



Обзор

Обзорная статья

УДК 537.9; 539.23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>**Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства. Обзор**С. А. Кукушкин[✉], А. В. Осипов*Институт проблем машиноведения РАН,
Большой проспект В.О., 61, Санкт-Петербург 199178, Российская Федерация***Аннотация**

В обзоре с единых позиций дается анализ нового метода роста эпитаксиальных пленок SiC на Si, основанного на согласованном замещении части атомов кремния в кристаллической решетке Si на атомы углерода. Изложена основная идея и теория нового метода синтеза эпитаксиальных пленок SiC на Si. Данный метод существенно отличается от классических схем выращивания тонких пленок. Разработанный метод заключается в замене части атомов Si на C прямо внутри матрицы кремния, а не при помощи нанесения атомов на поверхность подложки. Метод позволяет решить одну из основных проблем гетероэпитаксии, а именно осуществить синтез низкодефектных и ненапряженных эпитаксиальных пленок при большом различии между параметрами решетки пленки и подложки. По сути дела, впервые в мировой практике реализован метод согласованной замены атомов одного сорта другими прямо внутри исходного кристалла без разрушения его кристаллической структуры. Метод напоминает «генетический синтез» белковых структур в биологии. Качество структуры слоев, полученных данным методом, значительно превосходит качество пленок карбида кремния, выращенных на кремниевых подложках ведущими мировыми компаниями. Метод дешев и технологичен. Приведено сравнение нового метода роста с классическими методами роста тонких пленок. Изложен термодинамический и кинетический анализ процесса замещения атомов в твердой фазе. На примере образования SiC описаны механизмы протекания широкого класса гетерогенных химических реакций между газовой фазой и твердым телом. В обзоре приведено описание нового метода синтеза эпитаксиальных слоев SiC на монокристаллических подложках сапфира, в основе которого лежит метод согласованного замещения атомов. Показано, что на границе раздела SiC/Si при данном методе роста возникает интерфейсный слой с нестандартными оптическими и электрофизическими свойствами. Необычные свойства вызваны схлопыванием (усадкой) материала, при котором карбид кремния, как новая фаза, отделяется от кремниевой матрицы. Кремний подвергается аномально сильному сжатию. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи деформируются. Последнее приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si, и его превращению в «магнитный полуметалл». Эпитаксия пленок SiC на Si за счет согласованного замещения половины атомов Si на атомы C при отсутствии дислокаций несоответствия решеток обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленок SiC. Приводится описание наблюдаемых в структурах SiC/Si при комнатной температуре, в слабых магнитных полях двух квантовых эффектов – эффекта Мейснера–Оксенфельда и эффекта возникновения осцилляций Ааронова–Бома в полевых зависимостях статической магнитной восприимчивости. Приводится описание обнаруженного явления фазового перехода носителей заряда в когерентное состояние с одновременным возникновением гигантского значения диамагнетизма порядка $(1/4\pi)$ в слабых магнитных полях, что связывается с возникновением сверхпроводящего состояния.

Ключевые слова: карбид кремния на кремнии, твердофазные реакции, гетероструктуры, эпитаксиальные пленки, GaN, AlN, ZnO, спинтроника, широкозонные полупроводники, термозащитные покрытия, сверхпроводимость, эффект Мейснера–Оксенфельда, эффект Ааронова–Бома, светодиоды

✉ Сергей Арсеньевич Кукушкин, e-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

© Кукушкин С. А., Осипов А. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках государственного задания ИПМаш РАН (FFNF-2021-0001).

Благодарности: исследования проводились с использованием оборудования уникальной научной установки «Физика, химия и механика кристаллов и тонких пленок» ФГУП ИПМаш РАН (Санкт-Петербург). Авторы выражают глубокую признательность Т. В. Лавровой за помощь в оформлении рукописи данной статьи и Р. С. Телятнику за помощь по её редактированию. Особую благодарность авторы выражают редакционной коллегии журнала «Конденсированные среды и межфазные границы» за приглашение написать и опубликовать настоящий обзор в этом журнале.

Для цитирования: Кукушкин С. А., Осипов А. В. Термодинамика, кинетика и технология синтеза эпитаксиальных слоев карбида кремния на кремнии методом согласованного замещения атомов и его уникальные свойства. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 407–458. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>

For citation: Kukushkin S. A., Osipov A. V. Thermodynamics, kinetics, and technology of synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon by coordinated substitution of atoms, and its unique properties. Review. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 407–458. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10549>

Оглавление

1.	Введение	409
2.	Метод согласованного замещения атомов: процессы, притекающие в твёрдой фазе Si при росте эпитаксиальных пленок SiC на Si. Новый механизм релаксации упругих напряжений при зарождении SiC на Si.....	412
2.1.	Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (111).....	412
2.1.1.	Стадия образования дилатационных диполей — необходимое условие для бездислокационного роста SiC	412
2.1.2.	Стадия превращения дилатационных диполей в эпитаксиальный SiC	414
2.2.	Метод согласованного замещения атомов — фазовый переход первого рода через промежуточное состояние.....	420
2.3.	Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (100).....	421
3.	Квантовомеханическая теория эпитаксиального превращения кремния в карбид кремния	424
3.1.	Энергетический профиль, промежуточные и переходные состояния реакции гетерогенного синтеза SiC	425
3.2.	Переход «предкарбидного» кремния в карбид кремния на поверхности (100)	426
4.	Механизм диффузии молекул CO и SiO в Si с одновременным протеканием химической реакции превращения Si в SiC.....	428
5.	Вакансионный рост монокристаллического карбида кремния – новый этап в развитии метода согласованного замещения атомов.....	429
6.	Метод покрытия гладких и профилированных поверхностей Si сплошными сверхтонкими карбид-кремниевыми слоями	433
7.	Формирование эпитаксиальных слоев SiC на поверхности других материалов методом согласованного замещения атомов.....	434
7.1.	Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния на подложках сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).....	434
7.1.1.	Современное состояние и проблемы выращивания эпитаксиальных пленок SiC на сапфире	434
7.1.2.	Рост эпитаксиальных пленок Si на сапфире с ориентацией слоя Si (100) и (111).....	435
7.1.3.	Конверсия эпитаксиальных пленок Si, выращенных на сапфире, в эпитаксиальные пленки SiC при помощи метода согласованного замещения атомов	437
7.1.4.	Структурные и морфологические особенности формирования пленок SiC на сапфире.....	438
7.2.	Новый метод формирования защитных композитных покрытий SiC-C на графите	440
8.	Кристаллическая структура, политипизм, оптические, электрофизические, механические и другие свойства SiC на Si, синтезированного методом согласованного замещения атомов ...	443
9.	Особенности и аномалии оптических, магнитных и иных свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов	445
9.1.	Физическая природа возникновения особенностей и аномалий свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов	445
9.2.	Особенности строения поверхности эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов, выявленные методом фотоэлектронной спектроскопии.....	447

9.3.	Аномалии магнитных свойств эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов.....	451
9.4.	Электронные фазовые переходы в эпитаксиальных слоях SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов.....	451
10.	Заключение	453

1. Введение

Цель настоящего обзора — обобщить последние данные по механизмам роста, свойствам и применению плёнок карбида кремния на кремнии, синтезируемых новым методом топохимического согласованного замещения атомов. Читатель совершенно справедливо может задать следующий вопрос. Зачем нужен еще один обзор, посвященный описанию данного метода? По данной теме авторами настоящей статьи только за последние полтора года было опубликовано два обзора [1, 2] и глава в книге [3], а несколькими годами ранее были опубликованы еще три обзорных статьи [4–6]. Тема эта, однако, оказалась столь глубока и многогранна, а карбид кремния, синтезированный методом согласованного замещения атомов, проявил столь необычные свойства и они буквально ежедневно обновляются, и поэтому мы надеемся, что вопрос читателей о необходимости написания еще одной обзорной статьи по мере её прочтения отпадет сам собой.

Прежде чем приступить к описанию роста карбида кремния на кремнии, попытаемся ответить на следующие вопросы. Зачем вообще нужен карбид кремния, да еще на кремниевой подложке? Чем он превосходит другие материалы? Какими полезными свойствами он обладает? По каким параметрам он превосходит кремний?

Одним из ключевых материалов, на основе которого работает большинство современных электронных приборов, компьютеров, средств связи, датчиков, передающей и воспроизводящей аппаратуры, является кремний. Этот материал обладает как рядом преимуществ, так и некоторыми существенными недостатками. Одним из важных достоинств кремния является его доступность: производство пластин из кремния для чипов и микросхем, их полировка, очистка и резка во всем мире хорошо освоены. Поэтому электронные приборы, изготовленные на основе пластин кремния, относительно дешевы. Несмотря на это, параметры ряда электронных приборов, работающих на основе кремния, обладают рядом ограничений. Так, с повышением окружа-

ющей температуры полупроводниковые свойства кремния сильно ухудшаются, появляется нестабильность в работе приборов, сбои. Кремний не может устойчиво работать в условиях повышенной радиации, например, в космосе и вблизи ядерных реакторов. Есть у него и ряд других неустраняемых недостатков. В связи с этим в настоящее время стало ясно, что для некоторых применений необходимо использовать другие материалы, способные пусть не в полной мере, но хотя бы частично заменить кремний. К таким полупроводниковыми материалами относятся широкозонные полупроводники [7]: карбид кремния (SiC), нитрид галлия (GaN), нитрид алюминия (AlN), оксид галлия (Ga_2O_3), их твердые растворы и ряд других материалов. Эти полупроводники обладают прекрасными электрическими характеристиками и могут обеспечить работу электронных и оптоэлектронных приборов в условиях повышенных температур и в условиях повышенной радиации. Данные полупроводниковые материалы обладают высокой твердостью и высокими значениями модулей упругости. Карбид кремния, например, приближается по твердости к алмазу. Такие полупроводниковые материалы как SiC, AlN, GaN и Ga_2O_3 обладают широкой запрещенной энергетической зоной. Ширина зоны этих материалов изменяется от 2.4 эВ для кубического SiC до 6.1 эВ у AlN. Поэтому эти материалы называются широкозонными полупроводниками. Основным препятствием реализации высоких потенциальных возможностей широкозонных полупроводников является отсутствие технологий, позволяющих производить доступные по цене и качеству эпитаксиальные слои этих полупроводников. Важно обеспечить и возможность интеграции широкозонных полупроводников с традиционной кремневой электроникой. Это необходимо для того, чтобы приборы с широкозонными структурами было бы возможно изготавливать на кремниевых подложках, технология производства которых и технология обработки в настоящее время доведены до совершенства. В настоящее время решением этой проблемы занимаются все про-

мышленно развитые страны и крупнейшие электронные компании мира.

Карбид кремния (SiC) является единственным бинарным соединением кремния и углерода, существующим в твердой фазе при нормальных условиях. Карбид кремния — широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны, лежащей между 2.32 эВ и 3.24 эВ в зависимости от поли типа карбида кремния. Монокристаллический SiC обладает высокой напряженностью пробивного электрического поля, высокой скоростью дрейфа электронов и высокой теплопроводностью. Благодаря на порядок большему значению поля пробоя SiC по сравнению с кремнием при одном и том же значении напряжения пробоя уровень легирования SiC-диода может быть на два порядка выше, чем у кремниевого. Карбид кремния — радиационно стойкий материал. Высокая теплопроводность SiC (на уровне теплопроводности меди) значительно упрощает проблему теплоотвода от приборов. Это свойство в сочетании с высокими допустимыми рабочими температурами и большими скоростями насыщения носителей заряда (большие токи насыщения полевых транзисторов) делает SiC-приборы весьма перспективными для использования в силовой электронике. Кроме того, высокая температура Дебая, определяющая температуру, при которой возникают фононы, позволяет говорить о высокой термической стабильности SiC. Таким образом, практически по всем важным критериям карбид кремния превосходит классические полупроводниковые материалы Si и GaAs. По иронии судьбы активное использование карбида кремния в микроэлектронике началось лишь в последнее время, несмотря на то, что карбид кремния является одним из первых материалов твердотельной электроники. Еще в 1907 году Х. Раунд наблюдал свечение при прохождении электрического тока через кристалл SiC. Более подробно электролюминесценцию карбида кремния в 1923–1940 годах исследовал Олег Лосев. Лосев также установил существование связи между выпрямлением и электролюминесценцией в SiC. Таким образом, два важнейших для полупроводниковой электроники явления — электролюминесценция и выпрямительные свойства *p-n* структур впервые были обнаружены на кристаллах SiC.

Современный рынок требует создания нового типа светодиодов, полупроводниковых лазеров, транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда (HEMT), сенсоров и датчи-

ков контроля газов, СВЧ приборов, оптических переключателей. В последнее время возникла острая необходимость как в светодиодах, излучающих жесткое ультрафиолетовое излучение, так и в датчиках ультрафиолетового излучения. Создать подобного рода светодиоды и датчики возможно с использованием таких широкозонных полупроводников, как AlN, GaN. В настоящее время, однако, отсутствуют дешевые и высококачественные собственные подложки этих материалов. Как правило, данные материалы выращивают на подложках сапфира и карбида кремния. Таким образом, карбид кремния является незаменимым материалом и как подложка для создания гетероструктур на основе таких широкозонных полупроводников как нитриды галлия и алюминия. Именно на гетероструктурах, созданных на основе соединений нитрида галлия, выращенных на подложках SiC, возможно создание транзисторов с высокой подвижностью носителей заряда, мощных светодиодов и голубых лазеров.

Многие годы использование монокристаллического SiC в электронике сдерживалось высокой стоимостью SiC и сложностью его получения. В настоящее время эта проблема постепенно решается. Однако исследователи ищут иные пути получения SiC. Одним из таких путей является синтез эпитаксиальных слоев SiC на кремниевой подложке. Есть все основания считать, что в будущем подобные структуры займут свою нишу в микро- и оптоэлектронике, поскольку они сочетают свойства одного из основных материалов электроники кремния, со свойствами такого широкозонного материала как карбид кремния. Эти материалы значительно дешевле монокристаллов SiC. Более того, имеется возможность выращивать слои SiC на подложках Si большого диаметра.

Сложность получения пленок SiC эпитаксиального качества во многом обуславливается тем, что SiC кристаллизуется в более чем 250 различных кристаллических структурах (политипах), причем только один из этих политипов — кубический (3C-SiC). Остальные политипы обладают гексагональной или ромбической симметрией. Кубический политип — самый узкозонный из всех политипов карбида кремния и по максимальной рабочей температуре незначительно превосходит такой полупроводник, как фосфид галлия (GaP). Ширина запрещенной зоны политипа 3C-SiC составляет 2.32 эВ. Несмотря на то, что ширина запрещенной зоны поли-

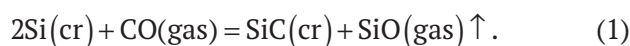
типа 3C-SiC меньше ширины запрещённых зон гексагональных политипов, и пробивное электрическое напряжение у этого политипа меньше, чем у гексагональных полипов SiC, его электрические свойства значительно более изотропны, чем свойства гексагональных и ромбических политипов SiC. Кроме того, подвижность носителей заряда в нем очень высока. И, наконец, самое важное: для роста на кубическом кремнии политип 3C-SiC является самым подходящим политипом, поскольку кристалл кремния, используемый в качестве подложки, обладает кубической симметрией. На сегодняшний день коммерческие монокристаллы политипа 3C-SiC отсутствуют. Поэтому единственная возможность получить кубический политип SiC – выращивать слой 3C-SiC на кремниевой подложке.

Первые попытки получения пленок SiC на кремниевых подложках были выполнены С. Нишино [8]. Он предложил для формирования пленок SiC использовать стандартную методику химического осаждения из газовой фазы (CVD), широко используемую для синтеза полупроводниковых структур. В качестве источника углерода и кремния служили метилтрихлорсилан CH_3SiCl_3 и смеси SiH_4 и C_2H_8 [8]. На основе выращенных пленок были созданы несколько типов полевых транзисторов. Однако параметры этих приборов, как и качество самих пленок, было низким. Связано это с тем, что параметры решеток Si и SiC отличаются примерно на 19 %. Это первая (и основная) проблема, препятствующая получению эпитаксиальных пленок SiC на Si. Вследствие различия параметров решеток Si и SiC на границе между пленкой и подложкой образуется большое количество дислокаций несоответствия и других дефектов роста, толстые пленки SiC на Si, толщиной более 1 мкм, содержат трещины. Вторая, не менее сложная проблема – большое различие в тепловых коэффициентах расширения между Si и 3C-SiC. Согласно данным, приведённым в [9], линейный коэффициент термического расширения 3C-SiC равен $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, в то время как линейный коэффициент расширения Si принимает значение равное $2.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В результате при охлаждении пластины Si со слоем SiC от температуры роста до комнатной температуры возникает сильный изгиб пластины и трещины. В обзоре [10] приведена картинка прогиба пластины Si с эпитаксиальной пленкой SiC. И, наконец, третья проблема связана с низкой температурой плавления Si (Si плавится при температуре 1412 °C). Невозможно

выращивать пленки SiC, синтезированные на Si, при температурах равных и выше 1500 °C. При температурах выше 1500 °C диффузионная подвижность компонентов и скорость химической реакции между компонентами, из которых выращивают SiC, достаточно высокие. Это позволяет реализовать ориентированное зарождение двумерных зародышей SiC. Потому для того, чтобы росли пленки SiC при температурах ниже 1412 °C, исследователям приходится применять различные методы предварительной модификации поверхности Si. В обзоре [11] был проведен анализ большого массива экспериментальных данных по росту пленок SiC на Si, посвященных этому вопросу. Оказалось [10,11], что для получения пленок приемлемого качества, подложка Si перед ростом должна быть карбонизирована. Буферный слой SiC, выращенный в результате карбонизации, служит затравкой для дальнейшей эпитаксии слоев 3C-SiC и оказывает значительное влияние на их деформацию. Однако карбонизация не смогла решить кардинально проблему получения слоев 3C-SiC с низким, пригодным для создания коммерческих полупроводниковых приборов, содержанием дефектов.

Ниже будет описана основная причина, не позволившая исследователям, используя метод карбонизации, получать низкодефектные слои 3C-SiC и, тем самым, формировать высоко ориентированный затравочный слой для дальнейшего роста SiC.

В 2008 году в работе [12] был теоретически предсказан, экспериментально подтвержден и запатентован [13] новый метод синтеза эпитаксиальных пленок карбида кремния (SiC) на кремнии (Si). Метод [12] основан на химическом превращении (конверсии) поверхностных слоёв кремния (Si) в эпитаксиальные слои карбида кремния за счет химического взаимодействия газообразного монооксида углерода (CO) с поверхностью кремниевой подложки по реакции (1).



Этот метод в более поздних работах был назван методом согласованного замещения атомов (Method of Coordinated Substitution of Atoms (MCSA)), который ниже мы будем называть методом MCSA [14]. Термин «согласованный» означает, что новые химические связи образуются одновременно и согласованно с уничтожением старых связей, что приводит к сохранению структуры химических связей. В дальнейшем в

[4–12] была развита последовательная теория, описывающая весь спектр связанных между собой физико-химических процессов, протекающих при топохимическом превращении Si в SiC.

Подробное описание процессов роста SiC методом MCSA, проведенных за период с момента начала работ в 2004 году и по 2014 г., можно найти в обзорах [10–12]. В этих публикациях приведено описание как теоретических, так и экспериментальных исследований; там же можно найти и подробное описание установки, на которой осуществляется рост SiC. В этих работах описан и ряд чисто технологических приемов, необходимых для получения слоев SiC высокой степени кристаллического совершенства.

В данном обзоре мы не будем на этом останавливаться. Здесь лишь кратко опишем основную технологическую канву процесса превращения SiC на Si, а затем перейдем к описанию новых, полученных начиная с 2014 года, теоретических и экспериментальных данных по росту и структуре плёнок SiC.

2. Метод согласованного замещения атомов: процессы, притекающие в твёрдой фазе Si при росте эпитаксиальных пленок SiC на Si. Новый механизм релаксации упругих напряжений при зарождении SiC на Si

2.1. Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (111)

2.1.1. Стадия образование дилатационных диполей — необходимое условие для бездислокационного роста SiC

В этом параграфе мы кратко изложим основные теоретические положения метода MCSA. Ранее они уже неоднократно излагались в ряде наших обзорных статей [1–6] в том или ином виде. Для удобства читателя мы кратко повторим эти результаты, а затем перейдём к описанию новых данных.

В основе метода MCSA лежит «сборка» новой матрицы карбида кремния на основе старой матрицы кремния путем частичной замены кремниевых атомов, находящихся в кристаллической матрице подложки, на атомы углерода. «Сборка» матрицы SiC осуществляется за счет химической реакции (1). Реакция (1) протекает в две стадии [4–6, 15–20]. На первой стадии образуется промежуточное состояние в кремнии (аналог активированного комплекса): «кремниевая вакансия – атом углерода – матрица кремния» (C–V_{Si}). Атомы углерода на этой стадии располагаются

в межузельных позициях кремниевой матрицы. Можно сказать, что образуется метастабильная сверхрешетка вблизи кремниевой поверхности. На втором этапе реакции она переходит в карбид кремния, а освободившиеся вакансии сливаются в поры, образующиеся под слоем карбида кремния. В кристалле кубической симметрии эти два центра дилатации (атом углерода и кремниевая вакансия) упруго взаимодействуют друг с другом. Если дилатационные диполи расположены перпендикулярно плоскости (111) кремния, то они притягиваются друг к другу [15–20]. При этом практически вся дилатационная упругая энергия, возникшая из-за внедрения атома углерода и образования вакансии, релаксирует [15–20]. Поскольку на одной из стадий превращения Si в SiC происходит образование дефектов (C–V_{Si}), и между ними возникает механическое упругое взаимодействие, то нам пришлось столкнуться с необходимостью вывода формулы энергии их взаимодействия. В результате была развита теория упругого взаимодействия двух точечных дефектов в кристаллах кубической и гексагональной симметрий [15, 16, 21], и была выведена формула энергии взаимодействия двух точечных дефектов в этих кристаллах. Для кристаллов кубической симметрии энергия взаимодействия $E_{int}(\cos \varphi(x, y, z))$ двух точечных дефектов имеет вид [15, 16, 21]:

$$E_{int}(\cos \varphi(x, y, z)) = \frac{E_0 \left(\cos^4 \varphi_x + \cos^4 \varphi_y + \cos^4 \varphi_z - \frac{3}{5} \right)}{r^3}, \tag{2}$$

где $E_0 = 15K(3c_{11} - 4c_{44})\Omega^I\Omega^{II}\eta / 8\pi(c_{12} + 2c_{44})$; $K = (c_{11} + 2c_{12}) / 3$ – модуль всестороннего сжатия (у Si $K^{Si} = 0.98 \cdot 10^{11}$) Н·м⁻²; c_{11} , c_{12} , и c_{44} модули упругости кубического кристалла; у Si $c_{11} = 1.66 \cdot 10^{11}$ Н·м⁻², $c_{12} = 0.633 \cdot 10^{11}$ Н·м⁻², $c_{44} = 0.796 \cdot 10^{11}$ Н·м⁻²; $\eta = (c_{11} - c_{12} - 2c_{44}) / c_{44}$ – параметр анизотропии кристалла, равный для Si $\eta = -0.689$; Ω^I и Ω^{II} связаны с разностью объемов включения и вакансионной полости; r – расстояние между дефектами; $\cos \varphi_i = x_i / r$ – направляющие косинусы между осями x, y, z и направлением прямой, соединяющей центры взаимодействующих дефектов. Величина $\cos^4 \varphi_x + \cos^4 \varphi_y + \cos^4 \varphi_z - 3/5$ имеет максимум в направлении (100), равный 0.4, минимум в направлении <111>, равный -0.27 и седловую точку -0.1 в направлении <110>. Поэтому наибольшее притяжение между точечными дефектами происходит в случае, если эти дефекты

лежат в междоузлиях, расположенных вдоль направлений <110> кремния, т. е. если атом углерода располагается в междузельной позиции под плоскостями (111) вдоль плоскости ($\bar{1}10$), а вакансия по отношению к этому атому должна быть расположена вдоль направления <111>. В этом случае притяжение между кремниевой вакансией и атомом углерода будет максимальным. Энергия взаимодействия обратно пропорциональна кубу расстояния между дефектами. Такая система представляет собой устойчивый комплекс, который по аналогии с электрическим диполем был назван дилатационным диполем [15,16]. Формула (2) в данном виде впервые была получена в работе [21]. Отметим, что взаимодействие двух точечных диполей в кристаллах кубической симметрии впервые исследовал Эшелби [22]. В последствии выяснилось, что знак энергии взаимодействия, полученный им, должен быть заменен на противоположный. Неверным оказался и знак взаимодействия точечных дефектов при выводе формулы энергии взаимодействия из анизотропной тензорной функции Грина, полученной Лифшицем и Розенцвельгом [23]. Подробное изложение вопроса о взаимодействии точечных дефектов в анизотропных средах можно найти в [15, 16, 21–24].

