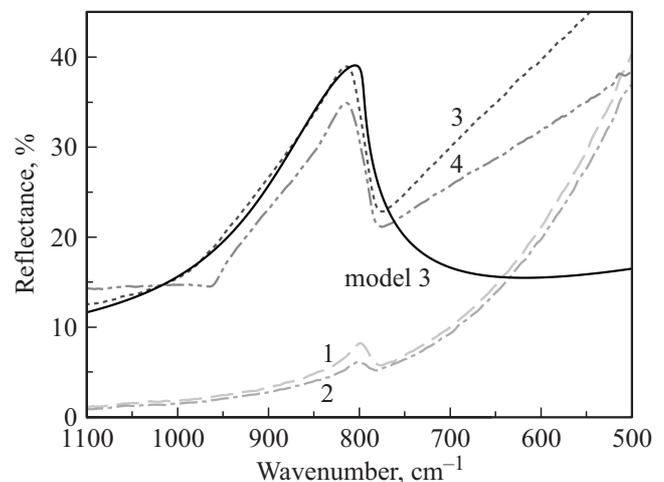


Рис. 4. Спектры ИК отражения образцов 1–4 (номера образцов указаны) и результат моделирования спектра отражения образца 3 (model 3).

появление двухфононного пика следовало бы ожидать в районе 960 см^{-1} , а результат разложения спектра образца 3 показывает, что кривая имеет максимум в районе 920 см^{-1} и полуширину 50 см^{-1} , как и для образца 1.

Согласно полученным оценкам положений максимумов и полуширин пиков и используя модель пространственного ограничения фононов [18], можно прийти к выводу, что эффект пространственного ограничения фононов в исследованных наноструктурах Si и SiC отсутствует. Заметное уширение линии на 796 см^{-1} может быть объяснено многочисленными дефектами упаковки кристаллической решетки и возникшими механическими напряжениями.

На рис. 4 представлены спектры отражения образцов 1–4 в среднем ИК диапазоне. Сначала рассмотрим поведение спектров отражения образцов 1 и 2. В области больших волновых чисел наблюдается сильное рассеяние, что проявляется в уменьшении сигнала отражения. Спектры отражения образцов 1 и 2 характеризуются монотонным ростом отражения от 1 до 40% в диапазоне от 1100 до 500 см^{-1} . Такой рост, возможно, объясняется вкладом свободных носителей заряда в спектр отражения. Высокая концентрация свободных носителей заряда может быть объяснена появлением нестехиометрических дефектов в процессе формирования нанонитей SiC. На фоне монотонного роста наблюдается пик в спектре отражения в районе $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$. Наличие этого пика объясняется взаимодействием падающего излучения с ЛО/ТО-фононами SiC и соответствует полосе остаточных лучей. По наличию такой полосы и ее точному положению можно сделать вывод о том, что падающее ИК излучение отражается от кристаллического SiC. Форма полосы остаточных лучей совпадает с формой полосы, которую имеет сильно легированный кристаллический SiC [19].

Рассмотрим спектры отражения образцов 3 и 4, также представленные на рис. 4. Отражение этих образцов характеризуется ростом с уменьшением волнового числа, аналогично поведению спектров коэффициента отражения образцов 1 и 2. Следует отметить, что этот рост не такой стремительный: отражение меняется от 12 до 50% в указанном диапазоне для образца 3. Для образцов 3 и 4 в спектре также можно обнаружить полосу остаточных лучей, характерную для кристаллического SiC. Эта особенность в спектре отражения выражена еще более ярко, чем для образцов 1 и 2. Чтобы объяснить такое поведение спектра отражения был выполнен расчет с использованием модели плазмон-фононного резонанса, описанной в работе [19]. Согласно этой модели диэлектрическая проницаемость рассчитывалась по формуле

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(\frac{\omega_L^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\gamma_p} \right), \quad (1)$$

где ε_{∞} — высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ω_T, ω_L — частоты поперечных и продольных

