

06

Получение и характеристика массивов Si-вискеро́в, покрытых SiC на остриях

© И.С. Волчков, А.В. Буташин, М.Е. Гиваргизов, А.Н. Дерябин, В.М. Каневский

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия
E-mail: volch2862@gmail.com

Поступило в Редакцию 1 августа 2024 г.

В окончательной редакции 5 сентября 2024 г.

Принято к публикации 17 сентября 2024 г.

Получены массивы Si-вискеро́в двух типов (с упорядоченной „классической“ и „треугольной“ структурой), покрытых на остриях тонким слоем кубического полита SiC (3C-SiC). Результаты рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии и рамановской спектроскопии свидетельствуют об образовании тонкого слоя указанного полита SiC на верхушках Si-вискеро́в, а также о наличии свободного фуллереноподобного углерода. На образцах с треугольной структурой, где часть поступающего пара Si уходит на пленочный рост по механизму пар–кристалл, наблюдается более интенсивное образование оксида кремния (SiO₂), а также поликремниевых кислот, что связано с большей свободной площадью активной поверхности Si-подложки.

Ключевые слова: карбид кремния, вискеро́в, рамановская спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.02.59560.20080

Карбид кремния (SiC) является широкозонным полупроводником ($E_g \sim 2.4\text{--}3.2\text{ eV}$ [1]) с непрямозонной структурой. Известно, что существует большое количество политипов кристалла SiC: кубический 3C-SiC [2,3], гексагональные 4H-SiC [4] и 6H-SiC [5], каждый из которых за счет своих уникальных свойств находит применение в различных областях: в фотодетекторах [4], в виде нано- и микрокристаллических порошков для армирования легких металлов и сплавов [6], в 3D-печати [7], МОП-транзисторах (МОП — металл–оксид–полупроводник) [8,9] и устройствах полевой эмиссии [10,11].

3C-SiC можно применять в МОП-транзисторах, работающих в диапазоне напряжений 600–1200 В [8]. Ширина запрещенной зоны в 3C-SiC (2.3 eV) на 0.9 eV меньше, чем у 4H-SiC. Следовательно, „ближние интерфейсные ловушки“, ограничивающие подвижность носителей заряда в канале, в МОП-транзисторах на основе 4H-SiC локализованы в зоне проводимости 3C-SiC и не должны оказывать влияния на транспортные свойства [9]. Кристаллографическая совместимость 3C-SiC с кремнием позволяет выращивать гетероэпитаксиальные пленки и структуры 3C-SiC на Si-подложках [12–15].

При этом получение эпитаксиальных пленок и наноструктур на Si-подложках или Si-вискеро́в имеет определенные сложности. Прежде всего некоторое несоответствие решеток 3C-SiC и Si ($\sim 20\%$ [1]) создает напряжение на гетерогранице, которое высвобождается за счет образования кристаллографических дефектов, таких как дефекты упаковки, дислокации, двойники, включения и т.д. [14,15]. Кроме того, разница между коэффициентами термического расширения SiC и Si (от 8 до $\sim 23\%$ [13]) вызывает большое напряжение на этапе охлаждения после осаждения SiC на Si [16].

В связи с этим большой интерес представляет получение тонких эпитаксиальных пленок и наноструктур SiC на Si-подложках или Si-вискеро́в без использования методик осаждения SiC. Разработке методики получения покрытий SiC на Si-вискеро́в и посвящена настоящая работа.

В работе использовались два типа Si-подложек с ориентацией (111) с массивами Si-вискеро́в, выращенными по методу пар–жидкость–кристалл [17,18] вдоль тройной оси $\langle 111 \rangle$. Естественный слой SiO₂ на выращенных вискеро́вах не превышал 2 nm [19].

Использовались подложки с „классическими“ регулярными массивами Si-вискеро́в (рис. 1, *a, c*), а также подложки с массивами Si-вискеро́в, в которых часть поступающего пара Si уходила на пленочный рост по механизму пар–кристалл, в результате чего образовывалась регулярная „треугольная“ структура подложки с Si-вискеро́вами (рис. 1, *b, d*).