Полная упругая энергия кристалла при образовании в его объеме взаимодействующих дефектов имеет вид [16]:

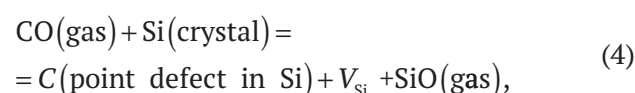
$$W(\cos \varphi(x, y, z)) = E_C + E_v + E_{int}(\cos \varphi(x, y, z)). \quad (3)$$

В уравнении (3) E_v – упругая механическая энергия, возникающая в кристалле Si из-за деформации, вызванной удалением атома Si и образованием вакансии кремния; E_C – упругая механическая энергия, возникающая в кристалле Si из-за деформации, вызванной внедрением углерода в междоузельное пространство решетки Si; величины этих энергий E_v и E_C определяются из выражения $E_{C,v} = \frac{2\mu^{Si} K^d}{3K^d + 4\mu^{Si}} \frac{(V^d - V^{Si,m})^2}{3V^{Si}}$;

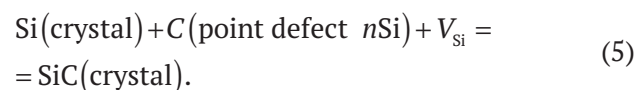
V^d – объем, занимаемый дефектом (вакансией Si или C в междоузелье) в кремнии; $V^{Si,m}$ – объем междузельной позиции в кремнии; μ^{Si} – модуль сдвига Si, $\mu^{Si} = 5.2 \cdot 10^{10}$ Нм⁻²; K^d – модуль всестороннего сжатия точечного дефекта (вакансии Si или C в междоузелье). Поскольку атом углерода и вакансия моделируются точечными несжимаемыми центрами дилатации, то модули их объемного сжатия можно положить равным $K^d = \infty$; V^{Si} объем, приходящийся на один атом

в кремнии, $V^{Si} \approx 2.0 \cdot 10^{-29}$ м³. Расчёты величин упругой энергии по формулам (2) и (3) можно найти в работах [15, 16]. Расчеты показали, что дилатационная упругая энергия может релаксировать полностью за счет одних только диполей. Время жизни дилатационных диполей при температурах 1100–1250 °С составляет примерно $\sim 10^{-1} \div 1$ с, поэтому упругие диполи играют еще и роль упорядочивающих центров эпитаксии. Если точечные дефекты будут расположены вдоль направления <100>, то, напротив, они будут отталкиваться, диполи не будут образовываться, а возникшая при этом большая упругая энергия, делает невыгодным расположение дефектов вдоль направления <100>, что ведет к разориентации слоев.

Таким образом, на первой стадии реакции молекула СО взаимодействует с поверхностью кремниевой подложки и распадается на атом углерода и атом кислорода. Атом кислорода вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой образуется газ SiO. Газ SiO удаляется из системы, а на месте атома кремния подложки, превратившегося в газ SiO, образуется вакансия. Освободившийся в результате химической реакции из молекулы СО активный (энергетически возбужденный) углерод смещается в междоузельную позицию в решетке кремния [5, 14, 20]. Эту стадии можно записать следующим образом:



где V_{Si} – кремниевая вакансия. Именно на этой стадии образуется промежуточная фаза так называемого «предкарбидного» кремния. Эта фаза представляет собой кремний, насыщенный парами дефектов $C + V_{\text{Si}}$. Как следует из (4), пары точечных дилатационных дефектов C и V_{Si} образуются и исчезают всегда парами. «Предкарбидный» кремний фактически представляет собой кремний, где каждый второй атом Si замещен реакцией (4) на атом C. Одна ячейка Si содержит, таким образом, 4 пары дилатационных дефектов $C + V_{\text{Si}}$, т. е. в «предкарбидном» кремнии уже все готово для превращения кремния в карбид кремния. Этот процесс происходит на следующей стадии реакции, которая описывается уравнением (5):



На этой стадии атомы углерода согласованным образом смещаются по направлению к кремниевым вакансиям, образуя карбид кремния. Итоговая топохимическая реакция (1) получается суммированием стадий (4) и (5). Именно упругое взаимодействие между парами точечных дилатационных дефектов C и V_{Si} и определяет кинетику реакции (1). Важно подчеркнуть, что фазовый переход первого рода (5) протекает согласованным образом, т. е. разрыв старых связей между атомами и образование новых связей протекают одновременно и согласованно, что фактически и обеспечивает высокое кристаллическое совершенство пленки карбида кремния. Такое превращение всегда сопровождается образованием пустот, так как объем ячейки Si в два раза больше объема ячейки SiC. Длина всех связей уменьшается на 20 %, а именно с 2.35 до 1.88 нм. Фазовый переход первого рода (5) протекает послойно, т. е. одновременно превращаются в SiC несколько слоев предкарбидного кремния со сдвигом пленки перпендикулярно поверхности подложки. Константа химической реакции (5) примерно на два порядка выше константы химической реакции (4), поэтому стадия (5) протекает заметно позже стадии (4) и намного быстрее ее. Этим можно объяснить тот факт, что пленка SiC образуется достаточно однородной по толщине и без заметных пустот. Все пустоты оказываются в кремнии под пленкой SiC [1–6, 18–20].

Удивительной особенностью реакции (1) является то, что эта реакция завершается образованием карбида кремния, а не идет далее до образования углерода или даже алмаза. Связано это как со стадией (4), так и со стадией (5). Для протекания реакции (4) необходимо наличие «свободного пространства» в ячейке кремния для размещения в нем атома углерода. Только один атом углерода может разместиться внутри этой ячейки. Именно поэтому могут быть замещены только четыре атома в решетке кремния, а не все его восемь атомов. В противном случае мы получили бы очень сильно упруго растянутую решетку алмаза. Для этого потребовалась бы преодолеть очень большую энергию активации. Такая реакция при данных условиях протекать не может. Не может протекать даже более простая реакция размещения углеродного атома в каждой кристаллической ячейке кремния. Атомы углерода могут находиться внутри ячейки только в том, и том случае, если из ячейки кремния удален один атом кремния, т. е. ячей-

ка содержит кремниевую вакансию. Причем точечные дефекты (углерод и вакансия) должны быть строго расположены вдоль определенного кристаллографического направления в Si [111]. Только в этом случае из-за упругого механического притяжения дилатационных дефектов их общая упругая энергия равна нулю. В противном случае и вдоль других кристаллографических направлений в Si реакция (4) не происходит. Таким образом, реакция (4) не только «отбирает» нужные ей четыре атома Si, но и «выделяет» в пространстве кристалла одно единственное направление, вдоль которого формируется будущая кристаллическая решетка SiC. Но реакция (4) недостаточно для перехода Si в SiC. Завершает процесс синтеза SiC реакция (5). При протекании реакции (5) важно то, что пять образующихся в результате этой реакции кристаллических ячеек SiC, практически точно совпадают с четырьмя ячейками Si [4, 10]. В результате реакция смещения атомов (5) происходит с минимальными затратами энергии. Именно реакция (5) завершает процесс «окончательной стыковки» кристаллических решеток.

2.1.2. Стадия превращения дилатационных диполей в эпитаксиальный SiC

Разрушение диполя ведет к росту упругой энергии кристалла кремния и, соответственно, к росту его общей свободной энергии. При разрушении диполя атом углерода должен встать на место вакансии. Это ведет с одной стороны к росту упругой энергии, а с другой стороны к снижению общей внутренней энергии системы, поскольку при этом химические связи становятся насыщенными. Если происходит только разрыв механического притяжения между дефектами, то оценка времени существования активационного комплекса при температуре 1250 °C дает примерно следующее значение $\tau_{iif} \sim 1$ с. Однако переход промежуточного вещества в карбид кремния через разрыв связи в диполе и рост упругой энергии системы не приемлемы для выращивания монокристаллического слоя карбида кремния. При таком переходе будет возможен рост только неупорядоченного дефектного слоя карбида, содержащего дислокации, трещины и т. п., поскольку упругая энергия в начале такого перехода будет высокой. Возможен иной и единственно возможный путь перехода промежуточного вещества в карбид кремния без увеличения упругой энергии в системе [5]. Обратимся к рис. 1. Если атомы углерода из межузельных

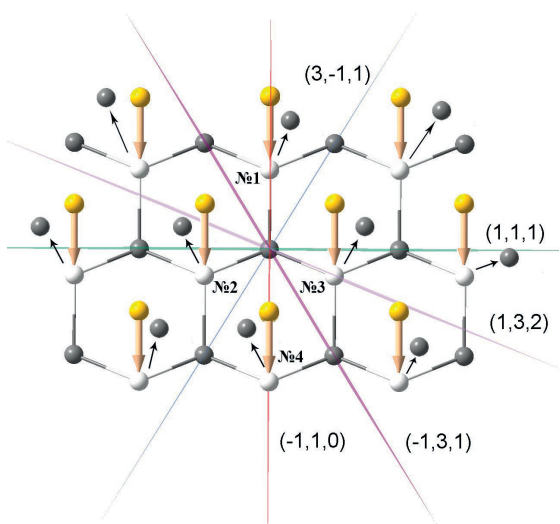


Рис. 1. Последовательность укладки плоскостей (111) решетки кремния в проекции на плоскость $(11\bar{2})$. ● – атомы кремния; ● – атомы углерода в межузельных позициях; ○ – вакансии кремния; (111) – плоскость (111); $(01\bar{1})$ – плоскость $(\bar{1}10)$; ↓ – стрелки указывают взаимодействие между дефектами с образованием дилатационного диполя; № 1–4 – номера атомов, которые необходимо удалить для образования упругих диполей

позиций сместятся в положения, занимаемые вакансиями (номера № 1–4), то в верхней части кремния образуется слой карбида кремния. В карбиде кремния параметры решетки значительно меньше, чем в кремнии. Это означает, что часть первоначального объема, занятого решеткой кремния, должна освободиться. При этом и произойдет релаксация упругой энергии. На рис. 2, как и на рис. 1, изображена последовательность укладки плоскостей (111) решетки кремния в проекции на плоскость $(11\bar{2})$. Пусть верхний слой кремния, который уже перешел в промежуточное состояние (рис. 2а), превращается в слой карбида кремния рис. 2б. Межатомное расстояние между атомами Si вдоль плоскости (111) в проекции на плоскость $(11\bar{2})$ равно 3.84 Å. Будем считать, что в промежуточном веществе межатомное расстояние не изменилось и соответствует расстоянию между атомами кремния. Расстояние между атомами С, лежащими вдоль плоскости (111) в проекции на плоскость $(11\bar{2})$ в SiC, равно 3.08 Å. Расстояние между плоскостями пяти ячеек в SiC ≈ 15.4 Å, что, с точностью до первого знака после запятой, совпадает с расстоянием между плоскостями четырех ячеек Si

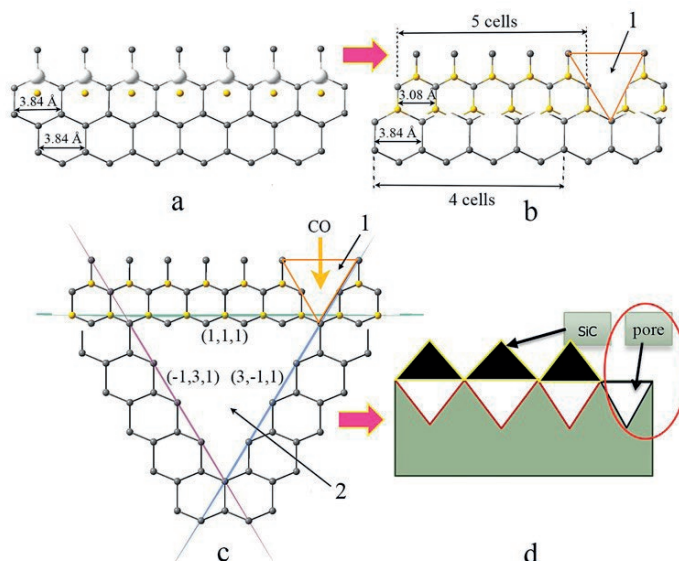


Рис. 2. Последовательные стадии превращения промежуточного комплекса (вещества) «углеродный атом – кремниевая вакансия» в карбид кремния. (а) – стадия промежуточного комплекса; (б) – стадия фазового перехода типа «смещение» с образованием карбида кремния и усадочной поры; (с) – карбид кремния, ямка травления и усадочная пора сквозь которую проникает газ CO вглубь кремния; (d) слой SiC на Si. 1 – усадочная пора; 2 – ямка травления. В проекции на плоскость $(11\bar{2})$ [5, 6]

≈ 15.4 Å. Это означает, что при превращении промежуточного вещества в карбид кремния разрываются не все связи, а только связи, несовпадающие со связями в Si (рис. 2б). При этом под тем местом, где произошел разрыв связей, а именно под слоем Si, образуется пустое пространство. Если мы рассмотрим не два слоя ячеек как на рис. 2а, а большее их число, то из чисто геометрических соображений следует, что ямки травления будут иметь пирамидальную форму. В разрезе на плоскость $(11\bar{2})$ они будут выглядеть как треугольник, ограниченный плоскостями (111), $(\bar{1}31)$ и $(3\bar{1}1)$ (рис. 2с). Форма этой фигуры будет подобна форме ямки травления, образующейся при травлении кремния [25]. Поэтому пустоты под слоем карбида кремния мы будем называть ямками травления. Одновременно с ямками травления, как видно из рис. 2б, из-за уменьшения объема материала образуются напряжения, приводящие к зарождению усадочных пор, расположенных вдоль поверхности подложки. Усадочные поры образуются в местах, кратных пяти размерам ячеек карбида кремния. Минимальная усадочная пора имеет размер, сопоставимый с размером кремниевой ячейки (рис. 2б).

Итак, слой SiC, образующийся по данному механизму, состоит из слоя пленки SiC, покрывающей треугольные поры, находящиеся под ее поверхностью, и усадочных пор, расположенных вдоль поверхности подложки (рис. 2d). Для того чтобы вырос эпитаксиальный слой карбида кремния, необходимо, чтобы часть объема, занимаемого промежуточным веществом, которая высвобождается при превращении его в пленку SiC, перераспределится бы только между пленкой и ямками травления. Образование усадочных пор является нежелательным процессом, поскольку при этом часть пленки разрывается. Переход промежуточного комплекса в карбид кремния происходит при смещении атомов углерода из межузельных позиций в кремнии в положения, занимаемые вакансиями (номера № 1–4 (рис. 1)). При таком переходе атом C соединяется с атомом Si и, поскольку атом C меньше, чем вакансия Si, то одновременно с этим образуется и вакансия в Si. Из формулы (2) следует, что при этом притяжение дефектов сменится на отталкивание, так как при этом меняется знак дефектов. В результате данного процесса общая упругая энергия системы возрастает. Чтобы этого не произошло, в системе происходит фазовый переход с образованием зародыша SiC и поры [5]. Этот процесс минимизирует общую свободную энергию данной системы. При фазовом превращении первоначальный объем промежуточного комплекса резко изменяется. Из первоначально занимаемого им объема образуется слой карбида кремния и поры. Объем образовавшегося карбида кремния значительно меньше объема, занимаемого кремнием. Это означает, что переход промежуточного вещества в карбид кремния с образованием ямок травления является типичным фазовым переходом первого рода. В работе [5] была вычислена минимальная работа образования (свободная энергия) зародыша SiC и ямки травления. Переход промежуточного вещества в карбид кремния является структурным фазовым переходом первого рода типа смещения (атомы углерода смещаются из первоначальных позиций в область кремниевых вакансий). Поскольку атом углерода смещается в положение № 1, и если верхний атом кремния не испарился, зародыш карбида кремния будет иметь форму пирамиды, а ямки травления принимают форму треугольного углубления. Для упрощения расчетов в [5] мы считали, что зародыши карбида кремния и ямки травле-

ния имеют форму плоского диска, а их радиусы и высоты одинаковы и равны соответственно r и $H/2$, что в общем случае не справедливо. На рис. 3 изображена схема превращения промежуточного комплекса в зародыш SiC и ямку травления. Как можно видеть, слой карбида кремния образуется вблизи поверхности кремниевой подложки, выходя на ее поверхность. Этот слой лишь частично когерентно, без механических деформаций, связан с нижележащими атомами кремния. Под остальной поверхностью зародыша находится пора. Если бы зародыш SiC полностью по всему периметру кон-

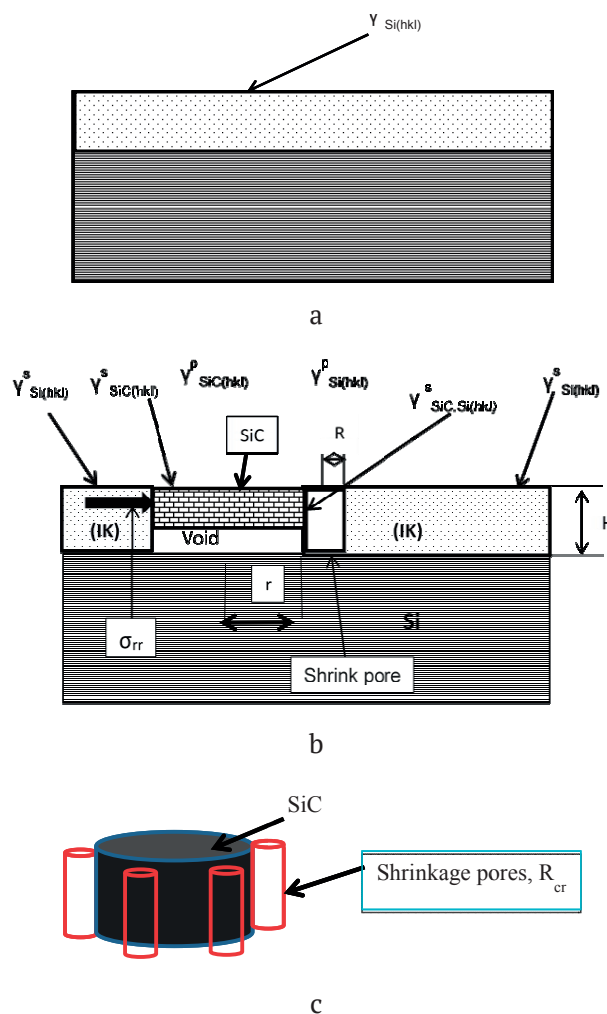


Рис. 3. Последовательные стадии превращение промежуточного комплекса (вещества) «углеродный атом – кремниевая вакансия» в карбид кремния. (а) – стадия промежуточного вещества; (б) – стадия фазового перехода типа «смещение» с образованием карбида кремния и усадочной поры; (с) – карбид кремния, ямка травления и усадочная пора, сквозь которую проникает газ CO вглубь кремния. В проекции на плоскость $(11\bar{2})$ [5]

такта был бы когерентно связан с подложкой, то выражение для минимальной работы его образования должно было бы содержать член, описывающий упругую энергию взаимодействия зародыша с подложкой. В данном случае, однако, это не так, поскольку одновременно с зародышем под его поверхностью зарождается и ямка травления (рис. 3с). Это означает, что часть материала подложки «превращается в пустоту», обращая в ноль и энергию упругого взаимодействия пленки с подложкой. И при этом, в отличие от обычного роста пленок, зародыш SiC, родившийся подобным образом, уже эпитаксиально ориентирован. Его ориентация определяется не поверхностью подложки, а внутренней ее структурой, в которой существовало промежуточное вещество — кремний с упругими диполями. Такой процесс может иметь место только при одновременном зарождении зародыша и ямки травления, что обеспечивается сдвигом атомов углерода, приводящим к одновременному рождению вакансий и молекул SiC. Если бы зародыш родился раньше ямки травления, то свободная энергия системы увеличилась бы на величину, равную упругой энергии когерентного взаимодействия зародыша и подложки. Таким образом, образуется единый зародыш ямка травления – зародыш карбида кремния.