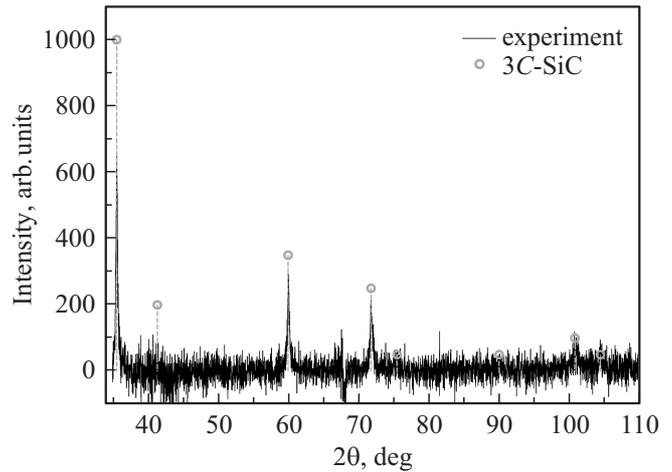


Рис. 5. Спектр рентгеновской дифракции нанонитей карбида кремния, отслоенных от образца 2.

оптических фононов, Γ — константа затухания для ТО- и ЛО-фононов, которая в данном случае была одинаковой, ω_p — плазменная частота, γ_p — константа затухания свободных носителей заряда.

Коэффициент отражения при нормальном падении дается выражением

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (2)$$

где n — показатель преломления, k — коэффициент экстинкции.

Результаты моделирования для образца 3 представлены на рис. 4. Видно, что удалось добиться хорошего совпадения формы полосы остаточных лучей, но в области малых волновых чисел экспериментальная зависимость имеет значительно более стремительный рост, который может быть объяснен дополнительным отражением от подложки Si. С ростом волнового числа увеличивается рассеяние на шероховатой поверхности (см. рис. 1, *b*), поэтому отражение от подложки в этом диапазоне не проявляется. Выполненное моделирование позволяет сделать заключение о том, что наблюдаемое видоизменение полосы остаточных лучей можно объяснить только влиянием свободных носителей заряда. Оценка концентрации дает значение $\sim 10^{19}\text{ см}^{-3}$.

Для образца 2 удалось механически отслоить нанонити SiC от пористой кремниевой подложки. Они были исследованы методами спектроскопии КРС и рентгеновской дифракции. Данные спектроскопии КРС согласуются с тем, что получено для нанонитей на подложке и представлено на рис. 2. Результаты исследований методом рентгеновской дифракции представлены на рис. 5. Полезный сигнал оказался крайне слабый и накапливался в течение суток. Тем не менее отчетливо видны пики, соответствующие кубической модификации 3C-SiC. Эти данные подтверждают предположение, сделанное по данным спектроскопии КРС.

4. Обсуждение результатов и заключение

Результаты исследований методами КРС и ИК спектроскопии указывают на кристалличность полученных нанонитей SiC. Положение пика ТО-моды в спектрах КРС свидетельствует в пользу того, что это кубическая модификация 3С, но отсутствие в спектре LO-моды не позволяет сделать однозначный вывод. По данным ИК отражения невозможно определить кристаллографическую модификацию SiC, но из вида спектра в области полосу остаточных лучей можно сделать вывод о высокой концентрации носителей заряда в нанонитях. Отметим, что спектроскопия ИК отражения ранее использовалась при исследовании пористых [20] и эпитаксиальных [21] слоев SiC, однако в нашей работе впервые измерены спектры отражения от нанонитей SiC. Метод дифракции рентгеновских лучей позволил сделать однозначный вывод о том, что исследуемые нанонити SiC имеют кубическую модификацию 3С. Оптические методы исследования являются неразрушающими и, имея высокую чувствительность, позволяют быстро по сравнению с методом рентгеновской дифракции обнаружить нанонити SiC на поверхности кремниевых наноструктур. Наличие высокой концентрации свободных носителей заряда в нанонитях делает их перспективными для использования в устройствах микроэлектроники, совместимых с кремниевой технологией. С учетом высокой механической, термической и химической стойкости проводящие нанонити SiC могут быть более привлекательными, чем наноструктуры чистого кремния, для применения в фотонике и молекулярной сенсорике.