На подложки обоих типов наносился тонкий слой углерода методом термического напыления, после чего образцы помещались в установку вакуум-термического отжига „Икар-М“. Отжиг проводился при температуре 1100°C в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ Pa в течение 2 h.

Отожженные образцы исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА) и рамановской спектроскопии. РЭМ- и ЭДС-исследования проводились на растровом электронном микроскопе JCM 6000 Plus (Jeol, Япония) в режиме вторичных электронов с ускоряющим напряжением 10 kV для РЭМ и 15 kV для ЭДС. РФА-анализ проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (Panalytical, Нидерланды) в геометрии по Брэггу–Брентано с использованием мед-

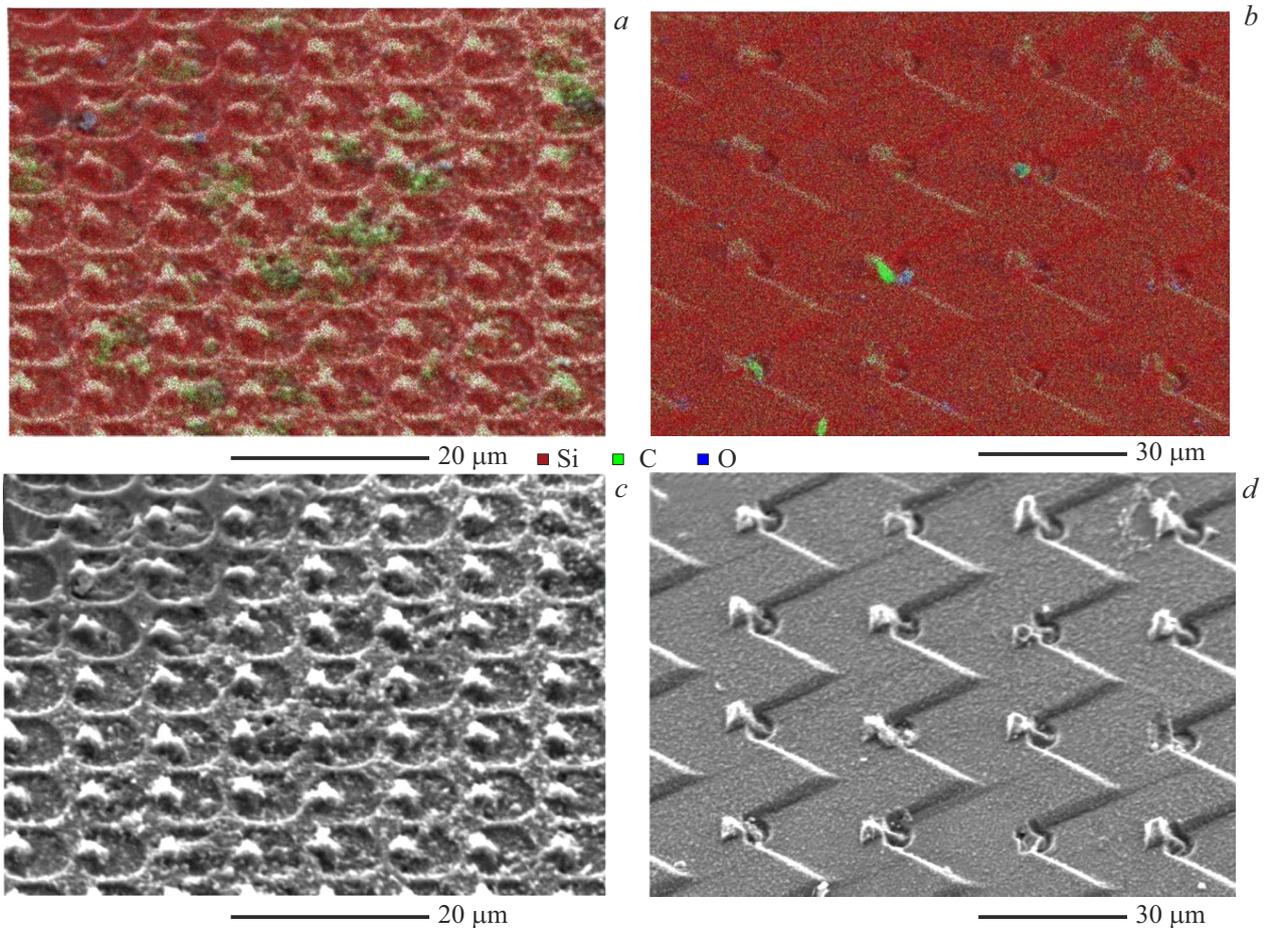


Рис. 1. Массивы Si-вискеров, покрытые тонким слоем SiC на остриях: карта распределения элементов (a) и РЭМ-изображение (c) образца с классической регулярной структурой; карта распределения элементов (b) и РЭМ-изображение (d) образца с треугольной регулярной структурой. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

ного излучения ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$). Рамановская спектроскопия осуществлялась с использованием NTEGRA SPECTRA („НОВА СПб“, Россия) с длиной волны лазера $\lambda = 532 \text{ nm}$. Съемка производилась в направлении пучка лазера перпендикулярно поверхности подложки.

Исследуемые образцы после этапов нанесения углерода и вакуумного отжига представляли собой массивы Si-вискеров, покрытых тонким слоем SiC на остриях. Результаты построения карты распределения элементов (рис. 1) показывают, что имеется локализация скоплений углерода на остриях Si-вискеров, которая