Формула термодинамической работы образования единого зародыша ямка травления – зародыш SiC была выведена в работе [5]. Отметим, что понятие термодинамической работы шире понятия свободной энергии или изобарно–изотермического потенциала Гиббса образования зародыша новой фазы. Если объем системы в процессе фазового превращения сохраняется, то работа образования новой фазы равна изменению свободной энергии, а, как известно, при фазовом превращении первого рода объем новой фазы отличен от объема старой фазы. Поэтому использовать свободную энергию при термодинамических расчётах фазовых превращений нужно с некоторой долей осторожности. Если в процессе фазового превращения постоянным поддерживается давление в системе, то работа образования зародыша совпадает с изобарно–изотермическим потенциалом Гиббса. Поэтому в [5] было получено общее выражение именно для работы образования новой фазы, а не для конкретных случаев. Это выражение имеет вид:

$$R_{\min}^{cr}(\cos \varphi(x, y, z)) = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2 (4\pi \Gamma_2 - \Gamma_3 \epsilon)}{[\zeta - \Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})]^2} + \frac{\pi \Gamma_2 \Gamma_3^2}{\mu^{Si} \epsilon [\zeta - \Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})]} \quad (6)$$

В этой формуле: $\Gamma_1 = (\gamma_{SiC(hkl)}^s + \gamma_{SiC(hkl)}^p - \gamma_{Si(hkl)}^s + \gamma_{Si(hkl)}^p)$ – суммарная поверхностная энергия образования зародыша SiC и ямки травления; $\Gamma_2 \equiv (\gamma_{SiC,Si} + \gamma_{Si(hkl)}^p)$ – суммарная поверхностная энергия зародыша и ямки травления, граничащих с усадочной порой; $\Gamma_3 = (1/2)(\gamma_{SiC(hkl)p}^p + \gamma_{Si(hkl)}^p - 2\gamma_{SiC,Si} / \pi)$ – величина, описывающая прирост поверхностной энергии в системе при образовании усадочной поры; $\gamma_{SiC(hkl)}^s$ – поверхностная энергия зародыша SiC, с гранью зародыша с индексами (hkl), выходящей на поверхность; $\gamma_{Si(hkl)}^s$ – поверхностная энергия подложки кремния до ее замещения слоем карбида кремния с ориентацией грани (hkl); $\gamma_{SiC(hkl)}^p$ – поверхностная энергия зародыша карбида кремния для грани, обращенной к ямке травления; $\gamma_{Si(hkl)}^p$ – поверхностная энергия грани с индексами (hkl) кремния – газовая среда (вакуум) со стороны поры; в общем случае $\gamma_{Si(hkl)}^p$ может быть заменена на $\gamma_{SiC(hkl)}^p$ если внутренняя поверхность поры покрыта слоем карбида кремния; $\gamma_{SiC,Si}$ – поверхностная энергия межфазной границы раздела между новой фазой SiC и старой фазой – кремнием (SiC–Si); $\cos \varphi(x, y, z)$ – направляющие косинусы между кристаллографической системой координат (осями x, y, z в кристалле) и направлением прямой, соединяющей центры взаимодействующих дефектов; $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z}) = W(\cos \varphi_{x,y,z}) N_d + Y_{SiC}$; $Y_{SiC} \approx \mu^{Si} \epsilon^2 / 2$; N_d – плотность дилатационных диполей в поверхностном слое подложки; μ^{Si} – модуль сдвига Si; ϵ – деформация в слое поверхности подложки, возникающая из-за различия в расстоянии между атомами в Si и в SiC вдоль плоскостей (111), равна $\epsilon \approx 0.2$; $\zeta = \chi(1/V^{Si} + 1/V^{SiC})$; $\chi = k_B T \cdot \ln(P_{CO} K^{eq} / P_{SiO})$ – химическое сродство; P_{CO} – давление паров газа CO; P_{SiO} – давление паров газа SiO; $K^{eq} = P_{SiO}^e / P_{CO}^e$ – равновесная константа реакции (1), P_{CO}^e и P_{SiO}^e равновесные давления газов CO и SiO. Зависимость константы K^{eq} от температуры приведена в работе [12]

Отличительной особенностью формулы (6) является следующее. В отличие от стандартных выражений для работы образования новой фазы [26], формула (6) состоит из двух членов. Первый из которых, при $\epsilon = 0$ полностью совпадает со стандартным выражением образования ци-

линдрического зародыша новой фазы [26], а второй – описывает воздействие усадочной поры на образование зародыша при $\epsilon \neq 0$. Таким образом, зарождение карбида кремния стимулирует рождение усадочной поры, которое, в свою очередь стимулирует рождение зародыша SiC. Первый или основной фазовый переход мы назвали в [5] ведущим, а переход, при котором зарождаются усадочные поры, вызванные образованием первой фазы – ведомым, поскольку он стимулируется только образованием новой фазы. В процессе зарождения новой фазы, несмотря на имеющуюся связь, каждый из ее компонентов «флуктуирует» независимо. Хорошо известно, что при повышенной концентрации одного из компонентов химической реакции возможно выпадение чистой фазы данного компонента [26, 27]. В нашем случае ситуация принципиально иная. Зарождаться может лишь одна фаза SiC, поры усадки зарождаются только как следствие зарождения зародышей SiC. Фаза SiC является «ведущей» фазой, а фаза усадочных пор «ведомой». Образование фазы SiC напоминает локомотив, который тянет в гору состав. Сам состав может только уменьшить скорость перехода возвышенности, но ускорить этот процесс он не может. Ускорить процесс зарождения фазы может только химическое средство, которое и определяет скорость зарождения SiC, тянущего за собой зарождение пор усадки. В данном случае упругое поле создаваемое зародышами SiC в кремниевой подложке приводит к новому фазовому переходу – зарождению пор усадки. Этот процесс напоминает процесс сокристаллизации, имеющий место в некоторых растворах и расплавах. Таким образом, в некоторых системах одно фазовое превращение может вызвать другое превращение, стимулированное посредством возбуждения некоторого поля. В нашем случае этим полем является упругое поле.

Скорость зарождения SiC с ямками травления и усадочными порами $I(n_{cr}, \beta_{cr})$, согласно [5] имеет вид:

$$I(n_{cr}, \beta_{cr}) = \frac{2D_{cr}}{\sqrt{\pi}} (N_d + N^{Si}) \exp\left(-\frac{R_{min}^{cr}}{k_B T}\right), \quad (7)$$

где плотность диполей $N_d \approx 1.2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, а N^{Si} – плотность атомов кремния $N^{Si} \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$, D_{cr} – коэффициент диффузии в «пространстве размеров» – кинетический коэффициент, определяющий скорость присоединения атомов и вакансий к зародышу SiC и порам. При температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Gamma_{(111)} = 0.86 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ и

$\ln K / K^{eq} \sim 0.2$ коэффициент диффузии в пространстве размеров приблизительно равен $D_{cr} \approx 10^7 \text{ с}^{-1}$ [5]. Плотность диполей и плотность атомов в кремнии приблизительно равны следующим значениям: $N_d \approx 1.2 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и $N^{Si} \approx 5 \cdot 10^{29} \text{ м}^{-3}$. Отсюда следует, что их отношение принимает следующее значение $N^{Si} / N_d \approx 40$. В этом случае из формулы (7) следует, что их скорости зарождения будут отличаться друг от друга примерно в это же число раз, т. е. $I(\beta_{cr}) / I(n_{cr}) \sim 40$. При большем значении пересыщения, при котором критический радиус зародыша SiC имеет размер порядка нескольких нанометров, критический радиус поры усадки будет порядка атомных размеров. Это означает, что зародыш SiC будет окружен вакансионными кластерами, которые могут сливаться в тонкие трещинки, окружающие зерно зародыша (рис. 3с). Они будут расположены вдоль кристаллографических направлений. Для «залечивания» пор усадки и трещин мы предложили добавлять силан (SiH_4) в зону реакции [1, 2, 5, 6, 28]. Поступая на поверхность подложки, SiH_4 увеличивает общий объем кремния и, тем самым, уменьшает в ней механические напряжения. Это ведет к снижению скорости нуклеации усадочных пор. Дополнительное введение SiH_4 в систему уменьшает вероятность образования кремниевых вакансий в приповерхностных слоях кремния, тем самым уменьшает движущую силу образования усадочных пор. Силан выполняет еще одну важную роль, а именно он понижает поверхностное натяжение образующегося карбида кремния и позволяет получать не только поверхности с выходом углеродных атомов, но и поверхности карбида кремния, снаружи которых лежат атомы кремния. Связано это с тем, что поверхность карбида кремния, в данном случае, будет находиться во взаимодействии не с вакуумом (или газом CO), а с карбидом кремния и адсорбированными атомами кремния и водорода. Характерное время инкубации совместного образования SiC и усадочных пор порядка $\tau_{inc} \sim 10^{-4} \text{ с}$ [5]. Критическая толщина промежуточного вещества и, соответственно, толщина слоя пленки $H_{film} = H_{cr} / 2$ зависит от величины Γ_1 . Меняя Γ_1 , можно изменить толщину слоя пленки SiC. Величина Γ_1 зависит от значений поверхностных энергий карбида кремния и кремния. В [5] приведены оценки величин поверхностных энергий и критических толщин пленок, образующихся при различных температурах синтеза и давлениях смеси газов CO и SH_4 .

Таким образом, на первом этапе протекания химической реакции образуется метастабильное соединение, отличающееся по составу и структуре и от Si, и от SiC (рис. 4а). Оно состоит из слоев кремния и углерода, который в данном соедине-

нии двухвалентен, разделенных слоем вакансий. Диполи стабилизируют данную структуру, заменяя оборванные химические связи упругим взаимодействием (рис. 4а). Происходит частичная подмена химической связи механическим вза-

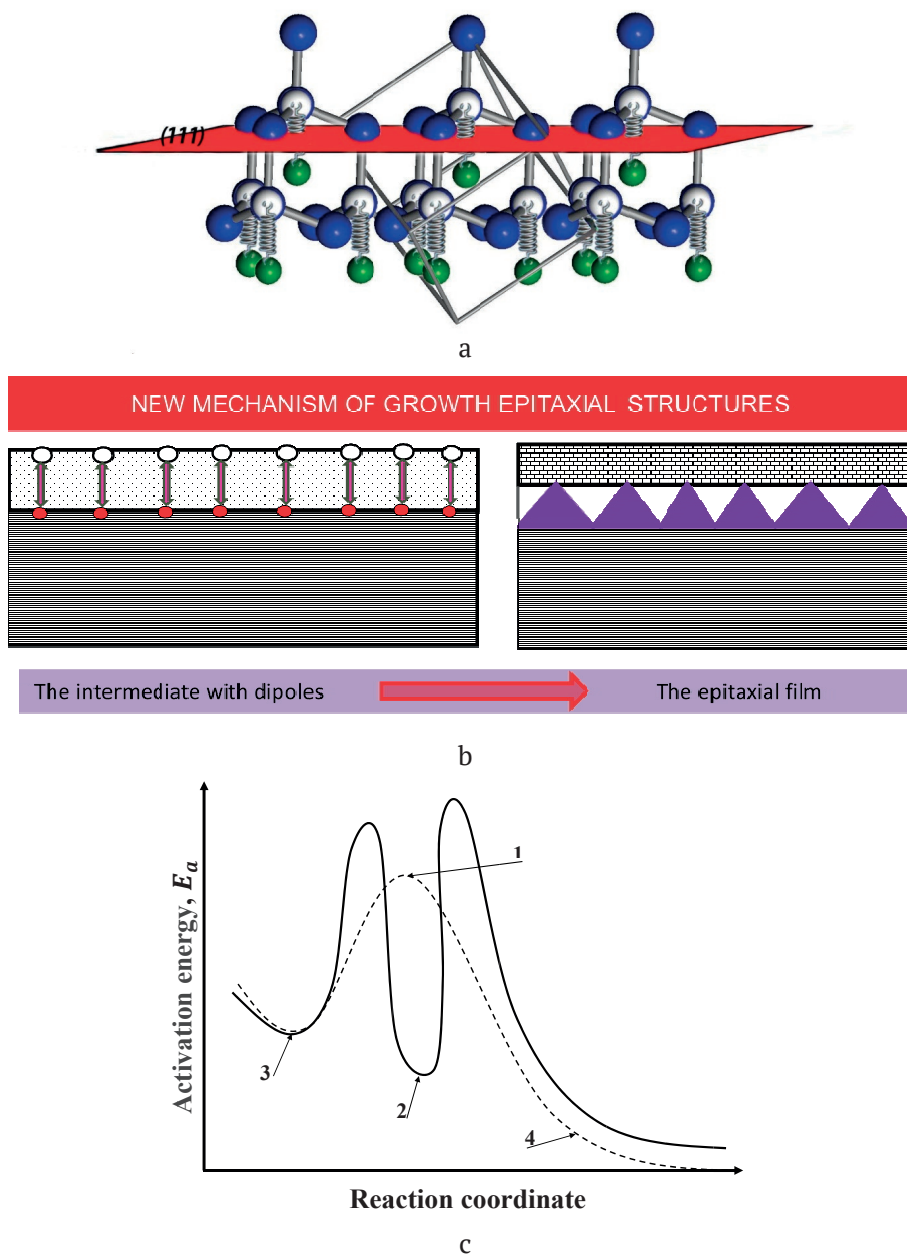


Рис. 4. Схематическое изображение последовательных стадий образования SiC на Si по реакции (1); (а) - схематическое изображение активированного комплекса, состоящего из ансамбля упругих диполей в решетке кремния. Плоскость (111) перпендикулярна направлению диполей. Пружины указывают на упругое взаимодействие между одноименными дилатационными центрами; (б) – схематическое изображение нового метода роста тонких эпитаксиальных пленок за счет создания ансамбля дилатационных диполей; (с) – схематическое изображение пути химического превращения Si при обработке CO в SiC, пунктирной кривой изображен обычный путь реакции без образования дилатационных диполей, сплошная кривая – путь реакции при образовании упругих диполей; 1 – активированный комплекс стандартной химической реакции; 2 – промежуточное вещество «Si с дилатационными диполями»; 3 – исходные реагенты ($\text{CO}_{\text{gas}} + \text{Si}_{\text{solid}}$); 4 – продукты реакции ($\text{SiC}_{\text{solid}} + \text{SiO}_{\text{gas}}$) [5, 6]

имодействием. Это позволяет с наименьшими затратами энергии перейти реагентам в конечное состояние продуктов реакции. Такой переход часто является фазовым переходом первого рода, высота барьера которого близка к $k_B T$. В данном случае упругие диполи, располагающиеся вдоль направления $\langle 111 \rangle$, приводят к анизотропии химической реакции, удлиняют химические связи в кремнии и способствуют образованию карбида кремния с наименьшими затратами энергии (рис. 5b). Разрушение диполей за счет тепловых флуктуаций приводит к образованию бездислокационного SiC, а подвижные кремниевые вакансии, высвобождающиеся при этом, либо уходят на поверхность, либо собираются вместе под пленкой SiC, образуя поры в Si [13]. Неподвижные атомы углерода, возникающие при разрушении диполей, в подавляющем большинстве превращаются в SiC, но те из них, что не превратились в SiC, остаются в SiC и могут присутствовать в виде примеси. Фазовый переход из промежуточного комплекса в конечное состояние часто сопровождается другим фазовым переходом первого рода в исходной матрице. Этот второй переход невозможен без образования конечной фазы, т. е. без первого перехода, поэтому можно говорить о ведущем и ведомом

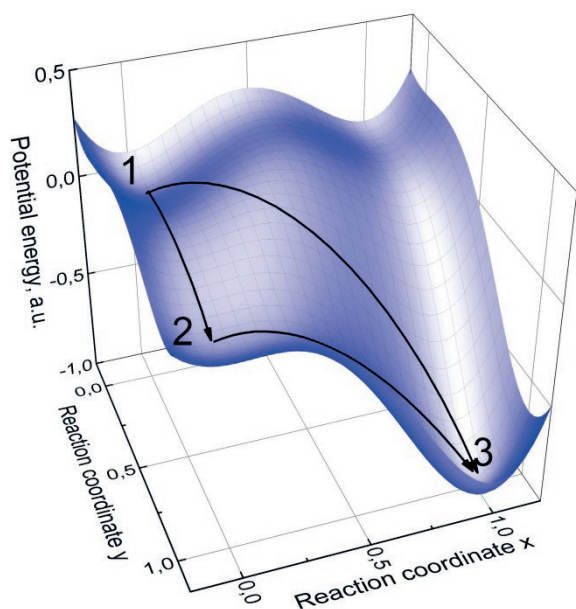


Рис. 5. Поверхность потенциальной энергии в пространстве координат реакции. 1 — исходное состояние, 2 — промежуточное состояние, 3 — конечное состояние. Стрелками показаны прямой фазовый переход $1 \rightarrow 3$ и переход через промежуточное состояние $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ [29]

фазовых переходах. В результате координата химической реакции (1) в кристаллическом кремнии вдоль направления $\langle 111 \rangle$ выглядит так, как это изображено на рис. 4с. Если бы упругие диполи не образовывались бы, то реакция происходила вдоль кривой, изображенной штриховой линией. Поскольку диполи образуются, то реакция происходит вдоль кривой, которая изображена сплошной линией. На этой линии есть минимум, связанный с образованием диполей. Именно этот минимум и отличает образующееся в данном случае промежуточное вещество от широко используемого в химии понятия, называемого активированным переходным комплексом [43]. Активированный комплекс образуется в точке 1 рис. 4с в точке, в которой штриховая линия достигает максимума, а промежуточное вещество находится в точке 2 рис. 4с, в которой сплошная линия проходит через минимум.

Для перехода в равновесное состояние система преодолевает еще один максимум. Природа этого максимума связана с необходимостью системе преодолеть энергию образования новых поверхностей (карбида кремния и пор) и упругую энергию в момент соединения атома углерода с кремниевой вакансией. Например, при фазовых превращениях в твердых телах ведущий переход может привести к возникновению упругих напряжений между исходной и новой фазами. Возникающие при этом упругие напряжения приведут, в свою очередь, к другому, ведомому, фазовому переходу в исходной фазе. В данном случае ведущий фазовый переход из Si в SiC приводит к образованию усадочных пор в Si на границе раздела между SiC и Si. Зарождение усадочных пор и есть ведомый фазовый переход.

Отметим, что возможно получение SiC и при взаимодействии Si с CO_2 . При этом также будет образовываться SiC. Однако в результате этой реакции будет синтезироваться не газ SiO, а твердый аморфный SiO_2 . При этом вырастет пленка SiC, содержащая большое количество двойников SiC и других дефектов роста.

2.2. Метод согласованного замещения атомов — фазовый переход первого рода через промежуточное состояние

Выше мы показали, что прежде, чем превратиться в SiC, взаимодействующий с CO кремний вначале переходит в промежуточное состояние. Это промежуточное состояние учитывается в формуле (6) входящей в ее знаменатель величиной $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z}) = [W(\cos \varphi_{x,y,z})N_d + Y_{\text{SiC}}]$. Если

бы не образовывались диполи в кремнии, т. е. не образовалось бы собственно промежуточное вещество, то величина $W(\cos \varphi_{x,y,z})N_d$ была бы равна нулю. В этом случае, в $\Lambda(\cos \varphi_{x,y,z})$ содержался бы только член $Y_{SiC} = \mu^{Si} \varepsilon^2 / 2$. Этот член учитывает возникновение упругой энергии в подложке при появлении зародыша SiC. Член Y_{SiC} , входящий со знаком минус в знаменатель работы образования новой фазы (6), мог бы настолько уменьшить движущую силу фазового превращения, что новая фаза не смогла бы образоваться. Это связано с тем, что он вычитается из величины ζ , пропорциональной химическому средству χ . Однако природа ведет себя иначе. Система минимизирует свободную энергию перехода от твердого Si и газообразного CO к твердому SiC и газообразному SiO, образуя промежуточное метастабильное состояние «упругие диполи — кремний». Именно образование данного переходного комплекса позволяет системе обойти по «перевалу» высокий барьер зарождения новой фазы. Следует отметить, что работа образования критических зародышей конечной фазы из переходного состояния гораздо меньше, чем из исходной фазы.

В работе [29] данный подход получил существенное развитие. В ней было показано, что работа образования новой фазы при наличии переходного состояния может даже стремиться к нулю, обеспечивая безбарьерный переход через один единственный зародыш. В частности, при мартенситных превращениях переход идет через предмартенситное промежуточное состояние, плавление кристаллов — через состояние предплавления. В исследуемом нами случае переход из Si в SiC осуществляется через промежуточное «предкарбидное» состояние, включающее в себя Si, насыщенный дилатационными диполями, ориентированными вдоль направления [111] кремния. В работе [29] было доказано, что из промежуточного состояния система попадает в конечное через наивысшую точку наименьшего энергетического барьера в пространстве координат реакции или фазового перехода [29], т. е. седловую точку. Седловые точки могут существовать лишь в системах с несколькими независимыми координатами реакции. В работе [29] было установлено, что роль параметров порядка в таких системах играют координаты химических реакций. В случае роста SiC из Si координатами реакции является две координаты реакции, одна из них отвечает за образование SiC, а другая — SiO. Реакция с образованием газа

является более быстрой и заканчивается раньше, так как реакция с образованием кристалла SiC требует перестройки всей кристаллической структуры и образования усадочных пор из-за того, что объем одной ячейки уменьшается в два раза. Схема перехода приведена на рис. 5. В работе [29] были получены аналитические формулы, описывающие фазовый переход через промежуточное состояние, и было показано, что новая фаза при переходе из промежуточного состояния образуется, вообще говоря, мгновенно из одного островка, т. е. промежуточное состояние превращается в новую фазу одновременно по всему объему. При этом вся матрица исходной фазы задает кристаллическую ориентацию новой фазы, что является большим преимуществом данного механизма роста тонких пленок. Этот подход открывает абсолютно новые перспективы для синтеза эпитаксиальных пленок высокого совершенства и других материалов. Появляется возможность выращивать пленочные структуры сразу целиком из одного зародыша. Исчезает необходимость бороться с дефектами границ зерен, возникающих при слиянии зародышей друг с другом.

2.3. Рост эпитаксиального слоя SiC на поверхности Si (100)

Итак, отличительной особенностью метода MCSA является то, что независимо от первоначальной исходной кристаллографической плоскости Si, на которой синтезировался SiC, обязательно в качестве одной из плоскостей образуется плоскость [111]. Этот эффект связан с тем, что углеродно-вакансионные структуры (на начальной стадии это дилатационные диполи), всегда расположены вдоль направления $\langle 111 \rangle$ и лежат в плоскости $[-110]$, перпендикулярной плоскости (111). Далее после образования упругих диполей происходит образование SiC по реакции (5). При этом происходит усадка с отрывом зародыша SiC от матрицы Si с одновременным образованием усадочных полостей (пор). В [5,30] была построена теория образования усадочных полостей, основанная на модели зарождения пор из ансамбля вакансий, возникающих под действием растягивающей нагрузки [31]. Отслоение одного материала от другого возможно и в результате образования частичных дислокаций в плоскостях скольжения, зарождения вакансионных дислокационных петель [32]. Как известно [33], плоскостями скольжения в кристаллах с алмазной решеткой при температурах, превышающих

0.5 температуры плавления кристалла (в нашем случае при синтезе SiC для Si это условие заведомо выполняется), является семейство плоскостей (111), а само скольжение осуществляется вдоль направлений $\langle 110 \rangle$. Поэтому на гладкой поверхности (100) кремния не может зародиться SiC ориентации (100). Однако природа поступает иначе. Грань (100) Si при конверсии превращается в грань SiC, состоящую из множества фасеток, напоминающих пилообразные структуры, боковые грани которых покрыты плоскостями (111) и (110) и (210) так, как это показано на рис. 6 [30]. Угол между направлением грани (100) и гранями (111) составляет $54^\circ 44'$, Любое, сколь угодно малое отклонение грани (100) от этого направления, делает ее вицинальной, что приводит к мгновенному образованию очень тонкой (несколько атомных слоев) пленки.