Авторы выражают благодарность В.В. Снегиреву (физический факультет МГУ) за измерения рентгеновской дифракции и В.В. Подлипнову (СГАУ) за предоставленные СЭМ-изображения.

Список литературы

- [1] Е. Обжерин. *Электроника: Наука, Технология, Бизнес*, **7**, 22 (2009).
- [2] В. Лучинин, Ю. Таиров. *Наноиндустрия*, **1**, 36 (2010).
- [3] E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. *Science*, **277**, 1971 (1997).
- [4] Z.S. Wu, S.Z. Deng, N.S. Xu, J. Chen, J. Zhou, J. Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 382 (2002).
- [5] Л.А. Головань, А.А. Соколов, В.Ю. Тимошенко, А.В. Семенов, А. Пастушенко, Т. Ничипорук, В. Лысенко. *Письма ЖЭТФ*, **101** (12), 891 (2015).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ*, **50** (7), 1188 (2008).
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **56** (8), 1457 (2014).
- [8] Mingxia Lu, Ang Li, Tianhui Wang, Dan Wang, Weiping Qin. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10**, 2135 (2010).
- [9] В.В. Старков. *Все материалы*, **4**, 13 (2009).
- [10] А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М., Физматлит, 2011).
- [11] В.И. Чепурнов. Патент РФ на изобретение № 2370851, дата рег. 20.10.2009.
- [12] Н.В. Латухина, А.С. Рогожин, С. Саед, В.И. Чепурнов. *Изв. вузов. Матер. электрон. техн.*, **4**, 284 (2014).
- [13] B.Q. Wei, J.W. Ward, R. Vajtai, P.M. Ajayan, R. Ma, G. Ramanath. *Chem. Phys. Lett.*, **354**, 264 (2002).
- [14] В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева, И.Н. Мазов. *Рос. хим. журн.*, **48** (5), 37 (2004).
- [15] А.И. Харламов, Н.В. Кириллова, С.Н. Каверина. *Теор. эксперим. химия*, **38** (4), 232 (2002).
- [16] S. Nakashima, H. Harima. *Phys. Status Solidi A*, **162**, 39 (1997).
- [17] Xinfu Qiang, Hejun Li, Yulei Zhang, Song Tian, Jianfeng Wei. *Mater. Lett.*, **107**, 315 (2013).
- [18] H. Campbell, P.M. Fauchet. *Solid State Commun.*, **58**, 739 (1986).
- [19] K. Narita, Y. Hijikata, H. Yaguchi, S. Yoshida, S. Nakashima. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43** (8A), 5151 (2004).
- [20] J.Y. Fan, H.X. Li, W.N. Cui. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 021906 (2009).
- [21] Lin Dong, Guosheng Sun, Liu Zheng, Xingfang Liu, Feng Zhang, Guoguo Yan, Wanshun Zhao, Lei Wang, Xiguang Li, Zhanguo Wang. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 245102 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Structural and optical properties of silicon carbide nanowires fabricated by high temperature carbonization of silicon nanostructures

A.V. Pavlikov¹, N.V. Latushina², V.I. Chepurnov², V.Yu. Timoshenko^{1,3}

¹ Lomonosov Moscow State University, (Faculty of Physics), 119001 Moscow, Russia

² Samara State Aerospace University, 443086 Samara, Russia

³ National Research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract During high temperature carbonization of porous silicon and silicon nanowires the threadlike structures of silicon carbide (SiC) were obtained with diameters of 40–50 nm, that were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and infrared reflection. The results of X-ray diffraction and Raman spectroscopy evidence that cubic 3C-SiC polytype dominates in the investigated samples. The shape of the reststrahlen band near 800–900 cm⁻¹ in the infrared reflection spectra indicates the presence of free charge carriers. The possibility of utilizing the obtained SiC nanowires in devices for microelectronics, photonics and gas sensing is discussed.