может указывать либо на образование тонкой пленки углерода на Si-вискерах, либо на образование SiC. При этом скопления кислорода на верхушках вискеро́в не обнаружено, однако присутствуют незначительные скопления O на поверхности подложки с треугольной структурой. Также наблюдается относительно равномерный слой углерода на самой подложке Si.

Результаты РФА (рис. 2, a) показывают присутствие как рефлексов, относящихся к β -фазе 3C-SiC, так и рефлекса фуллереноподобной фазы углерода — C_{60} . В случае образца с треугольной структурой наблюдаются

также пики SiO_2 , что подтверждается результатами картирования (рис. 1, b). Это может свидетельствовать о частичном окислении поверхности подложки. Также наблюдается пик при $2\theta \approx 36.3^\circ$, который можно соотнести с пиком фаз поликремниевых кислот.

Данные рамановской спектроскопии (рис. 2, b) подтверждают результаты РЭМ и РФА. Так, наблюдаются пики Si при 304 и 522 cm^{-1} , пики 3C-SiC при 774 и 944 cm^{-1} , соответствующие полосам поглощения TO- и LO-мод колебаний Si-C в точке Γ кубического полита́па карбида кремния β -SiC (3C-SiC), а также пик при 980 cm^{-1} . Рамановский пик при 980 cm^{-1} связан с поверхностной группой Si-OH [20], общее содержание которой на единицу массы зависит от удельной поверхности образца. Это соотносится с данными рамановской спектроскопии, где данный пик более интенсивен у образца с треугольной структурой, имеющего большую площадь активной поверхности Si-подложки. Малая интенсивность пика полосы поглощения TO связана с геометрией съемки относительно Si-вискеро́в, на верхушках которых расположены слои SiC. Это подтверждает локализацию SiC на остриях Si-вискеро́в.