Иная картина будет наблюдаться, если выращивать SiC методом согласованного замещения атомов на поверхности (100), разориентирован-

ной на $2-7^\circ$ в направлении $\langle 011 \rangle$. Если нагреть эту поверхность до температуры, превышающей 600°C , то плоскость (100) кремния покроется ступенями. Террасы данной структуры будут являться плоскостями (100), а ступени будут ограничены плоскостями (011). Вдоль направлений $\langle 011 \rangle$ в решетке кремния существуют «каналы», что связано с особенностями кристаллографического строения решетки Si. Поэтому вдоль этого направления молекулы CO устремляются перпендикулярно ступеням вглубь Si. Поверхность Si насыщается CO, и, как это было описано выше, происходит реакция взаимодействия Si с CO, в результате образуется промежуточное состояние, которое превращается в SiC. При таком превращении часть Si от ступени (011) испаряется, и образуется ступень (111) SiC [30]. Этот процесс схематически изображен на рис. 7. Данное превращение снимает «вырождение», присущее не отклоненной грани (100), и приводит к образованию фасеток, состоящих из граней

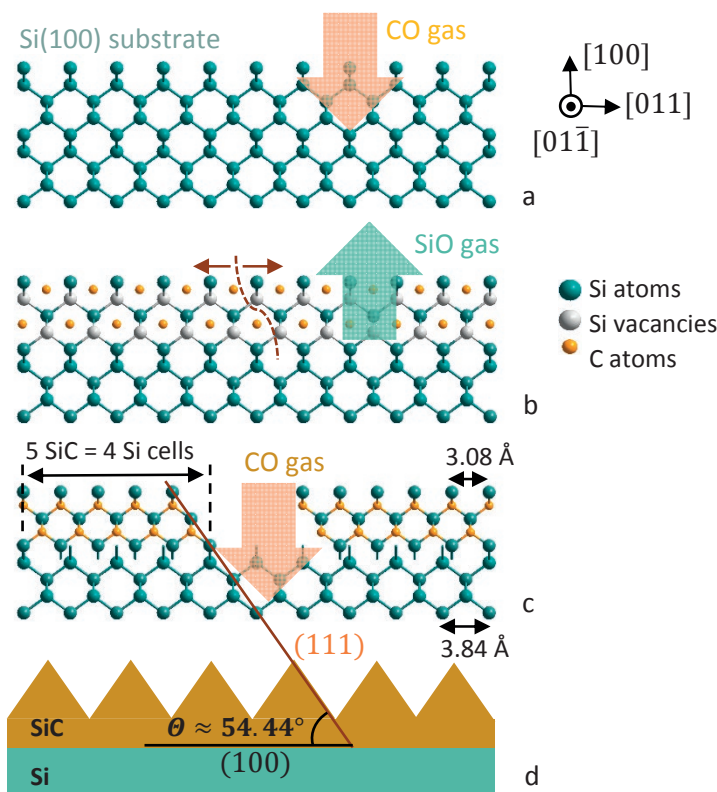


Рис. 6. Схематическое изображение последовательных стадий превращения сингулярной поверхности (100) Si в покрытую фасетками SiC в процессе обработки поверхности Si газом CO по реакции (1); (a) – приведение в контакт поверхности Si (100) с газом CO; (b) – первая стадия реакции – удаление Si при помощи газа SiO и образование дилатационных диполей ($C-V_{Si}$); (c)– фазовый переход из промежуточного состояния кремния в слой SiC; (d) – образование «пилообразной» поверхности пленки SiC покрытой фасеткам (111); $\theta = 54^\circ 44'$ – угол между фасеткой (111) SiC и поверхностью (100) Si [30]

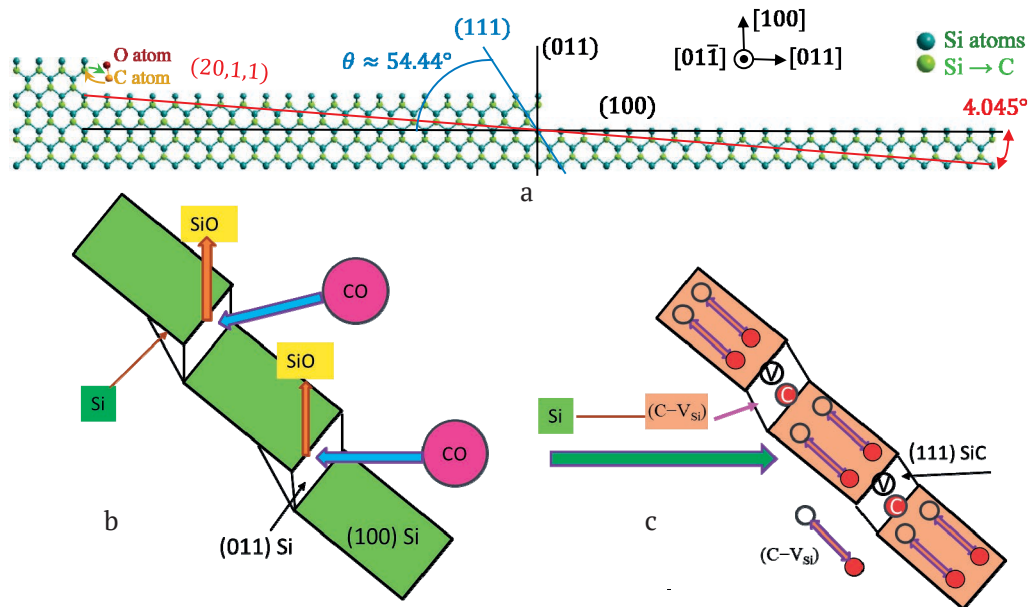


Рис. 7. Схематическое изображение механизма последовательных стадии протекания реакции (1) на вицинальной поверхности (100) Si покрытой ступенями (011); (a) – вицинальная поверхность Si(100) отклоненная на 4° в направлении $[01\bar{1}]$ со ступенями (011) в направлении плоскости $(01\bar{1})$; (b) – исходная поверхность (100) Si покрытая ступенями (011); (c) – промежуточное состояние, образовавшееся в процессе превращения промежуточного состояния в плоскость (111) SiC, лежащую под углом $\theta = 54^\circ 44'$ к грани (100) [30]

(111) SiC, но располагающихся уже на бывших ступенях (011), а не случайно расположенных как на грани (100). Естественно, что эти грани также составляют с гранью (100) угол $\sim 55^\circ$, а с гранью (011) угол $\sim 35^\circ$. Поскольку притяжение между кремниевой вакансией и атомом углерода в матрице кремния максимально вдоль направления $\langle 111 \rangle$, то часть ступени (011) Si может превратиться в излом (112) SiC. Как известно, угол между плоскостями (112) и (100) в кубическом кристалле с алмазной решеткой составляет $\sim 35^\circ$. В результате происходит формирование продольного клинообразного выступа из карбида кремния, имеющего вершину, выступающую над площадкой ступени, и наклонную грань, доходящую до площадки нижележащей ступени, с образованием откоса. Эти фасетки SiC напоминают «рыбью чешую» или «рыцарскую кольчугу», пластины которой плотно подогнаны друг к другу [30]. На рис. 8 приведено экспериментально полученное АСМ изображение слоя SiC, покрытого фасетками (111), выращенного на вицинальной поверхности (100) Si, отклоненной от направления $\langle 100 \rangle$ на 4° в сторону $\langle 011 \rangle$. Таким образом, поверхность Si(100) покрывается массивом клинообразных параллельных ступеней, представляющих собой треугольные призмы (боковые грани пирамидок).

Поскольку симметрия подобных призм характерна как для кубической симметрии, так и гексагональных кристаллов, т. е. симметрия не вырождена. Это означает, что на данных поверх-

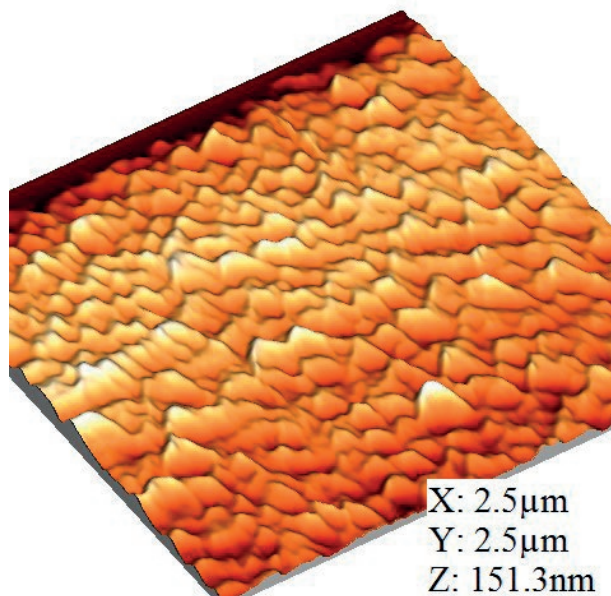


Рис. 8. AFM изображение слоя SiC, покрытого фасетками (111), выращенного на вицинальной поверхности (100) Si, p – типа проводимости, отклоненной от направления $\langle 100 \rangle$ на 4° в сторону $\langle 011 \rangle$ [30]

ностях могут расти как кристаллы с кубической симметрией, так и с гексагональной. И зависит это будет не от ориентации подложки, что весьма важно, а только от термодинамических условий, т. е. от температуры и плотностей падающих потоков компонентов, из которых растет слой. Если при данных условиях будет устойчива гексагональная модификация, то будет расти гексагональная модификация, если устойчива кубическая структура, то будет расти кубическая. Это открывает совершенно новые перспективы для выращивания гексагональных полуполярных кристаллов.

В работе [30] был также обнаружен принципиально новый механизм протекания процесса замещения атомов на вицинальных гранях Si *n* и *p*-типа проводимости, отклоненных от сингулярной грани (100). Обнаружено следующее. 1) На вицинальной поверхности Si *p*-типа проводимости, отклоненной на 4° и более градусов от сингулярной грани (100), в процессе синтеза SiC образуется упорядоченная фаза SiC, поверхностная морфология которой имеет вид фасеток (чешуек), состоящих из слоев как кубической, так и гексагональной фаз. 2) На вицинальной поверхности Si *n*-типа проводимости, отклоненной на 4° и более градусов от сингулярной грани (100), в процессе синтеза SiC образуется только упорядоченная кубическая фаза 3C-SiC. Причины этого различия заключаются в различном механизме и различной скорости формирования дилатационных диполей и углерод-вакансионных структур на грани (100) в Si, легированном донорными и акцепторными примесями [30].

3. Квантовомеханическая теория эпитаксиального превращения кремния в карбид кремния

Итак, мы выяснили, что в течение первой стадии (4) синтеза SiC образуются пары дефектов C и V_{Si} и насыщают кристалл кремния. Атом C притягивается к кремниевой вакансии, поэтому фактически атом C замещает атом Si в кристалле Si. Когда каждый второй атом в кристалле Si будет замещен атомом C, произойдет насыщение кристалла парами дефектов $C + V_{Si}$, и стадия (4) завершается. Такой кристалл Si можно назвать «предкарбидным» кремнием, поскольку в нем все готово для перехода в SiC. На второй стадии (5) большие области предкарбидного кремния «схлопываются», образуя SiC. Поскольку объем на стадии (5) уменьшается (объем одной ячейки SiC в два раза меньше объема одной ячейки Si), то это фазовый переход первого рода. В работах [14, 34] было продолжено исследование основных элементарных процессов, протекающих при превращении кристалла кремния в кристалл карбида кремния за счет химической реакции замещения с газом CO. В результате была построена квантово-механическая теория согласованного превращения Si в SiC. При этом использовалась теория функционала плотности (DFT) в обобщенном градиентном приближении (GGA). Методом упругих лент (NEB) в приближении функционала PBE с использованием псевдопотенциалов и базиса плоских волн был рассчитан энергетический профиль этой реакции для поверхности Si(100) с реконструкцией $p(2 \times 2)$ (рис. 9). Установлено, что данная реакция (4) осуществима только потому, что она идет через

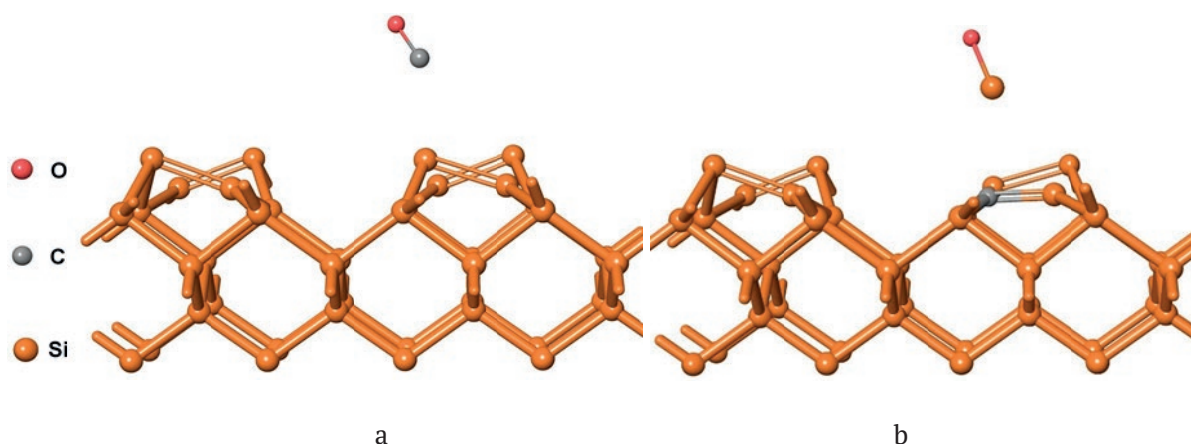


Рис. 9. Исходные вещества (а) и продукты реакции (б) стадии (4) с участием реконструкции $p(2 \times 2)$ поверхности Si(100). Внизу оборванные связи кремния насыщены водородом, который для простоты не показан. По всем трем осям имеются периодические граничные условия. [14, 34]

промежуточное состояние IS (рис. 10b), в котором все атомы химически связаны друг с другом. Фактически данное промежуточное состояние разбивает реакцию на две независимые стадии. На первой стадии вся молекула CO поглощается поверхностью Si, а затем после небольшой перестройки (рис. 10e) молекула SiO выталкивается поверхностью. За счет этого системе удастся понизить активационный барьер данной реакции до 2.6 эВ. В работах [14, 34] была рассчитана геометрия всех промежуточных и переходных состояний (рис. 10 a-e), найден спектр частот переходных состояний TS1 и TS2. Единственные мнимые частоты этих состояний равны $|\omega_{TS1}| = 160$ и $|\omega_{TS2}| = 430 \text{ см}^{-1}$. Собственные вектора, отвечающие данным собственным числам, показывают минимальный путь реакции (МЕР) в этих точках (рис. 10d и 10e). Показано, что основное переходное состояние TS1 является реактантоподобным, а вспомогательное промежуточное состояние TS2 является продуктоподобным. На поверхности (100) рассчитаны геометрия предкарбидного кремния, отвечающего локальному минимуму энергии, и геометрия карбида кремния, отвечающего глобальному минимуму. Показано, что связи C–Si в предкарбидном кремнии на (100) в среднем растянуты на 11 %. Рассчита-

на энергия фазового перехода первого рода из предкарбидного кремния в карбид кремния для участка размером $L \times L$ (4). Показано, что такой переход возможен, только если размер области перехода L больше определенного минимального размера $L_{\min} = 30 \text{ нм}$. Такой необычный характер одновременного превращения кремния в карбид кремния с сохранением всей структуры химических связей объясняет отсутствие дислокаций несоответствия решеток в данных пленках SiC/Si. Это принципиально отличает данный метод роста SiC/Si от стандартного (например, CVD), где островки растут атом за атомом, что неизбежно приводит к появлению дислокаций несоответствия. Оценки, сделанные в работах [16,21] с помощью методов классической механики, качественно совпадают с результатами настоящей работы.

3.1. Энергетический профиль, промежуточные и переходные состояния реакции гетерогенного синтеза SiC

Отметим, что помимо предсказуемых промежуточных состояний A1 и A2, отвечающим молекулам CO и SiO, адсорбированным на поверхности кристалла (такие состояния всегда присутствуют при наличии поверхности), в системе

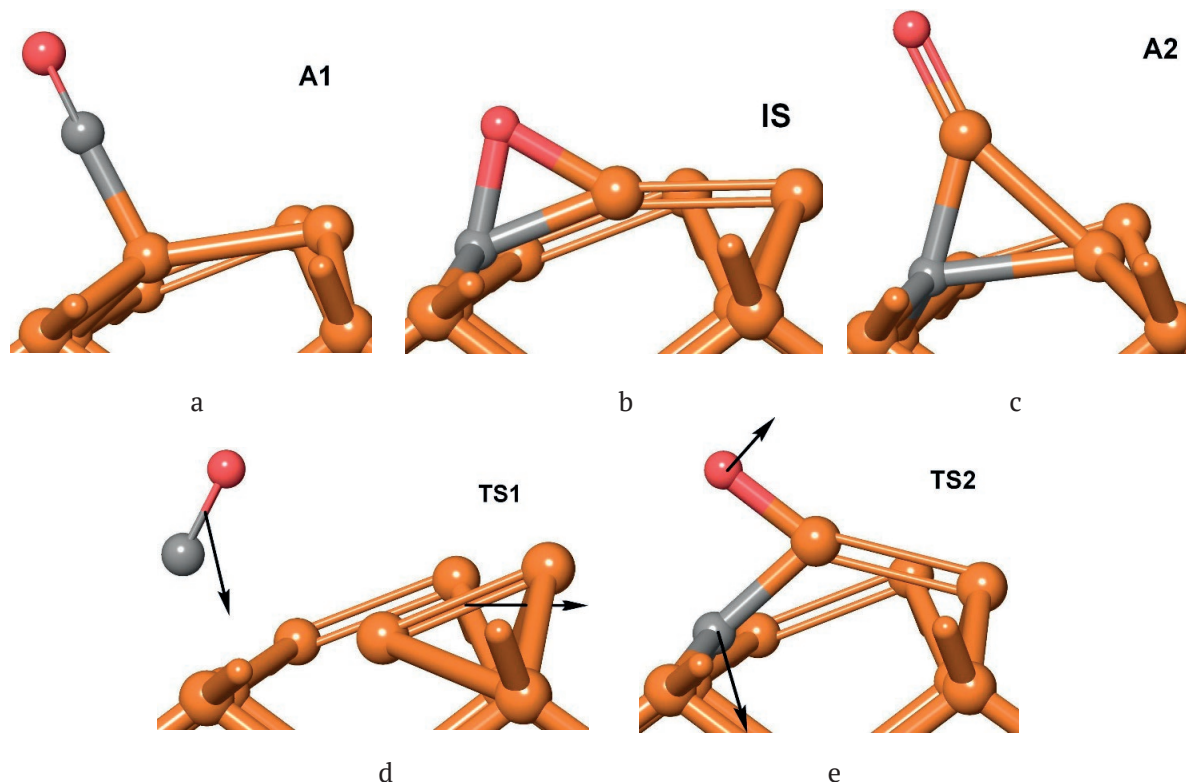


Рис. 10. Геометрия трех промежуточных состояний (a), (b), (c) и двух переходных состояний (d), (e) реакции (4) [14, 34]

имеется ключевое промежуточное состояние IS (рис. 10b), в котором все атомы находятся в химически связанном состоянии. Решающая роль этого промежуточного состояния в протекании реакции (4) заключается в том, что оно изменяет путь реакции, снижая высоту активационного барьера. Если бы его не было, то промежуточное состояние было бы другим, а высота активационного барьера была бы равна примерно 4.0 эВ. Это означает, что при температурах 1200–1300 °C скорость реакций (1) и (4) была бы практически нулевой. Промежуточное состояние IS (рис. 10b) разбивает реакцию из состояния A1 в состояние A2 на две элементарные реакции и снижает высоту активационного барьера до 2.6 эВ (рис. 11). Это означает, что состояние A1 с адсорбированной молекулой CO живет примерно 10^{-5} с при $T = 1250$ °C. Найденный барьер обеспечивает экспериментально наблюдаемую скорость реакций (1) и (4) [35].

Молекула CO совершает движение как единое целое по вертикали, обеспечивая попадание атома C в нужное место (рис. 10b). Одновременно с этим димер Si–Si освобождает место для этого (рис. 11b), также, как единое целое, двигаясь в горизонтальном направлении. В седловой точке атом C находится примерно на одинаковом

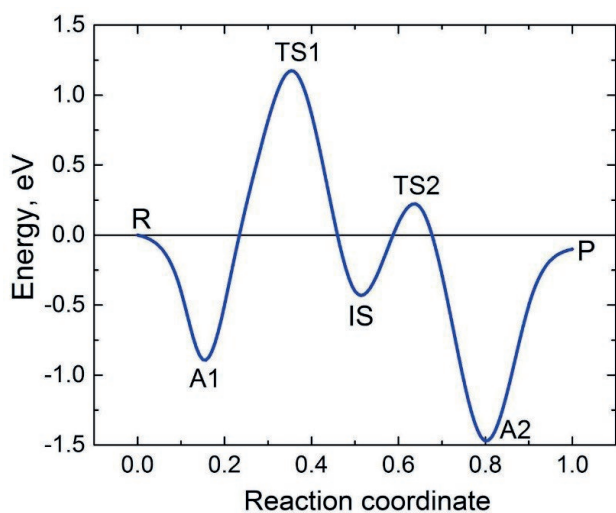


Рис. 11. Сечение поверхности потенциальной энергии реакции (4) вдоль пути реакции. Геометрия исходного и конечного продуктов приведена на рис. 9, остальных пяти состояний — на рис. 10. Геометрия системы атомов, отвечающим трем промежуточным состояниям A1, IS, A2 и 2 переходным состояниям TS1, TS2, изображены на рис. 10; R – исходные вещества; P – продукты реакции [14, 34]

расстоянии ~ 2.65 от трех ближайших атомов Si, не образуя с ними химической связи. Именно этим объясняется столь низкое значение модуля частоты ω_{TS1} . Положительные частоты спектра TS1 находятся ближе к частотам спектра A1, чем к частотам спектра IS, поэтому переходное состояние TS1 можно охарактеризовать, как реактантоподобное.

В переходном состоянии TS2 (рис. 10e) двигаются атомы, а не молекулы. Атом углерода движется почти вертикально вниз, вставая в свое окончательное положение (рис. 11c). Атом кислорода движется почти параллельно связи Si–C. Поскольку и атом O, и атом C химически связаны с атомами Si, то частота $|\omega_{TS2}|$ заметно выше частоты $|\omega_{TS1}|$. Положительные частоты спектра TS2 находятся ближе к частотам спектра A2, чем к частотам спектра IS, поэтому переходное состояние TS2 можно охарактеризовать, как продуктоподобное.

3.2. Переход «предкарбидного» кремния в карбид кремния на поверхности (100)

Итак, стадия (4) обеспечивает замену каждого второго атома Si на атом C по механизму, описанному выше. При этом очень важно подчеркнуть, что обрыв связей Si–Si в кремнии и образование новых связей C–Si происходит согласованно через промежуточное состояние IS и почти одновременно (состояние IS живет примерно 10^{-10} с). Если замена Si→C происходит в объеме кристалла Si, то атом C встает точно на место атома Si. Данный факт связан с тем, что атом C и кремниевая вакансия V_{Si} притягиваются друг к другу, образуя связанное состояние, называемое дилатационным диполем по аналогии с электрическим диполем, о чем уже говорилось выше. В рамках классической механики твердого тела для расчета упругой энергии дилатационного диполя [16, 21, 36, 37] приходилось делать ряд сильных предположений, в частности, считать точечные дефекты, не имеющими размеров. Используя аппарат квантовой механики, можно не просто оценить, а весьма точно рассчитать энергию взаимодействия C и V_{Si} , что и было сделано методами квантовой механики в работах [14, 34].

Рассмотрим теперь поверхность подложки кремния (100), у которой каждый второй атом Si верхнего монослоя атомов толщиной 3.84 Å был замещен на атом C по механизму, описанному выше, после чего была выполнена оптимизация геометрии системы из данного исход-

ного положения (рис. 12, левая часть). Для того, чтобы не вовлекать реконструкцию поверхности в рассматриваемые процессы, все оборванные связи насыщаются водородом (атомы водорода с целью упрощения не показаны на рис. 12). Оптимизация геометрии приводит к тому, что атомы пленки немного прижимаются к подложке, уменьшая длину связей. Средняя длина связей C–Si после оптимизации на поверхности (100) равна 2.09 Å. Данный кремний после замещения каждого второго атома Si на атом C и оптимизации геометрии по терминологии работ [1, 2, 4–6] является «предкарбидным» кремнием, т. е. кремнием, в котором все готово для превращения в карбид кремния. Именно такой кремний получается после завершения стадии (2). Поскольку оптимальная длина связи C–Si в карбиде кремния равна 1.88 Å, то связи в предкарбидном кремнии на поверхности (100) растянуты в среднем на 11 %, что приводит к дополнительной упругой энергии. Именно это и является движущей силой превращения предкарбидного кремния в карбид кремния (5).

В переход из предкарбидного кремния в карбид кремния (3) вовлекается слишком большое число атомов (минимальное необходимое число атомов $\sim 10^5$), поэтому построить точную квантовомеханическую теорию данного перехода не представляется возможным. Тем не менее, с помощью относительно простых квантово-механических расчетов можно определить все основные характеристики фазового перехода (5) и дать его качественное описание. В работе [14] это было сделано для поверхности (100).

Состояние предкарбидного кремния, отвечающее локальному минимуму энергии в простой двумерной модели на поверхности Si(100), изображено на рис. 12 (см. левую часть рис. 12). Двумерность модели означает, что толщина рассматриваемого слоя перпендикулярно плоско-

сти рисунка равна размеру примитивной ячейки Si, т. е. 3.84 Å. В данном измерении (т. е. перпендикулярно плоскости рисунка) атомы двигаться не могут, и действуют периодические граничные условия. Релаксация атомов может происходить только в двух других измерениях, т. е. в плоскости рисунка. Растяннутость связей на 11 % приводит к тому, что у энергии системы существует глобальный минимум, который расположен ниже локального минимума. Расчеты по методу функционала плотности показывают, что в рамках указанных выше приближений DFT и данной двумерной модели глобальный минимум соответствует «схлопыванию» предкарбидного кремния в карбид кремния с оптимальной длиной связи C–Si. При этом 5 примитивных ячеек SiC согласованы с 4 примитивными ячейками Si (их общая длина равна 15.36 Å) (см. рис. 12 его правую часть). При этом оказывается, что один из верхних атомов Si (т. е. каждый четвертый) фактически входит в материал пленки SiC, играя важную упорядочивающую роль, поскольку он образует связь с двумя атомами Si из пленки SiC. Длина этой связи равна 2.59 Å, т. е. она растянута на 10 %.

Квантово-механические расчеты в рамках указанных приближений показывают, что состояние SiC более выгодно по сравнению с состоянием предкарбидного кремния на величину $\Delta E_1 = 0.25$ эВ на одну примитивную ячейку SiC. Однако, чтобы образовать такое состояние из предкарбидного кремния (рис. 12), необходимо оборвать две связи C–Si в предкарбидном кремнии с суммарной энергией $\Delta E_2 = 10.0$ эВ. Эти связи растянуты на 11 %, поэтому они сильно ослаблены и, поэтому энергия ΔE_2 столь незначительна.

Итак, для того, чтобы на поверхности (100) квадрат монослоя предкарбидного кремния размером $L \times L$, содержащий $(L/a)^2$ примитивных ячеек ($a = 3.84$ Å — размер примитивной ячей-

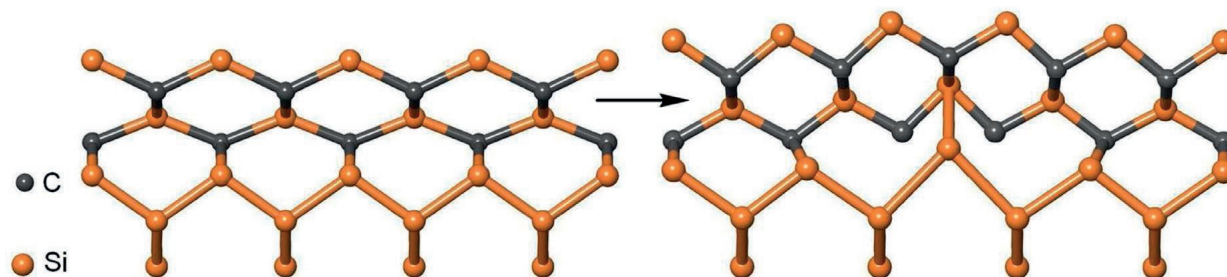


Рис. 12. Переход из предкарбидного кремния в карбид кремния на Si(100) (реакция (5)). Водород, насыщающий оборванные связи, для простоты не показан [14]

ки Si), «схлопнулся» в карбид кремния, необходимо затратить энергию:

$$\Delta E = -\Delta E_1 \left(\frac{L}{a}\right)^2 + 2\frac{L}{a} \Delta E_2, \quad (8)$$

так как связи обрываются по половине периметра. Из условия $\Delta E = 0$ можно определить минимальный размер кластера из предкарбидного кремния, которому выгодно превратиться в карбид кремния:

$$L_{\min} = 2 \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a. \quad (9)$$

Как следует из (8), чем больше размер кластера, тем выгоднее фазовый переход. Однако при больших L приходится преодолевать больший активационный барьер, который пропорционален L . На величину барьера оказывают влияние много факторов. Во-первых, крайние атомы проделывают при схлопывании путь, равный $0.2\sqrt{2}L$. В идеальной ситуации, когда потенциал подложки в точности равен синусу, энергия перемещения кластера по подложке равна 0, так как такое перемещение описывается солитонным решением уравнения \sin -Gordon. Однако на практике потенциал подложки кремния отличается от синуса, поэтому энергию на перемещение приходится тратить. Кроме того, при движении кластера изменяется длина связей C–Si, т. е. он не двигается как единое целое, что также требует затрат энергии. Во-вторых, при «схлопывании» открывается часть поверхности подложки Si, и некоторые атомы Si могут переместиться вверх, понижая общую энергию. Кроме того, эти атомы могут вступить в реакцию с CO и обеспечить появление SiC в промежутке между кластерами SiC. На практике именно с целью «залечить» пустоты между кластерами SiC в газ CO добавляют некоторое количество силана SiH₄ [5]. Этот процесс облегчает схлопывание кластеров предкарбидного кремния и уменьшает соответствующий активационный барьер.

Оценка размера кластера SiC, сделанная в работе [14], показала, что средний размер кластера предкарбидного кремния, испытывающего фазовый переход первого рода, имеет следующий порядок величины:

$$L \sim 2L_{\min} = 4 \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a = 160a \approx 60 \text{ нм}. \quad (10)$$

4. Механизм диффузии молекул CO и SiO в Si с одновременным протеканием химической реакции превращения Si в SiC

В работе [38] был теоретически предложен и экспериментально подтвержден новый механизм роста пленки при топохимической реакции превращения Si под воздействием CO в SiC. Основная идея работы [38] следующая. Дрейф молекул CO при химической реакции с Si осуществляется вначале по каналам кристалла Si, насыщенного дилатационными диполями $C + V_{\text{Si}}$, а затем по каналам SiC за счет разности давлений CO снаружи и внутри кристалла. Рост пленки в данной модели прекращается тогда, когда продукт реакции SiO «засоряет» каналы кристалла, уменьшая их гидравлический диаметр. В этом заключается принципиальное отличие данной модели от диффузионной, где увеличение толщины пленки продолжается бесконечно как \sqrt{t} . В данной работе впервые выполнены эксперименты по измерению зависимости максимальной толщины пленки на Si (111) и Si (100) от давления и показано, что существует давление, отвечающее максимальной толщине пленки. При дальнейшем увеличении давления толщина пленки уменьшается, тогда как при обычном диффузионном росте все должно быть наоборот, так как диффузия только усиливается. В работе [38] выведена общая формула, описывающая зависимость толщины пленки SiC, образующейся в процессе топохимического роста. При малых временах t эта зависимость является чисто диффузионной:

$$L(t) = \sqrt{Dt}, \quad (11)$$

а при больших временах она имеет вид:

$$L(t) = L_m \left[1 - \exp\left(-\frac{Dt}{2L_m^2}\right) \right], \quad (12)$$

$$L_m(P_{\text{CO}}) = L_* \frac{4P_{\text{CO}} / p_*}{\left[1 + (P_{\text{CO}} / p_*)^n \right]^2}, \quad (13)$$

где p_* и L_* — параметры, имеющие размерность давления и длин соответственно; n — обратный показатель политропы, $n = \frac{C - C_V}{C - C_p} = \frac{C - 2.5R}{C - 3.5R}$;

$p_* = \left(\frac{P_0}{\nu\alpha}\right)^{\frac{1}{n}}$; $L_* = \frac{\pi(d_0/2)^2 p_*}{8\eta_e j_e}$; j_e — объемный

равновесный расход газа CO на единицу площади канала; d — гидравлический диаметр канала; η — динамическая вязкость. На рис. 13а приве-

дена зависимость толщины слоя SiC, растущего на грани Si (111), от давления CO, а на рис. 13b — зависимость толщины слоя SiC, растущего на грани Si (111), от времени. Аналогичные кривые для роста SiC на грани Si (100) можно найти в работе [38]. Из этих данных видно, что начиная с достижения давлением CO определенной величины, рост толщины слоя замедляется, в отличие от толщины слоя, растущего за счет диффузии. Прекращается рост толщины слоя и со временем (при фиксированном давлении). После достижения слоем определенной толщины, он больше не растет [38, 39].

В работах [40, 41] было продолжено исследование процессов диффузии газов CO и SiO, начатое в работе [38]. В [40, 41] методами квантовой химии было показано, что вакансии V_{Si} и V_C играют ключевую роль в кинетике реакции (1). Транспорт газа-реагента CO в зону реакции и газа продукта реакции SiO из зоны реакции осуществляется только в направлении $\langle 110 \rangle$ и эквивалентных ему, т. е. в направлении каналов SiC. Миграция молекул CO и SiO эквивалентна миграции атома O и вакансий V_{Si} и V_C , поскольку атомам Si и C мигрировать необязательно, так как атом O легко образует химическую связь с любым атомом кристалла SiC. Энергетический барьер миграции вакансий более чем в 2 раза ниже, чем барьер миграции атомов, и равен в идеальном кристалле 3.6 эВ для V_{Si} и 3.9 эВ для V_C . Поэтому при низких температурах синтез SiC лимитируется миграцией V_C . В кристалле SiC-3C, содержащем границы двойников, барьеры миграции

могут быть на 10–20 % ниже. Начиная с температуры 1100–1200 °C значительная часть кремниевых вакансий перейдет в углеродные вакансии плюс неподвижные углеродные структуры (энергия активации этого процесса равна 3.1 эВ). Поэтому из-за недостатка кремниевых вакансий они могут лимитировать синтез SiC. В этом случае в SiC, синтезированном методом MCSA, будут находиться как углеродные кластеры, так и следы микровзрывов, вызванных скапливанием большого количества SiO внутри слоя SiC.

Процессы диффузии и эволюции пористого слоя исследовались и в работе [42]. В этом исследовании экспериментально и теоретически была изучена временная эволюция средней толщины пористого слоя при выдержке образца в атмосфере CO и показано, что толщина на начальных этапах пропорциональна кубическому корню из времени. Предложена модель, описывающая процесс формирования пористого слоя как на начальных этапах, когда слой представляет собой обособленные поры, так и на поздних, когда поры срастаются и движутся вглубь единым плоским фронтом. Теоретически показано, что в последнем случае толщина пористого слоя пропорциональна квадратному корню из времени.

5. Вакансионный рост монокристаллического карбида кремния – новый этап в развитии метода согласованного замещения атомов

Удивительной особенностью метода замещения атомов является то, что зависимость тол-

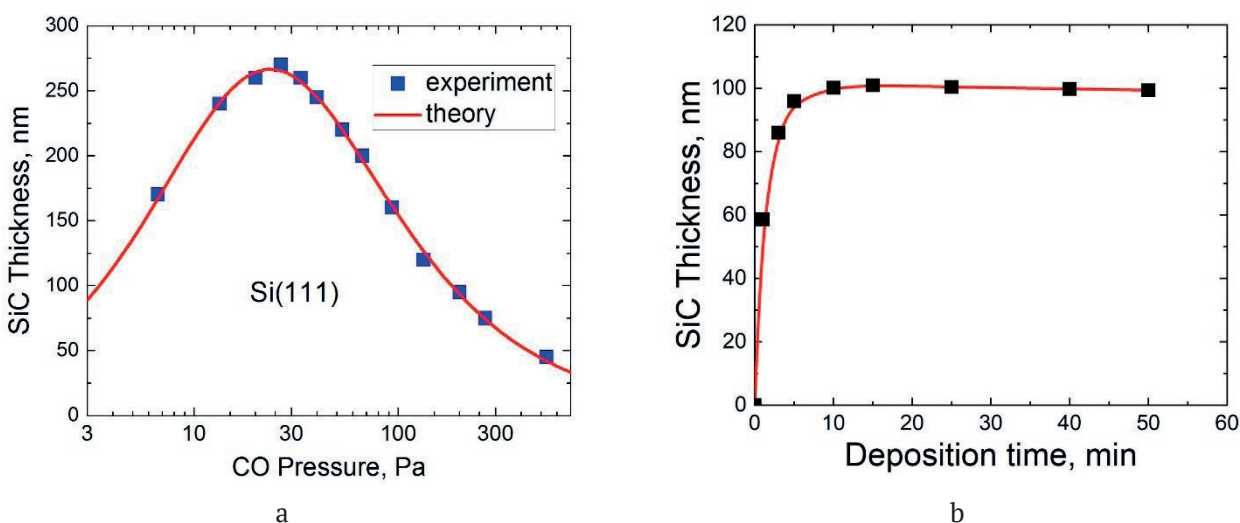


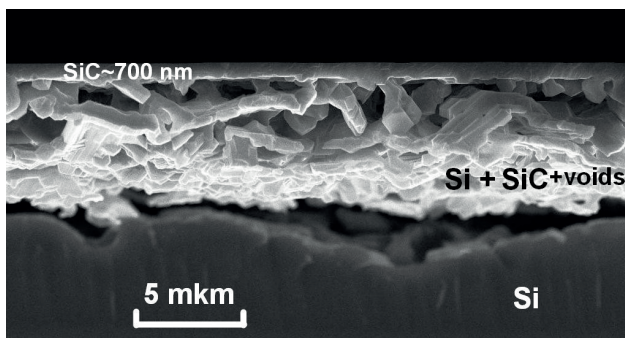
Рис. 13. Экспериментальные и теоретические зависимости конечной толщины пленки SiC на Si (111) от давления CO (квадратики – экспериментальные точки) (а) и времени роста (б) (квадратики– экспериментальные точки). Сплошные линии — теоретические зависимости, рассчитанные по формулам (11) и (12) [38]

щины слоя выращенного SiC от давления монооксида углерода CO имеет куполообразный вид [38], т. е. вначале она нарастает до некоторого максимального значения, затем падает практически до нуля (рис. 13).

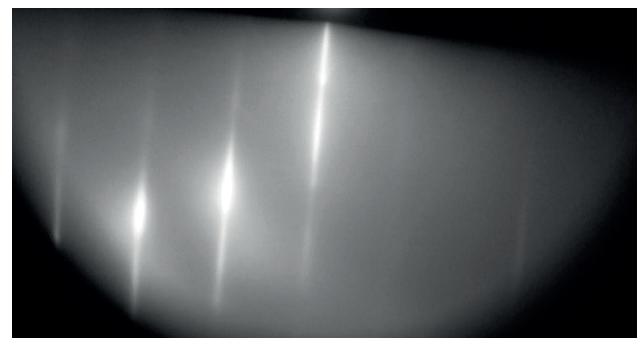
Развитая в [38] дрейфовая модель эпитаксии позволила объяснить подобное поведение толщины слоя от давления CO. Оказалось, что газообразный продукт реакции SiO мешает течению газообразного реагента CO по каналам кристаллической решетки, уменьшая их гидравлический диаметр. Естественно, толщина пленок SiC при этом получается не большой. В частности, при температуре роста 1300 °C наиболее качественные пленки на Si(111) имеют толщину 20–100 нм и получают при давлениях CO $p_{CO} \approx 200 - 500$ Па. Процесс формирования покрытия SiC при использовании метода MCSA проходит через ряд промежуточных стадий. На первой стадии реакции молекула CO взаимодействует с Si, распадается на атом углерода и атом кислорода. Атом кислорода вступает в химическую реакцию с атомом Si, в результате которой образуется газ SiO. Газ SiO диффундирует через кристаллическую решетку к поверхности, и удаляется из системы вакуумным насосом. На месте удаленного атома кремния образуется вакансия. Вакансии такого типа, образующиеся в результате взаимодействия CO с кремнием, мы в дальнейшем будем называть вакансиями химической природы или «химическими» вакансиями. Освободившийся в результате химической реакции из молекулы CO активный (энергетически возбужденный) атом углерода не сразу занимает место, освободившееся после удаления

SiO атома кремния, а встает в промежуточную междуузельную позицию, формируя так называемый дилатационный диполь, т. е. комплекс: «междузвездие C – «химическая» вакансия Si». На заключительной стадии междуузельные атомы углерода вследствие релаксации упругой энергии «схлопываются» с «химическими» кремниевыми вакансиями, образуя покрытие SiC.

Основным недостатком этого способа является физически ограниченная толщина получаемого покрытия SiC. Данным способом невозможно вырастить покрытие SiC толщиной более чем 200–250 нм. Это связано с особенностями протекания химической реакции: газ CO – кристаллический кремний. По мере преобразования структуры поверхностных слоев кремния в карбид кремния доступ газа реагента к фронту реакции в объеме кремния затрудняется, и при достижении критической толщины реакция останавливается. Это объясняется тем, что в процессе превращения Si в SiC расстояние между атомами в кристаллической ячейке образовавшегося SiC меньше, чем в исходном Si. Соответственно в SiC меньше и диаметр межатомных расстояний, по которым проникает газ CO и выводится газ SiO. Поэтому по мере образования SiC скорость движения газов замедляется. В результате, газ CO не может проникнуть на большую глубину, а газ SiO перестает выводиться из системы, и наступает химическое равновесие – реакция прекращается. Если требуемая толщина слоя SiC превышает 250 нм, необходимо повторять процедуру нанесения слоев-прекурсоров (толщиной до 250 нм) на уже сформированные двухслойные покрытия SiC и последующую их



а



б

Рис. 14. Микроскопическое изображение среза образца SiC-3C(111)/Si(111) (а) и электронограмма, полученная при энергии электронов 50 кэВ от его поверхности (б). Образец был выращен вакансионным методом замещения атомов при температуре $T = 1350$ °C и давлении CO $p_{CO} = 80$ Па в течении 10 мин с предварительным насыщением Si вакансиями. Под слоем высококачественного SiC-3C толщиной ~700 нм имеется слой менее качественного SiC с пустотами и непрореагировавшим кремнием. Дифракционная картина отвечает эпитаксиальной структуре, поликристаллическая фаза отсутствует [43]

модификацию в вакуумной печи в присутствии СО до достижения необходимой толщины слоистого покрытия. Это существенно усложняет технологию. Кроме того, многократное нанесение тонких слоев кремния (слоя-прекурсора) на уже сформированную поверхность SiC с целью увеличения толщины, приводит к ухудшению кристаллического совершенства итогового слоя, т. е. при гетерогенном зарождении Si на SiC из-за различий в параметрах решетки формируются дефекты и дислокации, а также возникают существенные упругие напряжения.

Однако для некоторых приложений необходимо получать качественные монокристаллические пленки SiC заметно большей толщины, например, 200–1000 нм. В работе [43] была предложена и реализована методика, позволяющая увеличить толщину слоя карбида кремния примерно на порядок. Методика основана на теоретических выводах работы [5] и заключается в том, что перед ростовым процессом поверхность подложки кремния насыщается вакансиями путем отжига в вакууме при $T = 1350$ °С в течение ~1–30 мин (время отжига определяется необходимостью получения пленок заданной толщины). Таким образом, в начале синтеза в кремниевой подложке перед ростом SiC специально создаются кремниевые вакансии. Это позволяет создать в подложке новые пути для диффузии СО и отвода SiO. Кремниевые вакансии проникают из кремния в карбид кремния и обеспечивают высокую скорость отвода продукта реакции SiO из зоны реакции наружу. Поэтому SiO мешает росту SiC гораздо меньше, к тому же СО с помощью вакансий также проникает вглубь SiC более эффективно, что в конечном счете приводит к существенно более толстым слоям SiC. Это приводит к тому, что при замещении атомов кремния на атомы углерода меняется механизм переноса массы с междоузельного на вакансионный. В результате не только увеличивается толщина слоя карбида кремния, но и происходит отслоение карбида кремния от подложки кремния, если толщина слоя SiC больше 400 нм. На рис. 14а приведена СЭМ микрофотография толстого слоя SiC, выращенного по методу [43].

При вакансионном росте подложку из кремния размещают в вакуумной печи и подвергают предварительному отжигу при температуре 1250–1400 °С в течение 1–60 мин в условиях вакуума (при давлении порядка 20 Па и менее). Благодаря предварительному отжигу в условиях поддержания вакуума приповерхностная об-

ласть кремния насыщается точечными дефектами решетки кремния – «термическими» вакансиями (в отличие от «химических» вакансий, возникающих в процессе реакции СО и Si, упомянутых ранее при описании метода-прототипа). Как известно, в кристаллах кремния образуется два типа «термических» вакансий. Одни «термические» вакансии – это вакансии по Шоттки, а другие – «термические» вакансии по Френкелю. Вакансии по Шоттки образуются вблизи поверхности кристалла кремния в результате выхода атома кремния на поверхность Si. Вакансии по Френкелю образуются в результате выхода атома из узла кристаллической решетки в междоузельное пространство. Чем выше температура, тем выше концентрация как «термических» вакансий по Френкелю, так и «термических» вакансий по Шоттки.

После отжига в вакууме осуществляют формирование карбидокремниевой двухслойной структуры, подавая в вакуумную печь газ СО при давлении 20–600 Па, и выдерживают положку в атмосфере СО при температуре 1250–1390 °С. Во время этого этапа в приповерхностной области подложки протекает химическая реакция (1). Однако в отличие от вышеизложенного способа, при котором вакансии формируются одновременно с протеканием химической реакции (1), в данном случае на этапе образования «химических» вакансий при взаимодействии СО и Si система уже содержит большое количество «термических» (неравновесных) вакансий. Это делает ее открытой, неравновесной системой. В области диффузионной зоны, т. е. в зоне, где повышена концентрация «термических» (неравновесных) вакансий, сильно ослаблены химические связи внутри кремния. Решетка кремния находится в неустойчивом состоянии. Газы легко проникают вглубь кремния. Процесс напоминает впитывание влаги, первоначально сжатой пористой губки. Благодаря созданию высокого вакуума в начале процесса, кремний все время испаряется с поверхности подложки кремния, а не оседает на ней и не «закрывает» образующиеся вакансионные каналы. Внутри кремния образуются пустотелые вертикально ориентированные цепочки, состоящие из вакансий. При испарении кремния, да еще в состоянии вакуума, наличие вакансии приводит к упругому сжатию поверхностного слоя кремния, поскольку часть атомов кремния испарилась. Следует отметить, что поскольку вакансии изменяют объем кристалла, то им «выгоднее» образовываться согласованным

образом, образуя вдоль поверхности кристалла линии или цепочки, состоящие из вакансий. Без постоянной откачки насосом паров кремния подобный процесс невозможен.

На втором этапе, как только газ СО подается в систему, он быстро насыщает упруго напряженный слой, точно так как выжатая губка впитывает влагу. Упругие напряжения релаксируют, но подготовленная таким отжигом структура кремния уже содержит проникший в нее газ и начинается химическая реакция. В отличие от способа, изложенного в параграфе 2, в данном случае химическая реакция начинается на большой глубине и начинается она равномерно, по всему первоначально сжатому слою кремния. Именно слой Si толщины (0.5–5 мкм) и превращается в слой карбида кремния с формированием на границе раздела разуплотненного контакта за счет формирования уплотненных лакун, размер которых превышает размер пор в 2–3 раза. Толщина слоя SiC будет зависеть от скорости испарения кремния, которая определяется температурой, степенью глубины вакуума, создаваемого насосом, и времени реакции. При температурах ниже 1250 °С поток испаряющегося кремния будет не велик, следовательно, не велика будет и толщина слоя SiC. Если не откачивать насосом испаряющийся кремний, то он с поверхности будет быстро диффундировать обратно, и вакансии будут «залечиваться». Система при этом придет в равновесное состояние, т. е. процесс пойдет по пути, изложенному в параграфе 2. В данном случае реакция (1) происходит значительно легче и соответственно быстрее. Диффузионный слой превращается в двухслойную карбидокремниевую структуру, верхний слой которой сформирован из карбида кремния и имеет монокристаллическую структуру, а лежащий под ним переходный слой имеет нанопористую структуру и сформирован из карбида кремния и остатков не прореагировавшего кремния. Кроме того, повышенная концентрация «термических» (неравновесных) вакансий позволяет значительно ускорить и процесс вывода продуктов реакции (SiO), что ускоряет процесс химического превращения Si в SiC.