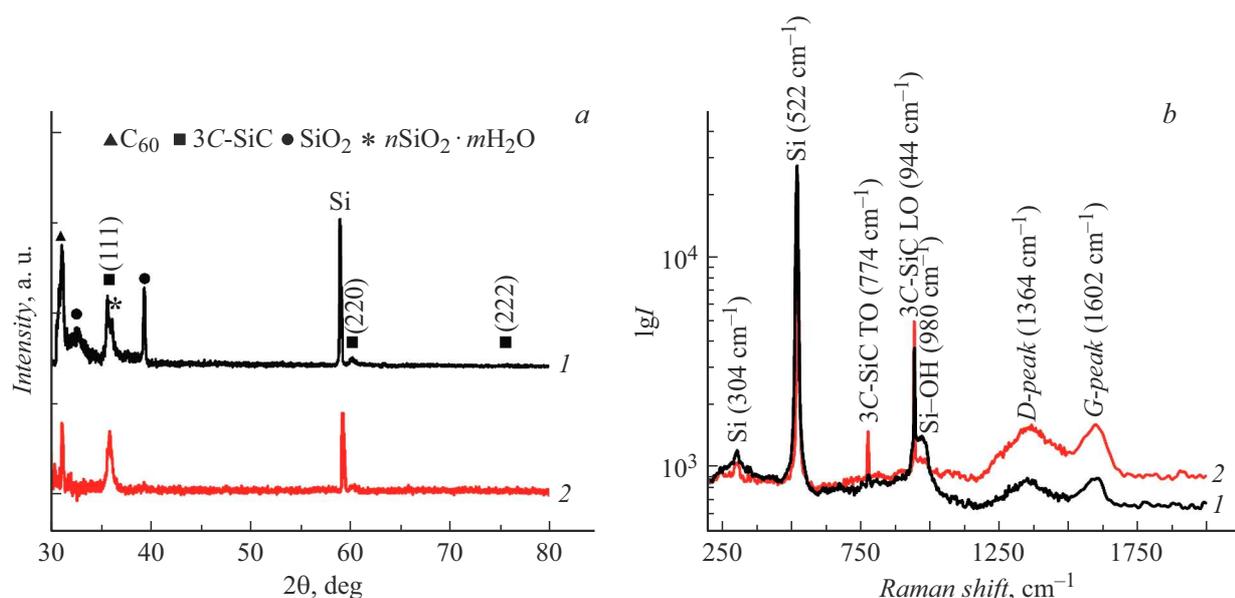


Рис. 2. Рентгенограммы (a) и рамановские спектры (b) исследуемых образцов массивов Si-вискеров, покрытых SiC на остриях. 1 — образец с треугольной регулярной структурой, 2 — образец с классической регулярной структурой.

Также наблюдаются пики при 1364 и 1602 cm^{-1} , соответствующие моде колебаний A_{1g} микрокристаллов графита и валентному колебанию E_{2g} в плоскости решетки графита. Пик D при 1364 cm^{-1} обусловлен атомами углерода на краю графенового слоя поликристаллических углеродных материалов, состоящих из множества мелких микрокристаллов графита или аморфного алмазоподобного углерода. Пик при 1602 cm^{-1} соответствует слоям графита на поверхности вискеро-в, возникающих при высокотемпературном отжиге ($> 1000^\circ\text{C}$) в условиях вакуума. Присутствие данных пиков подтверждает наличие свободного углерода, не прореагировавшего с Si-вискерами, что наблюдается как на результатах картирования (рис. 1), так и на рентгенограммах (рис. 2, a). Отношение интенсивностей пиков D и G (I_D/I_G) есть мера беспорядка структуры свободного углерода: чем выше его значение, тем выше степень беспорядка свободного углерода [21]. В нашем случае отношение выше у образца с классической структурой ($I_D/I_G = 1.05$).

В результате были получены массивы Si-вискеро-в двух типов, выращенных по методу пар–жидкость–кристалл и покрытых тонким слоем SiC на остриях. Показано, что предложенная в работе методика нанесения тонкого слоя углерода с последующим термическим отжигом приводит к образованию тонких слоев политипа 3C-SiC на остриях Si-вискеро-в. В образцах с треугольной структурой, где часть поступающего пара Si уходит на пленочный рост по механизму пар–кристалл, наблюдается более интенсивное образование оксида кремния SiO_2 , а также фазы со связью Si–OH, что обусловлено большей свободной площадью активной поверхности Si-подложки. При этом в исследуемых образцах присут-