Таким образом, двухслойная структура, верхний слой которой – сплошной слой SiC, а нижний разуплотненный, образуется за счет следующих процессов. Вблизи поверхности подложки из вакансий по Шоттки согласованно формируются линии или цепочки. Если происходит откачка насосом испаряющихся с поверхности кристал-

ла атомов, то вглубь кристалла с поверхности все время будут диффундировать «термические» вакансии по Шоттки. При этом они будут диффундировать согласованным образом. Образовавшиеся на поверхности цепочки вакансий будут «двигаться» вглубь подложки. Это приведет к образованию пустотелых вертикально ориентированных каналов (цепочек вакансий). Именно по этим каналам и проникает газ СО в подложку. Чем выше температура предварительно отжига кремния и чем дольше время отжига, тем толще слой кремния, насыщенный вакансиями и тем выше плотность вакансий в этом слое кремния. Наличие вакансий приводит к уменьшению объема верхнего диффузионного слоя Si. В результате этот слой становится сжатым. Отметим, что если атомы с поверхности не будут удаляться насосом, то наоборот, кристалл будет разбухать, и его объем будет увеличиваться. В этом кроется принципиальное различие между неравновесным и равновесным процессом образования вакансий по Шоттки. Диффузия вакансий по Шоттки будет происходить до глубины слоя кремния, на которой начинает преобладать образование дефектов по Френкелю. Вакансии по Френкелю образуются в результате выхода атома из решетки в межузельное пространство, поэтому они практически не приводят к изменению объема кристалла. На границе этих областей будет происходить следующее. Поскольку любая система стремится к равновесию, то межузельный атом френкелевского дефекта переместится в верхнюю зону в вакансию, образовавшуюся по механизму Шоттки, и будет двигаться к поверхности под действием градиента упругих напряжений, пока не испарится под откачивающим действием насоса. Сжатый слой кремния его будет выталкивать наружу, а вакансия будет вновь двигаться в противоположном направлении и вновь захватит следующий нижний атом. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока скорость испарения атомов, которая определяется степенью откачки газов насосом, не сравняется со скоростью миграции атомов в поле градиента упругих напряжений. При определенной толщине упругого слоя они уравниваются, и процесс прекращается. И, как было отмечено выше, этот процесс зависит от степени и скорости откачивания газов и от температуры отжига. Когда диффузионная зона, т. е. ансамбль цепочек достигнет в процессе диффузии, зоны в которой образуются дефекты по Френкелю, межузельные атомы начнут «перепрыгивают» в эти вакансии

онные образования. Очевидно, что и прыжки этих атомов будут совершаться согласованным образом, поскольку при этом общая упругая энергия уменьшается больше чем, если бы атомы перемещались по одиночке. Как только они попадают в вакансии, они начинают двигаться к поверхности. Это движение напоминает движение на лифте. При подаче газа СО он проникает в глубь верхнего слоя по «термическим» вакансиям, превращая окружающий кремний в SiC. Однако при этом, согласно реакции (1), один атом Si удаляется вместе с газом SiO. На месте этого атома образуется «химическая» вакансия. Эти вакансии будут образовываться уже не вдоль цепочек «термических» вакансий в сжатом слое (в этих направлениях атомы кремния отсутствуют, они уже испарились), а в направлениях, задаваемых формирующимся кристаллическим слоем SiC. Однако, как только газ достигает слоя, в котором сформированы «термические» вакансии по Френкелю, газ начинает «вытягивать» межузельные атомы кремния. При этом образуются еще одни вакансионные «каналы», расположенные случайным образом. Упругая деформация в этой части кристалла полностью релаксирует, а в верхней упорядоченной части происходит сильное сжатие (усадка) всего верхнего слоя и его отделение от слоя, где вакансии генерируются по механизму Френкеля. При сжатии образуется верхний кристаллический слой. Большая часть находившихся в нем вакансий исчезает, часть из них вытесняется вглубь кремния, дополнительно образуя систему случайным образом ориентированных вакансионных каналов, которые превращаются под действием газа СО в нанопористый слой, содержащий лакуны. Степень монокристалличности слоя зависит от первоначальной концентрации вакансий в верхнем слое кремния и степени его «разрыхленности». При температуре ниже 1250 °С вакансий не достаточно для его образования, а при температуре чуть ниже 1400 °С (при более высокой температуре кремний плавится) плотность вакансий очень велика, и SiC образуется достаточно «рыхлым», состоящим из множества отслаивающихся кристаллических пластин (чешуек). На рис. 14b приведена типичная электронограмма, снятая с поверхности образца SiC/Si, выращенного методом согласованного вакансионного замещения атомов, однозначно указывающая на высокое кристаллическое совершенство поверхности данного слоя.

6. Метод покрытия гладких и профилированных поверхностей Si сплошными сверхтонкими карбид-кремниевыми слоями

В работе [44] был разработан метод покрытия сверхтонкими слоями SiC поверхностей Si, полностью сохраняющими их исходную морфологию и структуру. Для решения ряда проблем электроники часто бывает необходимо искусственно создать на поверхности профиль определенного вида нанометрового масштаба. Например, в работе [45] был разработан метод, позволяющий искусственно создавать на поверхности Si (100) нужный профиль нанометрового масштаба. Профиль, созданный в [45], представлял собой наномасштабные хребтообразные структуры, названные авторами работы [45] Nano Patterned Silicon (NPSi(100), треугольной формы ориентированные вдоль направления $\langle 011 \rangle$ со средним периодом $\lambda \approx 70$ нм и высотой $h \approx 70 \div 90$ нм. На рис. 15 приведено растровое изображение торцевого среза этой структуры. Подобные структуры создаются с целью формирования электронных эмиттеров. Представляется важным и естественным покрыть поверхность подобных кремниевых «заостренных иглообразных фигур» механически более прочным, химически стойким и в меньшей степени, чем кремний, подверженном испарению в процессе автоэлектронной эмиссии материалом. Таким материалом, в частности, является карбид кремния. Для покрытия структуры NPSi(100) воспользовались разработанным и изложенном выше в параграфах 1–4 методом MCSA. Основной целью работы было определить параметры синтеза SiC, а именно температуру синтеза, давление синтезирующих газов (в методе замещения [8] исполь-

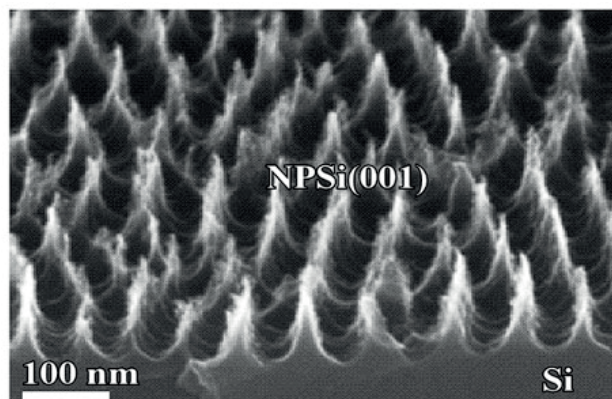


Рис. 15. РЭМ изображение торцевого среза и поверхности структуры NPSi(100) [44]

зуется смесь газов монооксида углерода (CO) и моносилана (SiH_4), при которых профилированная поверхность Si трансформируется в профилированную поверхность SiC без изменений ее геометрии и морфологии. В результате исследований, проведенных в [44], было обнаружено, что оптимальной температурой синтеза для создания подобного рода покрытий является температура, равная 1050 °C. При синтезе пленки SiC при этой температуре образуется сплошное без пор и трещин монокристаллическое покрытие из SiC толщиной порядка 3–5 нм. Эта пленка не растворялась и оставалась в неизменном виде при нахождении в травящем растворе более 120 с. На рис. 16 приведены СЭМ изображения торцевого среза пленки SiC, синтезированной при температуре 1050 °C (рис. 16a) и затем выдержанной в селективном травителе в течение 120 с (рис. 16b). Из рис. 16 следует, что при травлении исходный профиль NPSi(100) остался в неизменном виде. Вытравленным оказался только слой кремния подложки Si. Слой SiC, подобно «крышке», закрывает Si. Это слой есть, ни что иное, как реплика исходной структуры NPSi(100), полностью превращенная в SiC.

При более низких температурах слой, соответствующий химическому составу SiC, не формируется. Можно сказать, что при температуре 1000 °C и более низких температурах происходит «карбонизация» кремния, а не образование такого химического соединения как SiC. При температурах, превышающих 1050 °C, первоначальный профиль, сформированный на кремнии, не сохраняется.

Таким образом, метод замещения атомов может быть использован для превращения (конвер-

сии) предварительно профилированных с нужным геометрическим рисунком поверхностей Si или гладких поверхностей Si в химически устойчивые поверхности SiC той же самой геометрии без сколько либо заметных ее искажений.

7. Формирование эпитаксиальных слоев SiC на поверхности других материалов методом согласованного замещения атомов

7.1. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния на подложках сапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

7.1.1. Современное состояние и проблемы выращивания эпитаксиальных пленок SiC на сапфире

Ростом эпитаксиального SiC на сапфире исследователи занимаются давно. Так, еще в работе [46] пленки $\beta\text{-SiC}$ были механически перенесены на сапфировые подложки с целью создания оптического волновода. Для лучшего сопряжения решеток сапфира и карбида кремния в качестве буферного слоя между сапфиром и карбидом кремния, как правило, наносят слой AlN. Авторы работы [47] показали, что предварительное осаждение на сапфировую подложку буферного слоя AlN значительно улучшает качество слоя SiC и приводит к образованию эпитаксиального слоя 6H-SiC на сапфире. В работе [48] на «с» плоскость сапфира методом CVD в ультравысоком вакууме осаждались поликристаллические слои SiC с целью дальнейшего получения на их основе графеновых слоев на изолирующей подложке, которой и является сапфировая подложка. В работе [49] методом CVD при низком давлении (метод LPCVD) на сапфире выращивались поли-

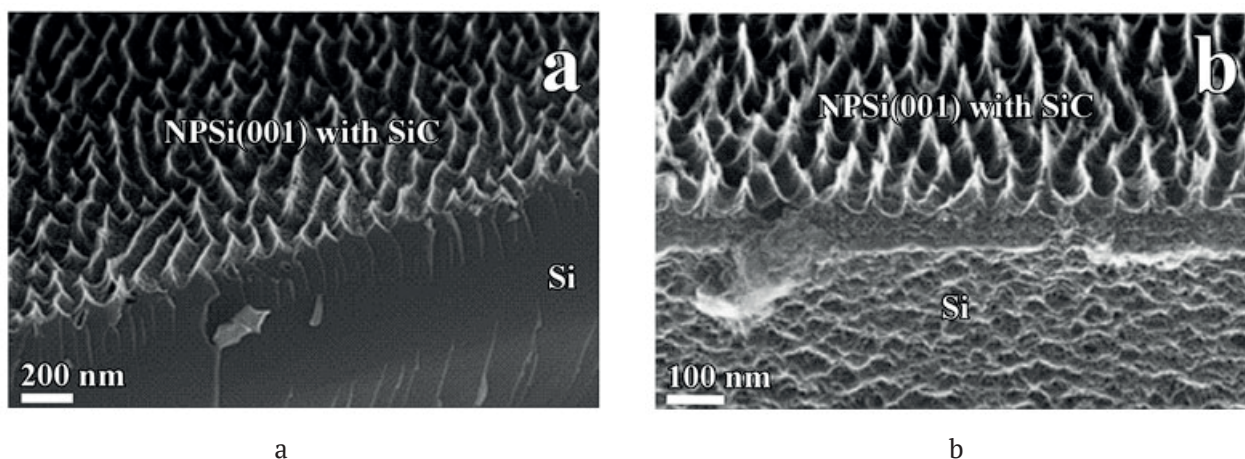


Рис. 16. СЭМ изображения торцевых срезов наноструктуры SiC/Si синтезированной при температуре 1050 °C. (a) Поверхность структуры NPSi(100) со слоем SiC после синтеза при температуре 1050 °C. (b) Поверхность наноструктуры SiC/Si после травления в смеси кислот HF и HNO_3 течение 120 с [44]

кристаллические пленки SiC с целью создания оптических температурных датчиков, работающих на основе интерферометрического метода Fabry–Perot. Авторы исследования [50] методом MBE вырастили эпитаксиальные пленки 4H-SiC политипа на сапфировой подложке с предварительно осажденным слоем AlN с использованием в качестве источника углерода фуллеренов C_{60} . Полуширина кривых качания на половине высоты $\text{FWHM}\omega_{\theta} \approx 0.24^{\circ}$, что является весьма неплохим результатом. Однако данный метод использует сложную технологию MBE, а также требует предварительно нанесения на сапфир дополнительного слоя AlN. В дальнейшем в работе [51] авторы, используя слой AlN в качестве буферного слоя и предварительную обработку подложки сапфира или сапфира со слоем AlN в потоке водорода, а затем в потоке пропана (C_3H_8), смогли вырастить методом MCVD 2H-SiC политип. Судя по приведенным в этой статье ТЭМ изображениям, полученным при помощи туннельной микроскопии высокого разрешения (ТЭМ), в некоторых местах пленки качество слоя 2H-SiC весьма высокое, хорошее и сопряжение между слоями 2H-SiC и AlN. Однако, исходя из данных, полученным на основе кривых качания (рис. 1 из работы [51]), лучшие образцы имели значение $\text{FWHM}\omega_{\theta} \approx 40 \text{ arcmin}$. В среднем лучшие пленки имели $\text{FWHM}\omega_{\theta} \approx 80 \text{ arcmin}$, т. е. они были более близки к текстуре, чем к эпитаксии. Поэтому на наш взгляд, данные, приведенные в [51], весьма противоречивы. Авторы исследования [52] выращивали слои 3C-SiC на плоскости (0001) сапфира методом MOCVD. Выращенные пленки 3C-SiC имели толщины 5–7 мкм. К сожалению, о качестве выращенных слоев ничего определенно сказать нельзя, поскольку авторы работы не привели результатов исследований по полуширинам кривых качания, т. е. значения $\text{FWHM}\omega_{\theta}$. Судя по приведенным графикам XRD, пики XRD, соответствующие слою 3C-SiC, достаточно широкие, что говорит о том, что пленки являются скорее всего поликристаллическими. Более того, на СЭМ изображениях торцевых сколов пленок 3C-SiC хорошо видны множественные дислокации (или двойниковые зерна). Это естественно, поскольку между параметром решетки 3C-SiC и параметрам решетки на плоскости (0001) сапфира существует большое различие порядка 12%. Отметим, что имеется патент от 12 мая 2012 г [53] в котором описан способ выращивания эпитаксиального слоя SiC на сапфире методом MCVD в сверхвысоком вакууме (порядка 10^{-6} Torr.). Плен-

ки SiC имеют толщину порядка 90 нм. В работе описываются исследования по росту 3C-SiC на сапфире из расплава [54].

Таким образом, в настоящее время интерес к росту эпитаксиальных пленок SiC на сапфире растет. Действительно, высокая твердость, инертность к химически активным средам, отличные изолирующие свойства могут обеспечить хорошее применение подложек сапфира со слоем такого широкозонного полупроводника как SiC в микроэлектронике, а также при изготовлении различного рода датчиков и сенсоров. Кроме того, на основе SiC можно получать графеновые слои на изолирующей сапфировой подложке.

Для выращивания слоя SiC на сапфире методом замещения атомов в работах [55, 56] было передоложено на поверхность сапфировой подложки вначале нанести слой эпитаксиального Si, а затем с использованием реакции (1) его превратить в SiC. Отметим, что предлагаемый подход нанесения карбида кремниевых покрытий на высокотемпературные материалы может найти свое применение не только в полупроводниковой технике, но и для создания нового класса композитных, жаропрочных и других твердых покрытий.

Выращивание эпитаксиального слоя карбида кремния на сапфире (Al_2O_3) методом замещения атомов осуществляется в два этапа. На первом этапе необходимо вырастить эпитаксиальный слой кремния, а на втором – осуществить конверсию эпитаксиального Si в эпитаксиальный слой SiC методом MCSA. Именно эта схема и была реализована в работах [55, 56].

7.1.2. Рост эпитаксиальных пленок Si на сапфире с ориентацией слоя Si (100) и (111)

Структура «кремний на сапфире» (КНС) представляет собой сформированный с помощью гетероэпитаксии тонкий слой монокристаллического кремния на диэлектрической подложке синтетического сапфира (лейкосапфир, $\alpha-Al_2O_3$). Физико-химическое взаимодействие между кремнием и сапфиром на этапе формирования переходного слоя создает прочную связь на межфазной границе слоя и подложки, обеспечивающую достаточную механическую прочность гетероэпитаксиальной структуры. Высокая твердость, инертность к химически активным средам, отличные изолирующие свойства, достаточная теплопроводность и прозрачность в ультрафиолетовом диапазоне сапфировой подложки обеспечивают перспективность исполь-

зования структур КНС в микроэлектронике (радиационно-стойкие интегральные схемы (ИС), логические преобразователи комбинационного типа, высоковольтные быстродействующие выпрямители), при изготовлении датчиков и сенсоров (фотодетекторы и резистивные интегральные схемы), а также при изготовлении микроэлектромеханических систем (МЭМС) и наноэлектромеханических систем (НЭМС) [57–61].

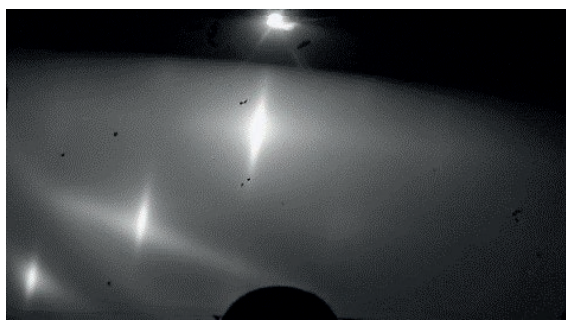
Барьерами на пути к повсеместному использованию структур КНС являются высокая плотность структурных дефектов в слое КНС и сложность оптимизации процесса эпитаксиального роста. Для гетероэпитаксиальных структур КНС рассогласование параметров решетки кремния и сапфира в латеральном направлении может достигать 12.5 % в случае формирования эпитаксиального слоя Si (111) на подложке сапфира c-plane (0001) и около 6 % при росте слоя Si (100) на сапфире r-plane (1 $\bar{1}$ 20). Несоответствие параметров решеток и разница в значениях термических коэффициентов расширения кремния и сапфира приводят к образованию механических напряжений в эпитаксиальных слоях кремния и, как следствие, к образованию дислокаций несоответствия. Вициальная поверхность сапфира может содержать большое количество центров образования структурных нарушений (центров разориентации), из которых прорастают дефекты упаковки и двойниковые ламели (микродвойники) на начальных стадиях роста [57, 60, 61]. Рост Si на сапфире происходит по механизму Странского–Крастанова, т. е. на начальном этапе роста пленки образуются трехмерные островки. Осаждаемый кремний может химически взаимодействовать с поверхностью сапфира, загрязняя ростовые островки, тем самым увеличивая их взаимную разориентацию и дефектность формируемого слоя. Оптимальные условия эпитаксиального процесса

роста определяют структурные характеристики КНС, которые, в свою очередь, являются ключевым параметром для большинства применений.

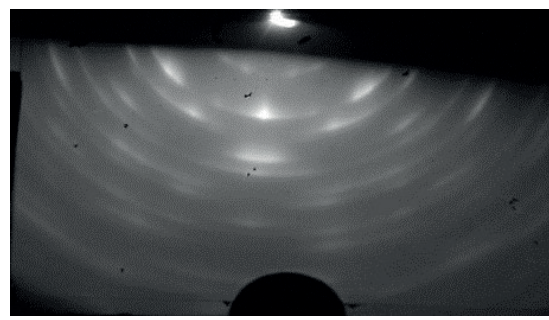
В работе [56] эпитаксиальные слои кремния толщиной 300–600 нм были выращены на подложках сапфира c-plane и r-plane ориентаций. Процесс изготовления структур был произведен с помощью промышленного вертикального эпитаксиального реактора PE2061S фирмы LPE (Италия). В камере реактора поддерживалось рабочее давление около 1 атм, осушенный H_2 с содержанием паров воды < 5 ppb был использован в качестве газа-носителя. В процессе роста слои кремния осаждались на сапфир из парогазовой смеси SiH_4 и H_2 при объемном соотношении $SiH_4:H_2$ около 0.01:1. На r-plane сапфира выростали слои Si ориентации (100). Выращенные слои Si(100)/ Al_2O_3 на r-plane (1 $\bar{1}$ 20) сапфира обладали высоким структурным качеством эпитаксиального Si со значением полной ширины кривой качания на половине высоты FWHM $\leq 0.3^\circ$. Среднеквадратичная шероховатость рабочей поверхности не превышала 1 ± 0.5 нм.

Для роста Si на Al_2O_3 на c-plane (0001) сапфира использовался [56] сапфир того же производителя, но вместо r-plane использовалась подложка c-plane (0001) сапфира. На этой подложке выростал Si ориентации (111). Кристаллическая структура слоев Si(111)/ Al_2O_3 c-plane (0001) сапфира представляла собой текстурированный кристалл с упорядоченным распределением кристаллитов Si ориентации (111). Среднеквадратичная шероховатость данных структур не превышала 5 ± 0.5 нм.

На рис. 17 приведены электронографические изображения на отражение (REED) быстрых электронов от образца Si, выращенного на r-plane (1 $\bar{1}$ 20) сапфира (рис. 17 (a)) и от образца Si, выращенного на c-plane (0001) сапфира (рис. 17 (b)). Из этих данных хорошо видно, что



а



b

Рис. 17. Электронографические изображения дифракции быстрых электронов от образцов Si, выращенных на Al_2O_3 ; (a) – слой Si(100)/ Al_2O_3 на r-plane (1 $\bar{1}$ 20); (b) – слой Si(111)/ Al_2O_3 на c-plane (0001) Al_2O_3 [56]

пленка Si (100), выращенная на образцах r-plane сапфира, является эпитаксиальной, хорошо ориентированной, о чем свидетельствует характер рефлексов, и приближается по качеству к монокристаллу, поскольку на ее электронограмме на отражение (рис. 17(a)) присутствуют Кикучи линии, свидетельствующие о высоком кристаллическом совершенстве данного слоя. Пленка Si, выращенная на c-plane сапфира на Si(111)/Al₂O₃ (рис. 17c), представляет собой текстуру.

На рис. 18 приведены типичные СЭМ микрофотографии бокового среза образца Si (100), выращенного на r-plane (1 $\bar{1}20$) сапфира (рис. 18(a)), и бокового среза образца Si (111), выращенного на c-plane (0001) сапфира (рис. 18 (b)). На рис. 18 хорошо видно, что структура Si (111), выращенного на c-plane Al₂O₃, менее плотная, более рыхлая, чем структура пленки Si (100), выращенной на r-plane Al₂O₃. Граница раздела Si (111)/Al₂O₃ c-plane содержит дислокации и другие дефекты.

В работе [56] были сняты и рентгенограммы (XRD), которые показали, что структура Si (100)/r-plane Al₂O₃ является напряженной, поэтому для слоя кремния Si(100) наблюдается запрещенное отражение Si(200)_r. Дифрактограмма образца структуры Si(111)/c-plane Al₂O₃ измерена в симметричной геометрии $\theta/2\theta$. Дифрактограмма показала, что пленка кремния текстурированная. Основные присутствующие в слоях ориентации кристаллов кремния соответствуют пикам [220] и [111].

Таким образом, пленки Si ориентации (100) удастся вырастить эпитаксиальными, и для это-

го необходимо использовать полочки r-plane (1 $\bar{1}20$) сапфира, а пленки Si (111) не удастся получить эпитаксиальными на подложках c-plane Al₂O₃. Возможно, нужно использовать другие грани сапфира для реализации эпитаксиального роста Si.

7.1.3. Конверсия эпитаксиальных пленок Si, выращенных на сапфире, в эпитаксиальные пленки SiC при помощи метода согласованного замещения атомов

После выращивания пленок Si на сапфире для превращения их в слои SiC образовавшиеся структуры КНС необходимо подвергнуть химическому воздействию газа CO по реакции (1). Прежде чем приступить к этой процедуре, необходимо ясно отдавать себе отчет о том, какого структурного совершенства можно вырастить слои SiC на подложках Si(100)/Al₂O₃ и Si(111)/Al₂O₃. Из всего предыдущего анализа со всей очевидностью следует, что на подложках Si(100)/Al₂O₃ возможно получить эпитаксиального качества слой SiC, но с небольшой примесью двойников SiC ориентации (110). На подложках Si(111)/Al₂O₃ с текстурированным слоем Si возможно получить SiC только в виде текстурированного слоя. В первом случае это связано с тем, что как было показано в пункте 2.3.1, на поверхности Si (100) будут образовываться грани (111) SiC в процессе превращения Si в SiC. Их образование ведет к образованию эпитаксиального SiC с небольшой примесью граней SiC других ориентаций, в частности (110). Во втором случае невоз-

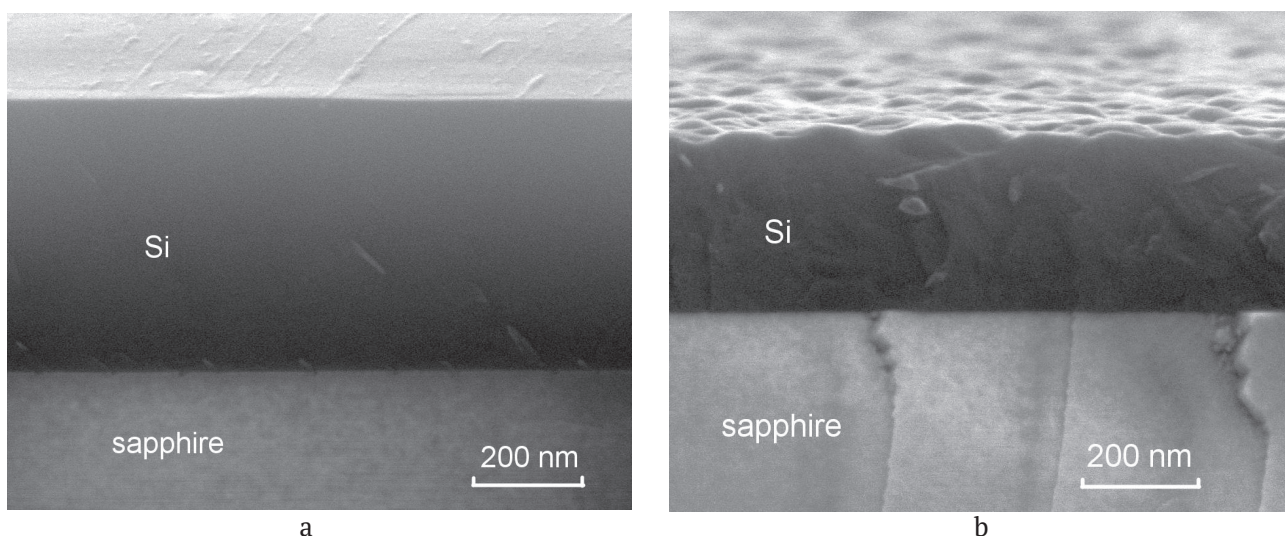


Рис. 18. Типичные СЭМ изображения торцевых срезов и поверхностей образцов Si(100) и Si(111)) на Al₂O₃; (a) торцевой срез и поверхность структуры Si (100)/r-plane (1 $\bar{1}20$) Al₂O₃; (b) торцевой срез и поверхность структуры Si (111)/c-plane Al₂O₃ [56]

можно получить монокристаллический слой SiC ориентации (111) до тех пор, пока не удастся вырастить монокристаллический (эпитаксиальный) слой Si на сапфире. В принципе, обе эти задачи решаемы. В первом случае, как было показано в пункте 2.3.1, для этого необходимо вырастить вицинальную поверхность Si, отклонённую на 4–6 градусов от базовой плоскости (100). Подобная структура может быть весьма привлекательной для роста полуполярных слоев AlN и GaN [62]. Мы предполагаем ее получить в будущем. Для SiC эпитаксиального качества на Si(111)/Al₂O₃ нужно получить эпитаксиального качества кремний ориентации (111) на Al₂O₃. Как только такой кремний будет получен, будет получен и эпитаксиальный SiC.

Перед ростом SiC, как и в случае роста на подложках кремния, необходимо удалить с их поверхности слой оксида кремния, который может образоваться при взаимодействии Si с кислородом воздуха. В противном случае химическая реакция между CO и Si, на поверхности которого находится SiO₂, будет протекать иначе по сравнению с реакцией (1). Дилатационные диполи при этом образовываться не будут, а пленка SiC будет расти поликристаллической. Таким образом, для получения эпитаксиального слоя SiC перед проведением реакции (1) необходимо подготовить поверхность Si к росту SiC, а именно, получить гладкую (ровную) на атомном уровне поверхность и удалить даже нанослой диоксида кремния с поверхности пластины-подложки кремния. Кроме того, необходимо пассивировать водородом поверхность слоя Si от возможного быстрого окисления ее при хранении и транспортировке. Метод подготовки поверхности Si и ее пассивации был разработан для роста SiC в работе [63] и детально описан в статье [64].

В работе [56] рост пленок SiC осуществлялся по методу MCSA, который подробно был изложен выше. Для сравнения результатов роста пленок SiC на Si/Al₂O₃ с ростом пленок SiC на кремниевых монокристаллических подложках в стандартных, подобранных многолетними исследованиями условиях [1-6,12], мы проводили синтез образцов при условиях, при которых пленки SiC на монокристаллическом Si получались монокристаллическими, высокоориентированными структурами. Так, пленки Si(100) на сапфире мы превращали в слои SiC при температуре $T = 1290$ °C. Общее давление газовой смеси (CO+SiH₄) было 133 Па. Поток газа CO составлял 12 см³/мин. Поток газа SiH₄ был равен

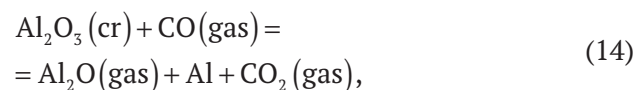
3.5 см³/мин. Синтез длился 15 мин. Рост пленок SiC из Si(111) на сапфире мы осуществляли также в смеси газов CO и SiH₄. Температура роста, время роста и скорость потоков газов были, как и при росте пленок SiC из Si(100). Отличалось лишь общее давление газовой смеси (CO+SiH₄). В данном случае мы выращивали пленки при общем давлении газовой смеси равном 67 Па.

После процесса формирования SiC образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопией, конфокальной рамановской микроскопией, эллипсометрией, методом рентгеноструктурного анализа и методом электронографии на отражение (REED).

7.1.4. Структурные и морфологические особенности формирования пленок SiC на сапфире

На рис. 19 приведены СЭМ изображения торцевых срезов от различных участков образцов SiC/Si(100) и SiC/Si(111) на Al₂O₃. На рис. 19а приведено изображение торцевого среза с участком практически свободным от пор в структуре SiC/Si(100)/r-plane (1 $\bar{1}$ 20) Al₂O₃, на рис. 19b – торцевого среза с участком практически свободным от пор структуры SiC/Si(111)/c-plane Al₂O₃.

Анализ большого числа СЭМ микрофотографий, проведенный в работе [56], снятых с различных участков поверхности этих образцов показал, что и в образце SiC/Si(100)/r-plane (1 $\bar{1}$ 20) Al₂O₃ имеются места с большим количеством пор. Однако в целом плотность пор в образце SiC/Si(100)/r-plane (1 $\bar{1}$ 20) Al₂O₃ значительно ниже плотности пор в образце SiC/Si(111)/c-plane Al₂O₃. Интересно отметить, что чем более «рыхлая» менее кристаллическая и более близкая к текстуре структура исходного кремния на сапфире, тем глубже проникает газ CO вглубь слоя Si. Так на рис. 20 видно, что плоскость c-plane, т. е. плоскость сапфира (0001) начинает подтравливаться в процессе синтеза SiC (на рис. 19b хорошо видна пора в сапфире; в работе [56] приведены и другие микрофотографии, подтверждающие этот процесс). По нашему мнению травление может быть связано с химической реакцией типа:



которая, как показано в работе [56], может происходить при температуре порядка $T \sim 1280$ °C. Выделяющийся в процессе реакции газ CO₂ будет реагировать с Si на межфазной границе Si/Al₂O₃

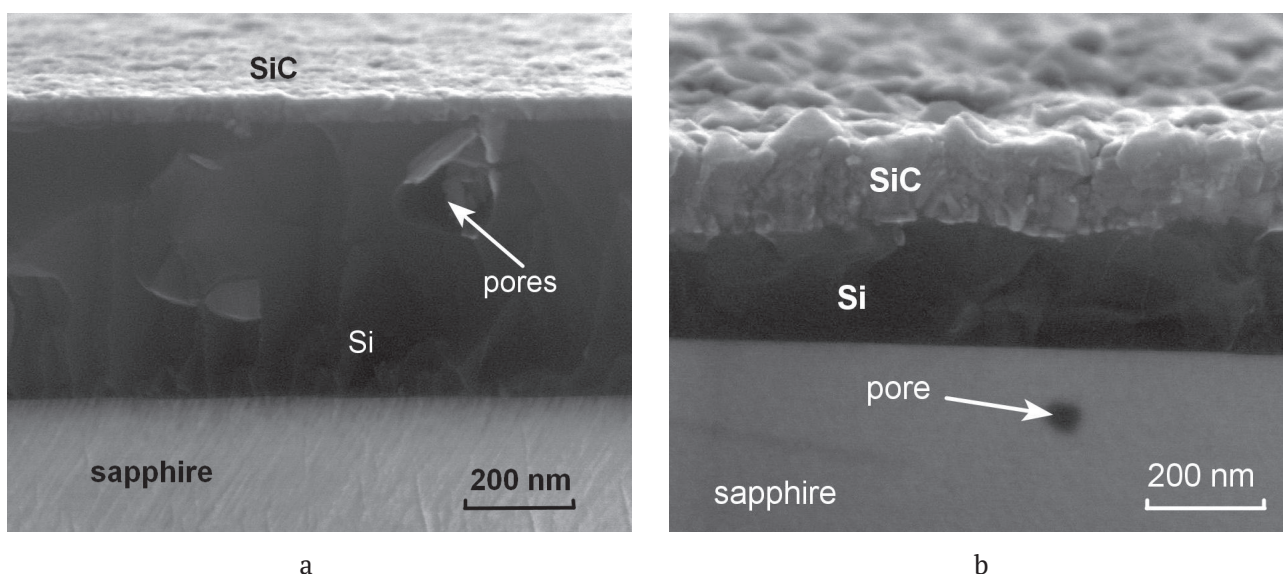
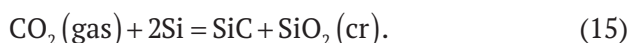


Рис. 19. СЭМ изображения торцевых срезов от различных участков образцов SiC/Si(100) и SiC/Si(111) на Al_2O_3 ; (а) торцевой срез с участком практически свободным от пор в структуре SiC/Si(100)/ r-plane ($1\bar{1}20$) Al_2O_3 ; (б) торцевой срез с участком, практически свободным от пор структуры SiC/Si(111)/c-plane Al_2O_3 [56]

и вновь будет образовывать SiC, но уже с примесью кварца (кристаллического SiO_2) в соответствие с реакцией (5):



Более того, при наличии газов CO и CO_2 возможно протекание и ряда других реакций, которые мы здесь не рассматриваем. Очевидно, что при температуре, при которой идет синтез SiC, оксид кремния может образовываться как в виде кварцевого стекла, так и в виде кристаллического кварца. Вполне возможно, что образуясь внутри упорядоченных фаз (Si, SiC, Al_2O_3), с большей вероятностью будет образовываться SiO_2 в кристаллической форме, что собственно и было нами обнаружено [56] в слоях SiC/ Al_2O_3 при исследовании рентгеновских спектров образцов SiC, выращенных на Si(100)/ Al_2O_3 и Si(111)/ Al_2O_3 и приведенных на рис. 20. На рис. 20 приведены рентгеновские дифрактограммы (XRD), снятые с образцов, выращенных на Si(100)/ Al_2O_3 r-plane и Si(111)/ Al_2O_3 c-plane сапфира. На образце SiC, выращенном на Si(100)/r-plane Al_2O_3 , наблюдаются XRD пики, положения которых соответствуют как модификации SiC 2H-SiC, так и 3C-SiC. Присутствуют пики от фаз 2H-SiC и 3C-SiC на XRD, снятых с образца SiC, выращенного конверсией Si(111) на c-plane сапфира. На всех образцах выделяется пик, положение которого соответствует фазе α -кварца. Отметим, что в данном случае мы не можем с полной уверен-

ностью утверждать, что в процессе конверсии Si/ Al_2O_3 в SiC/ Al_2O_3 на сапфире образуется фаза 2H-SiC. Данный пик XRD «размыт». В этой области XRD сканирования (2θ), как известно, расположены и пики XRD других гексагональных политипов. В обзорах отмечалось [1–6, 12], что при росте SiC методом замещения атомов могут образовываться слои SiC различных политипов. Поэтому не должно вызывать удивление образование слоев 2H-SiC, так как физико-химическая природа метода замещения не запрещает образование данной фазы.

Как следует из данных рис. 20, наряду с SiC образуется и фаза α -кварца. Ее появление мы связываем с протеканием реакций (14) и (15), которые имеют место именно при росте SiC на сапфире. При росте SiC методом замещения атомов на чистом Si образование α -кварца при данных условиях синтеза не наблюдалось.

В работе [56] приведены электронографические изображения (REED) дифракции быстрых электронов, рамановские и эллипсомерические спектры от образцов SiC на отражение, выращенных на Si(100)/ Al_2O_3 r-plane и на Si(111)/ Al_2O_3 c-plane. Мы здесь их не приводим, а отсылаем читателя к оригинальной работе [56]. Здесь же еще раз отметим, что слой SiC, выращенный на монокристаллическом Si, значительно более ориентирован, чем слой, выращенный на сапфире. Однако, как следует из нашего исследования роста SiC на подложках Si(100)/r-plane

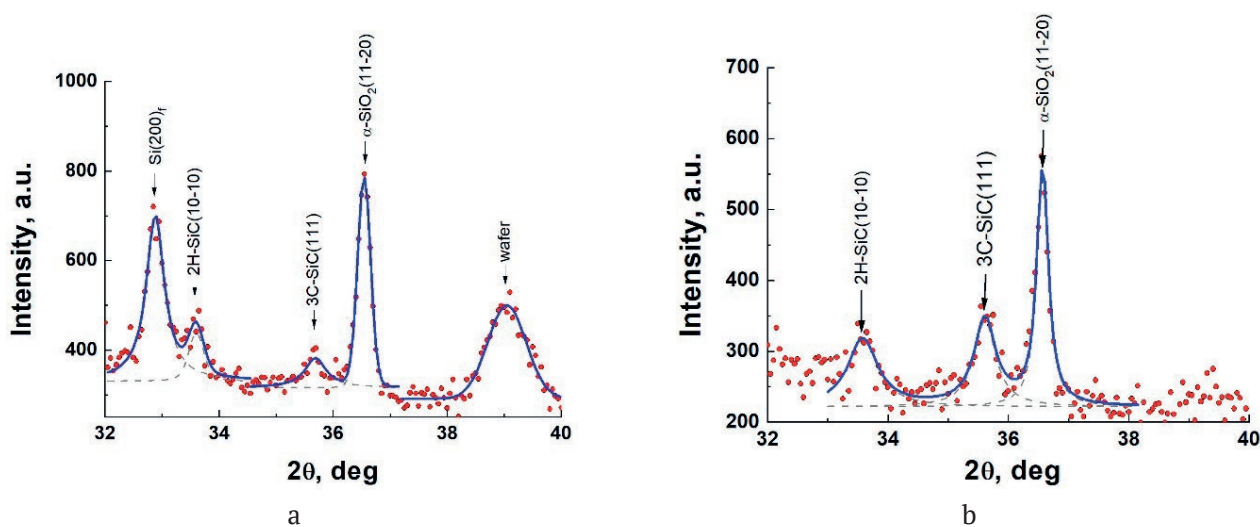


Рис. 20. Рентгеновские дифрактограммы от образцов SiC, выращенных Si(100)/Al₂O₃ r-plane и Si(111)/Al₂O₃ c-plane; (a) – SiC на Si(100) r-plane (1-1-20) Al₂O₃; (b) SiC на Si(111) на c-plane Al₂O₃ [56]

Al₂O₃ и Si(111)/Al₂O₃ c-plane, достаточно осадить высокого качества слой Si на сапфир, в результате и слой SiC при этом будет эпитаксиальным. Причем, чем выше степень монокристалличности слоя Si, тем выше степень монокристалличности и слоя SiC.

7.2. Новый метод формирования защитных композитных покрытий SiC-C на графите

Графитовые изделия широко используются в различных областях технологии и промышленности – от деталей высокотемпературных печей и до атомных реакторов, и при использовании подвергаются различным нагрузкам – механическим, химическим, тепловым. Для защиты графита от подобных воздействий на него часто наносят различные защитные покрытия, начиная от ниобия, оксидов, нитридов и заканчивая различными композитными слоями. В частности, одним из перспективных покрытий является карбид кремния, обладающий химической стойкостью, высокой твердостью и теплопроводностью. В работах [65, 66] был разработан метод нанесения карбид-кремниевых покрытий на графит путем отжига графитового изделия в контакте с расплавом Si в атмосфере монооксида углерода (CO). Метод основан на реакции взаимодействия CO и кремния с образованием SiC и во многом подобен методу MCSA, но отличается от него тем, что основан не на одной реакции (1), а на двух одновременно протекающих внутри графита химических реакций. Одна из реакций – реакция химического взаимодействия расплавленного Si, находящегося на поверхности графита, с монооксидом углерода

(CO) при температуре, превышающей температуру плавления кремния (1412 °C), и превращением Si в SiC. Это реакция (1). Вторая реакция, идущая одновременно с первой – реакция продукта первой реакции газообразного монооксида кремния (SiO) с графитом с превращением последнего в SiC. Это реакция выглядит следующим образом:



Таким образом, в процессе синтеза SiC покрытия на графите в начальный момент времени в результате реакции (1) образуется SiC и газообразный SiO. Затем газообразный SiO, который при росте SiC по методу MCSA удаляется из системы, в данном случае он вступает в реакцию с графитом на границе раздела фаз. При этом образуется SiC, но уже со стороны графита. Одновременно с этим выделяется CO, который вступает в реакцию со стороны границы раздела фаз с Si, окончательно превращая остаточный кремний в карбид кремния. Схематическое изображение метода формирования данного покрытия приведено на рис. 21.

Образующиеся в результате данных процессов покрытие обладает высокой механической прочностью и твердостью. В процессе синтеза композита данным методом формируется покрытие толщиной превышающей 1 мм. Образцы композитных покрытий исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, энерго-дисперсионной спектроскопии, рамановской спектроскопии, а также методом наноиндентирования (НИ) [65, 66].

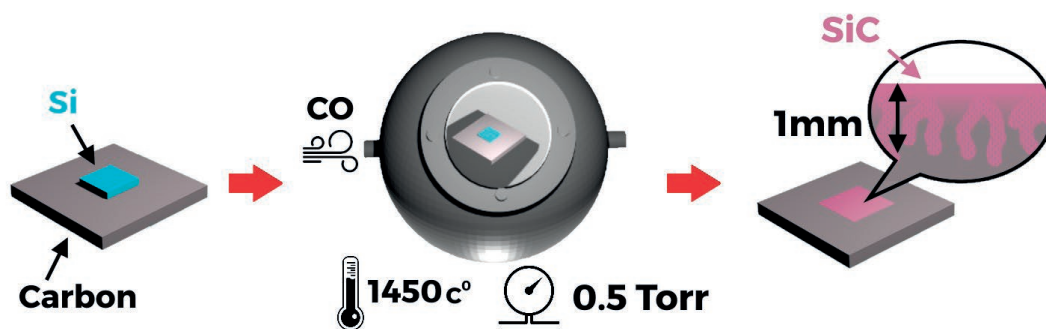


Рис. 21. Схематическое изображение методики формирования композита SiC-графит на поверхности графитового изделия [65]

Исследования показали, что композитный материал, полученный этим методом, состоит из сплошной плёнки карбида кремния на поверхности и имеет разветвленную структуру, состоящую из дендритоподобных кристаллов SiC, уходящих вглубь изделия, с вкраплениями крупных (до 20 мкм) монокристаллических зерен преимущественно кубического политипа с небольшой долей гексагональных политипов. Нанесение покрытия приводит к значительному упрочнению материала: композитное покрытие обладает твердостью 28 ГПа, что в ~254 раза превышает твердость исходной поверхности графита.

Для проведения экспериментов был использован графитовый образец марки МПГ-7, на который сверху была установлена пластина кремния толщиной 300 мкм и площадью порядка

1 см². Конструкция отжигалась в вакуумной печи в атмосфере CO с добавлением силана при температуре 1450 °C и общем давлении 0.5 Торр в течении 20 минут. После процесса синтеза полученные образцы покрытий SiC изучались с использованием сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Mira 3. Механические свойства поверхности были изучены с использованием установки для наноиндентирования Nanotest 600.