ствует свободный углерод. В связи с этим для полноты протекания реакции образования слоя SiC в дальнейших работах предполагается оптимизировать технологические параметры, такие как толщина наносимого слоя углерода, температура и время отжига. Полученные результаты позволяют говорить о применимости данного метода для создания двухслойных структур Si/SiC, перспективных для использования в качестве элементов МОП-транзисторов и устройств полевой эмиссии.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Cimalla, J. Pezoldt, O. Ambacher, J. Phys. D: Appl. Phys., **40** (20), 6386 (2007). DOI: 10.1088/0022-3727/40/20/S19
- [2] M. Agati, S. Boninelli, C. Calabretta, F. Mancarella, M. Mauceri, D. Crippa, M. Albani, R. Bergamaschini, L. Miglio, F. La Via, Mater. Des., **208**, 109833 (2021). DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109833
- [3] Y.S. Wang, X.Z. Wang, Ceram. Int., **48** (17), 24571 (2022). DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.05.101
- [4] K. Wang, H. Wang, C. Chen, W. Li, L. Wang, F. Hu, F. Gao, W. Yang, Z. Wang, S. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces, **15** (19), 23457 (2023). DOI: 10.1021/acsami.3c02540
- [5] K. Kishida, Y. Shinkai, H. Inui, Acta Mater., **187**, 19 (2020). DOI: 10.1016/j.actamat.2020.01.027

- [6] S. Smirnov, D. Vichuzhanin, A. Nesterenko, A. Smirnov, N. Pugacheva, A. Konovalov, *Int. J. Mater. Form.*, **10** (5), 831 (2017). DOI: 10.1007/s12289-016-1323-6
- [7] L.C. Hwa, S. Rajoo, A.M. Noor, N. Ahmad, M.B. Uday, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **21** (6), 323 (2017). DOI: 10.1016/j.cossms.2017.08.002
- [8] H. Nagasawa, M. Abe, K. Yagi, T. Kawahara, N. Hatta, *Phys. Status Solidi B*, **245** (7), 1272 (2008). DOI: 10.1002/pssb.200844053
- [9] G. Pensl, M. Bassler, F. Ciobanu, V. Afanas'ev, H. Yano, T. Kimoto, H. Matsunami, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **640**, 32 (2001). DOI: 10.1557/PROC-640-H3.2
- [10] G.Z. Yang, H. Cui, Y. Sun, L. Gong, J. Chen, D. Jiang, C.X. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **113** (36), 15969 (2009). DOI: 10.1021/jp906167s
- [11] Z.J. Li, K.H. Li, G.Y. Song, G.H. Qiu, L.N. Yang, A.L. Meng, *J. Mater. Chem. C*, **6** (24), 6565 (2018). DOI: 10.1039/C8TC01474D.
- [12] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47** (31), 313001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, *Письма в ЖТФ*, **46** (22), 3 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.22.50298.18439 [S.A. Kukushkin, A.V. Osipov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (11), 1103 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020110243].
- [14] A. Severino, C. Locke, R. Anzalone, M. Camarda, N. Piluso, A. La Magna, S.E. Saddow, G. Abbondanza, G. D'Arrigo, F. La Via, *ECS Trans.*, **35** (6), 99 (2011). DOI: 10.1149/1.3570851
- [15] J. Yamasaki, S. Inamoto, Y. Nomura, H. Tamaki, N. Tanaka, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45** (49), 494002 (2012). DOI: 10.1088/0022-3727/45/49/494002
- [16] F. Iacopi, G. Walker, L. Wang, L. Malesys, S. Ma, B.V. Cunnig, A. Iacopi, *Appl. Phys. Lett.*, **102** (1), 011908 (2013). DOI: 10.1063/1.4774087
- [17] Е.И. Гиваргизов, *Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара* (Наука, М., 1977).
- [18] E.I. Givargizov, M.E. Givargizov, V.I. Ershov, N.I. Manshina, patent US 6816791 B1 (01.03.2005).
- [19] E.I. Givargizov, A.N. Stepanova, L.L. Aksenova, E.V. Rakova, J.L. Hatchison, N.A. Kiselev, E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, *Cryst. Rep.*, **47**, S159 (2002). DOI: 10.1134/1.1529970
- [20] A. Alessi, G. Iovino, G. Buscarino, S. Agnello, F.M. Gelardi, *J. Phys. Chem. C*, **117** (6), 2616 (2013). DOI: 10.1021/jp310314t
- [21] Q. Wen, Y. Feng, Z. Yu, D.-L. Peng, N. Nicoloso, E. Ionescu, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99** (8), 2655 (2016). DOI: 10.1111/jace.14256