СЭМ изображения поверхности и скола образца показаны на рис. 22а и 22б соответственно. На рис. 22б видно, что покрытие представляет собой сплошной кристаллический слой, на котором есть области с различным контрастом. Детальное изучение поверхности после механического отделения пленки SiC позволяет заклю-

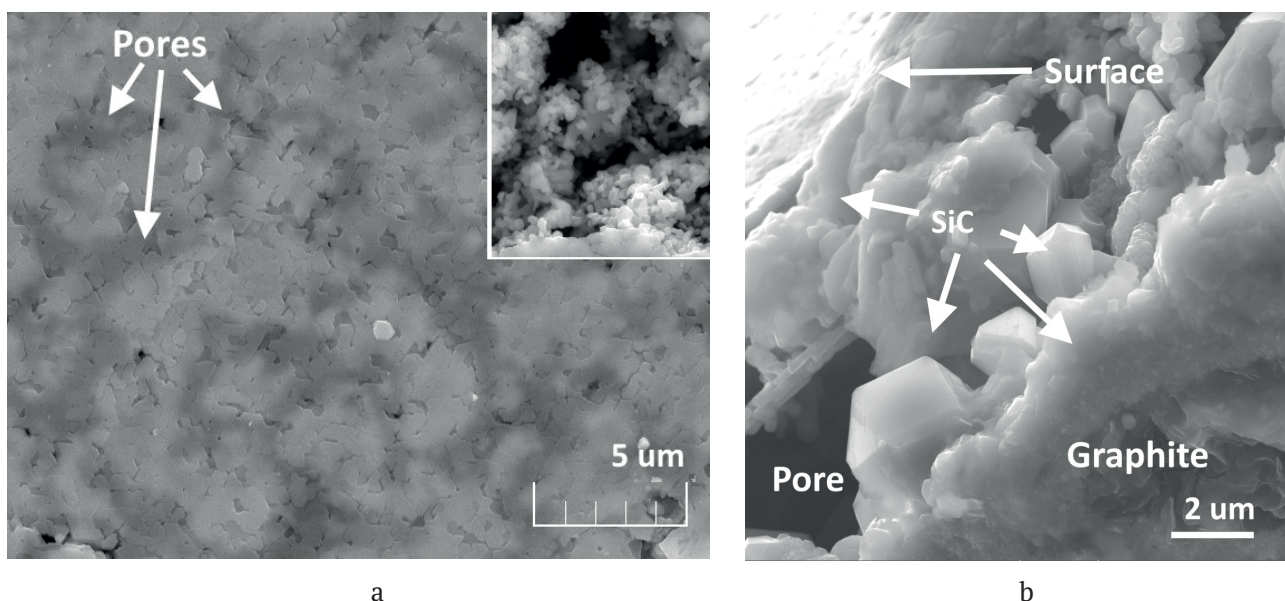


Рис. 22. СЭМ-изображение поверхности (а) и скола (б) образца композитного покрытия SiC на поверхности графита. Темные области на рис. (а) соответствуют порам под поверхностью плёнки SiC. На врезке к рисунку (а) показана внутренняя поверхность поры после снятия пленки SiC [65]

чить, что под темными областями наблюдаются пустоты (см. врезку к рис. 22b). Поры также видны на сколе образца (рис. 22b, правая часть). На рис. 22b видно, что непосредственно поверхностный слой SiC является сплошным и имеет толщину порядка нескольких микрометров. На больших глубинах от поверхности начинается смешанная структура из пор, кристаллов и друз из карбида кремния с включениями графита, и на глубинах порядка нескольких сотен микрометров объемная доля SiC постепенно приближается к нулю. Проникновение карбида кремния на такие глубины обусловлено достаточно большой пористостью исходной матрицы графита и тем фактом, что затекший в поры расплав кремния при взаимодействии с CO превращается в SiC, который имеет в два раза меньший объем кристаллической ячейки, чем сам кремний [1–6, 12]. В результате при формировании SiC появляются новые пустоты, и каналы в графите не «закупориваются», а остаются открытыми для дальнейшего проникновения расплава кремния вглубь. В результате в объеме графита формируются «корни» из SiC, прочно связывающие верхнюю монокристаллическую пленку SiC с графитовой матрицей. На СЭМ изображениях областей в объеме кристалла (см. рис. 23a) на глубине порядка 150 мкм видны различные формы образующихся микрокристаллов SiC, соответствующие кубическому политипу карбида

кремния. Отметим, что проведенное в настоящей работе моделирование процесса формирования кристаллов SiC кубического политипа методом Монте-Карло в пакете Crystal Grower [67] при различных соотношениях компонентов Si и C дает спектр форм кристаллов, действительно наблюдающихся в эксперименте (рис. 23b). Так, кристаллы правильной октаэдрической формы наблюдаются при формировании кристалла из смеси стехиометрического состава, тогда как при избытке углерода в системе наблюдаются кристаллические формы со «скошенными» гранями.

Микротвердость покрытия измерялась с помощью наноиндентора при максимальной силе вдавливания 1 мН. Нагрузку и разгрузку индентора осуществляли со скоростью 0.5 и 1 мН·с⁻¹ соответственно. Отметим, что вследствие наличия пористых областей под поверхностью тонкого монокристаллического слоя SiC (см. рис. 22), в некоторых случаях увеличение силы вдавливания приводило к появлению крупных скачков деформации на кривых НИ до нескольких сотен нанометров (см. пунктирную кривую на рис. 25a). Такие скачки, вызванные наличием пор, при анализе экспериментальных данных существенно искажают результат. Отметим, что скачки деформации регистрировались и при НИ до 1 мН, но это происходило значительно реже. Для определения твердости модифицированного и исходного графита отбирались кривые НИ

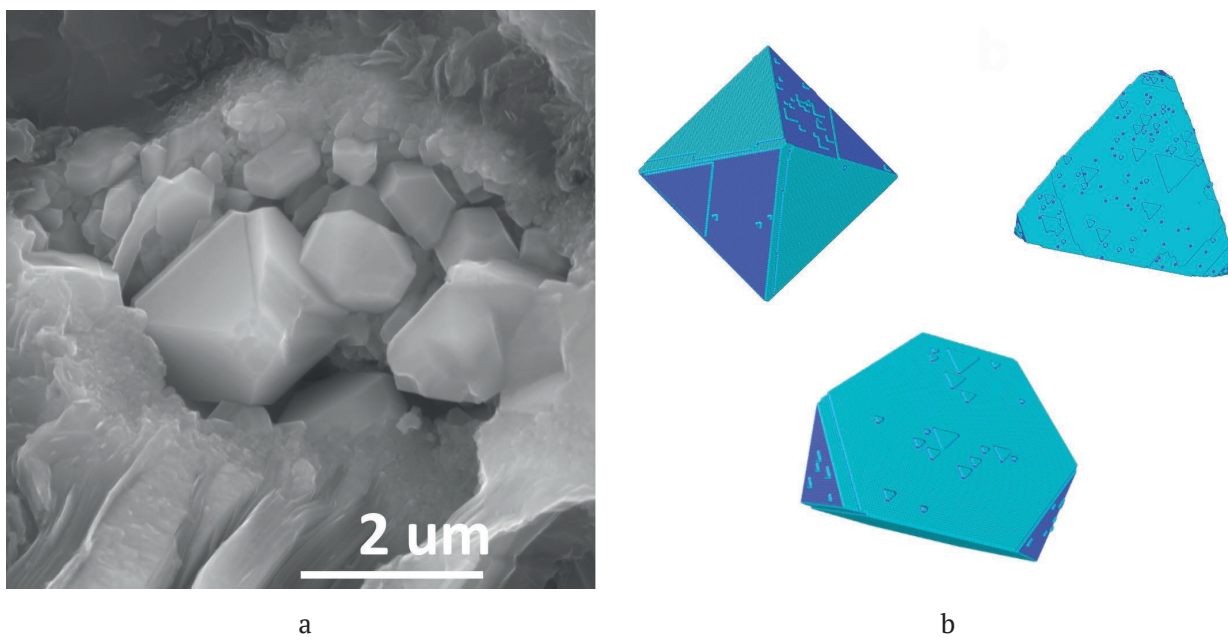


Рис. 23. СЭМ-изображение кристаллов SiC, наблюдаемых в порах в матрице углерода, и ростовые формы кубического SiC, полученные с помощью моделирования методом Монте-Карло в пакете CrystalGrower [67] при различных соотношениях компонентов Si и C в процессе роста [65,66]

исключительно без скачков деформации. Типичные зависимости силы вдавливания от глубины проникновения индентора в исследуемый материал для модифицированной и исходной области графита представлены сплошными кривыми на рис. 24а. Рассчитанные по стандартной методике [68] зависимости микротвёрдости от глубины представлены на рис. 24б. Видно, что покрытие из SiC существенно повышает твердость поверхности до величины 25–28 ГПа, тогда как твердость исходного графита составляет 100–130 МПа.

Таким образом, в работах [65, 66] было показано, что отжиг графита в контакте с расплавом кремния в атмосфере СО позволяет сформировать защитное покрытие из карбида кремния, представляющее собой сплошную пленку на поверхности, и разветвленную систему кристаллов и кристаллических друз, уходящую на большую глубину. Покрытие существенно повышает твердость и механическую стойкость материала, и обладает антиокислительными свойствами, защищая поверхность графитового изделия от различных воздействий.

8. Кристаллическая структура, политипизм, оптические, электрофизические, механические и другие свойства SiC на Si, синтезированного методом согласованного замещения атомов

На основе изложенного выше метода MCSA была разработана полупромышленная технология [28, 69], позволяющая выращивать эпитаксиальные слои SiC диаметром 50.8 мм (2 дюйма),

76.2 мм (3 дюйма), 100 мм (4 дюйма) и 150 мм (6 дюймов). Фотографии пластин SiC/Si различного диаметра приведены на рис. 25. Выращивание слоев SiC проводилось в вакуумной печи модели VHT 8/18(22)-GR 1800 производства компании Nabertherm GmbH. Нагрев графитовой камеры объемом 8 литров осуществлялся графитовыми нагревателями. Предварительная откачка осуществлялась турбомолекулярным насосом до давления 10^{-2} Па. Скорость нагрева и остывания в диапазоне температур 1000–1390 °С составляла 30 и 15 К·мин⁻¹ соответственно. В камеру осуществлялась подача монооксида углерода с расходом 50–100 см³·мин⁻¹. Для стабилизации парциального давления кремния в камеру подавался силан (SiH₄) с расходом 10–20 см³·мин⁻¹. Температура в процессе роста слоев SiC составляла 1000–1390 °С, а рабочее давление 70–700 Па. Время нахождения подложек при максимальной температуре составляло 5–30 мин. Общее время технологического процесса (от загрузки до выгрузки) составляло 5–7 часов. В едином процессе можно одновременно выращивать до 20 слоев SiC на кремниевых пластинах диаметром 100 мм и 6 слоев SiC на кремниевых пластинах диаметром 150 мм. В качестве подложек для эпитаксии карбида кремния использовались пластины кремния различных марок, как правило, ориентаций (111), (110), (100), однако рост SiC осуществлялся и на подложках Si иных ориентаций. Перед выращиванием слоя SiC пластины Si пассивировались водородом по методике [63, 64]. Подробное описание методики синтеза слоев SiC на пластинах данного диаметра можно найти в

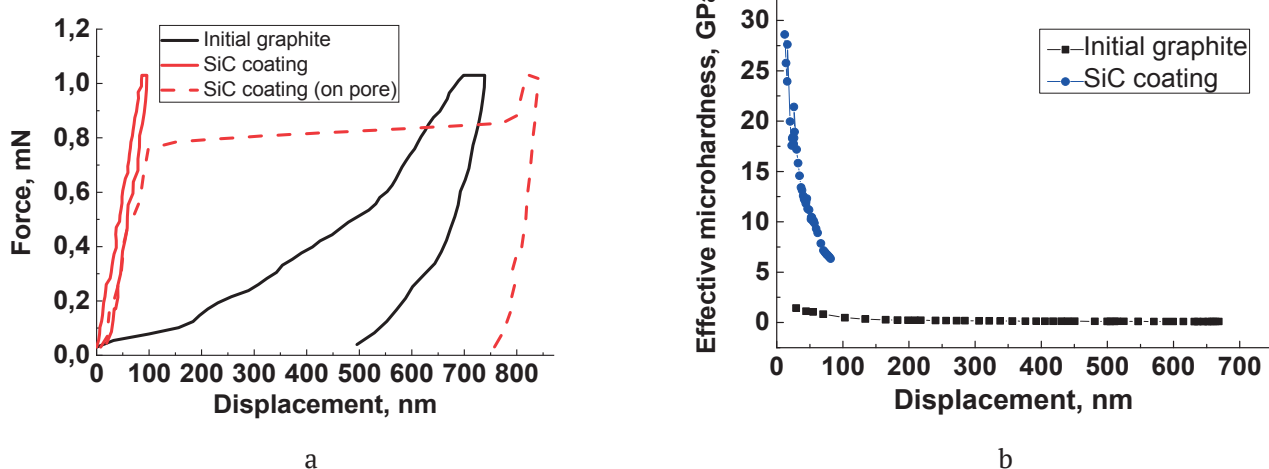


Рис. 24. Кривые нагрузки-разгрузки исходного графита (черная сплошная линия), а также сформированного покрытия в двух областях: лежащего непосредственно на графите (синяя сплошная линия) и «висящего» над порой (синяя пунктирная линия) (а). Зависимость эффективной твердости материалов от глубины (б) [65, 66]

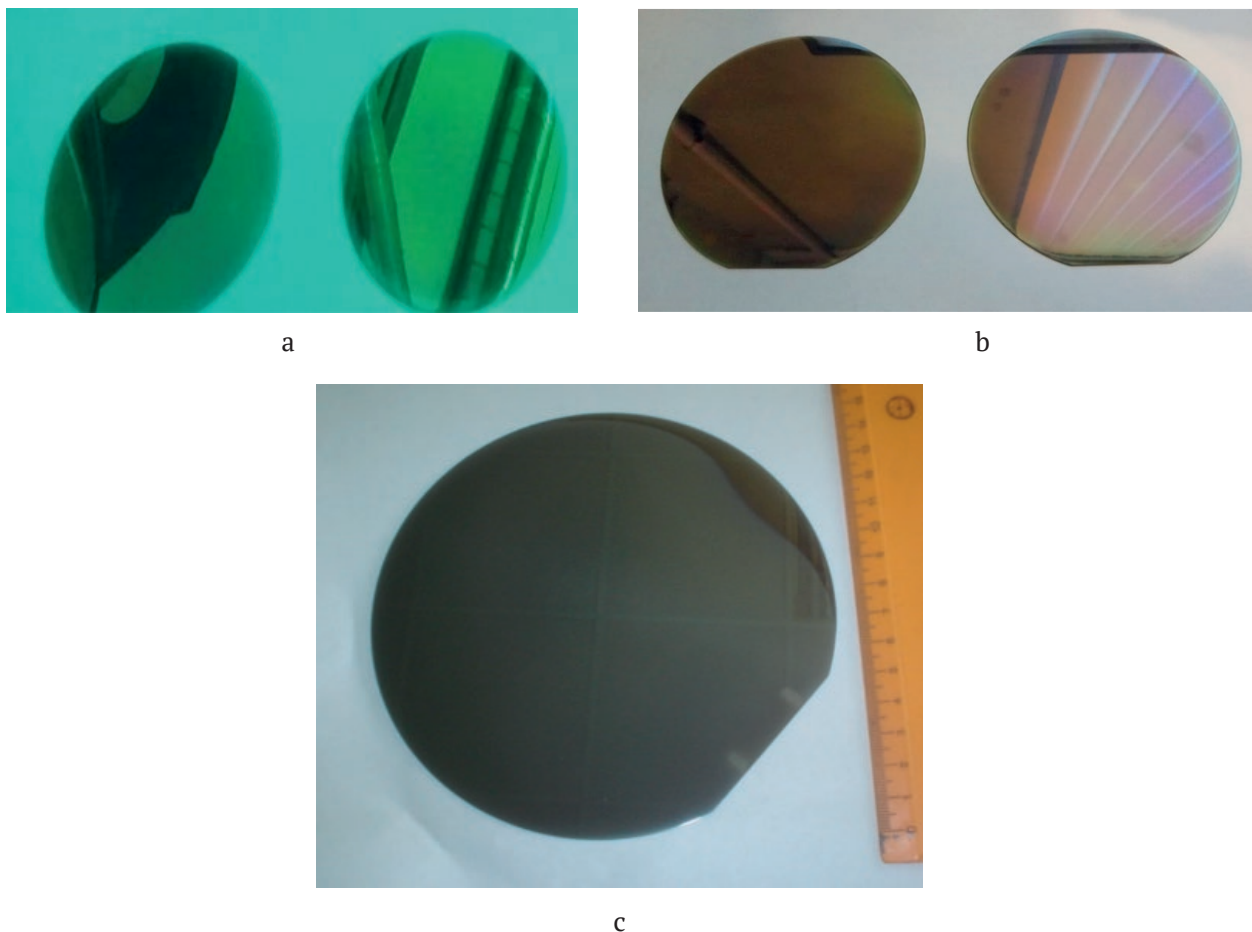


Рис. 25. Фотографии образцов карбида кремния на подложках кремния диаметром 50.8 мм (2 дюйма) (рис. 25a); 76.2 мм (3 дюйма) (рис. 25b) и 150 мм (6 дюймов) (рис. 25c), выращенные методом согласованного замещения атомов в мелкосерийном промышленном масштабе

работе [69]. Выращенные пленки SiC на пластинах Si были исследованы с помощью спектральной эллипсометрии, СЭМ микроскопии, рентгеновской дифракции и метода комбинационного (Рамановского) рассеяния. Исследования показали, что слои SiC являются эпитаксиальными по всей поверхности 150 мм пластины. Пластины не напряжены, ровные, без изгибов. Полуширина рентгеновской кривой качания ($FWHM_{\omega-\theta}$) пластин варьируется в пределах от 0.35 до 0.55° при толщине слоя 80–100 нм. Пластины пригодны для использования в качестве темплейтов для выращивания на их поверхности толстых пленок SiC, AlN, GaN, ZnO и других широкозонных полупроводников стандартными методами CVD, HVPE и MBE. Из рис. 25 хорошо видно, что пластины ровные и без изгибов. Среднеквадратичная шероховатость, измеренная на полях сканирования 5×5 мкм и 20×20 мкм, составляет 1–5 нм и постоянна по всему диаметру пластин. Кристаллическое совершенство слоя SiC

определялось нами по полуширинам рентгеновских кривых качания ($FWHM_{\omega-\theta}$), снятых в различных точках поверхности пластины в режиме $\omega-\theta$, данным эллипсометрии, электронографии (REED), методами рамановской спектроскопии, методом обратного Резерфордского рассеяния и рядом других методов. Пленки исследовались методами: спектральной эллипсометрии на эллипсометре фирмы J. A. Woollam M2000-RCE в диапазоне 0.7–6.5 эВ, Рамановской спектроскопии на конфокальном рамановском микроскопе Witec Alpha 300R, методом дифракции быстрых электронов на отражение (REED) при энергии электронов 50 кэВ, методом рентгеновской дифракции (снимались как дифрактограммы в режиме $\omega-2\theta$, так и кривые качания в режиме $\omega-\theta$). Поверхность пленок исследовалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ-метод) и при помощи профилометра New View 6000 фирмы Zygo. Сама поверхность слоев SiC/Si и поверхность торцевых сколов исследовались

довалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), оборудованной рентгеновским спектрометром (ЭДС), позволяющим определять химический состав слоев. Межфазная граница раздела и дефекты в слоях изучались при помощи туннельной электронной микроскопии высокого разрешения (ТЭМ). Многие образцы были исследованы при помощи метода Резерфордского обратного рассеяния (РОР) с использованием ионных пучков гелия и водорода [70], а так же методом ИК-спектроскопии как с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра фирмы Bruker IFS-113v, так и с использованием ИК-спектрометра NicoletIS-50 (Thermo Scientific, USA) [71–73]. Образцы SiC/Si были исследованы также методом рентгеновской рефлектометрии [72, 73]. Фотоэмиссионные исследования образцов проводились на синхротроне BESSY II, Helmholtz Zentrum в Берлине (Германия) с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов в диапазоне 80–450 эВ [74–78].

Таким образом, был проведен комплексный анализ структурных, кристаллографических, физико-химических, электрофизических, оптических и спектроскопических исследований пленок SiC на Si. Эти исследования и результаты, описаны в целом ряде статей и обобщены в обзорах [1–6], поэтому мы не приводим здесь их подробного описания. Отметим лишь следующее. Нами было исследовано более десяти тысяч образцов пленок, в результате чего была получена достоверная информация о структуре и свойствах пленок SiC на Si. Результатом проведенных экспериментальных исследований было следующее. 1) Была доказана основная теоретическая идея о реализации эпитаксиального роста пленок посредством формирования ансамбля дилатационных диполей. 2) Было показано, что в результате превращения промежуточного вещества в карбид кремния формируется пленка SiC, которая оказывается «висящей» над полостями подобно мосту над рекой или дому, построенному на сваях. Внутри полостей будет происходить дальнейшее образование SiC. Кристаллики SiC осаждаются с обратной, внутренней стороны пленки, т. е. со стороны полостей. Подобные осадки напоминают «сталактиты» и «сталагмиты», растущие в пещере. Качество верхнего слоя пленки при этом высокое, поскольку упругие напряжения и дефекты роста на поверхности пленки практически отсутствуют. Обратная же сторона пленки, содержит многочисленные

неупорядоченные «сталактитоподобные» структуры. Структура верхнего слоя SiC, полученного методом MCSA, по качеству является эпитаксиальной с высокой степенью кристалличности.

Основным политипом, образующимся в процессе роста SiC методом MCSA, является кубический политип 3C-SiC. При топохимическом превращении могут образовываться политипы 4H-SiC, 6H-SiC [1–6] и даже довольно редкие политипы 2H-SiC и 8H-SiC. В работе [79] с помощью ультрафиолетового эллипсометра VUV-VASE J.A. Woollam с вращающимся анализатором в диапазоне 1.3–9.3 эВ был определен политипный состав пленок SiC, полученных на Si методом согласованного замещения атомов при $T = 1250$ °C, $p = 2$ Торр и времени роста 15 мин. Показано, что в данных условиях на Si(111) образуется в основном кубический политип 3C, на (110) — в основном гексагональный политип 4H с небольшой примесью 3C, на (100) образуется смесь политипов 3C, 6H и 4H. Оказалось, что при росте SiC методом MCSA при выполнении ряда условий синтеза возможно образование новой, ранее не известной тригональной (ромбоэдрической) фазы SiC [81, 82].

В следующем параграфе мы опишем только наиболее интересные и уникальные, с нашей точки зрения, свойства слоев SiC/Si, которыми обладает эта гетероструктура, именно благодаря тому, что карбид кремния образуется в результате согласованного замещения атомов.

9. Особенности и аномалии оптических, магнитных и иных свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов

9.1. Физическая природа возникновения особенностей и аномалий свойств пленок SiC на Si, выращенных методом согласованного замещения атомов

Основной особенностью SiC, выращенного на Si методом MCSA, является наличие в нем углеродно-вакансионных структур, образующихся в процессе усадки или «схлопывания» материала. Как оказывается, «схлопывание» приводит не только к образованию ансамбля точечных дефектов. Отделяясь от кремниевой матрицы, кремний подвергается аномально сильному сжатию со стороны карбида кремния. «Схлопывание» соответствует фазовому переходу из метастабильного состояния с растянутыми связями, в котором 4 ячейки SiC согласуются с 4 ячейками Si, в стабильную фазу SiC, в которой уже

5 ячеек SiC согласуются с 4 ячейками Si, а связи Si-C искажены гораздо меньше (около 0.2 %). Давление, которое оказывают растянутые связи Si-C на ближайший слой кремния, может достигать 100 ГПа. В результате подобной усадки каждая пятая химическая связь SiC полностью согласуется с каждой четвертой связью Si, остальные связи либо рвутся (отсюда возникают вакансии и поры), либо подвергаются сжатию. Последнее, очевидно, приводит к изменению структуры поверхностных зон SiC, прилегающего к Si, и его «металлизации» или превращению в «полуметалл». При легировании карбида кремния атомами бора, последние попадают именно в пустоты углеродно-вакансионных структур (см рис. 26) [1] и сильно изменяют их свойства. На рис. 27 схематически представлено «схлопывание» одного слоя с исходной решеткой в решетку SiC и модель углеродно-вакансионного диполя, образующегося в SiC [82,83]. Исследуя [82,83] методом эллипсометрии на ультрафиолетовом эллипсометре J. A. Woollam VUV-WASE с вращающимся анализатором в диапазоне 0.5–9.3 эВ образцы SiC/Si, выращенные на гранях (111), (110) и (100) Si, мы обнаружили следующее. На границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) образуется интерфейсный слой с совершенно новыми оптическими и электрическими свойствами. Оптические свойства этой границы принципиально не могут быть описаны в рамках приближение эффективной среды (Effective Media Approximation (EMA)) [82, 83]. Для их теоретического описания

приходится использовать модель с осцилляторами, никак не связанными ни SiC, ни с Si. Наилучшее совпадение с экспериментом показала модель Таук-Лорентца (TL), согласно которой граница раздела SiC/Si представляет собой материал, обладающий нулевой шириной запрещенной зоны [82, 83]. Таким образом, в работах [82, 83] удалось установить, что на межфазной границе раздела 3C-SiC(111) и Si(111) образуются тонкие слои с полуметаллическими свойствами, которые кардинально отличаются от свойств как SiC, так и Si, и не могут быть получены в рамках EMA. Это вызвано сложным характером взаимодействия двух поверхностей, когда слой SiC притягивает к себе отдельные атомы Si из подложки, и отсутствием дислокаций несоответствия. В результате образуется структура границы раздела (рис. 27), где 88 % атомов Si на границе раздела образуют химическую связь с атомами подложки, а 12 % атомов Si на границе SiC(111) связей не образуют, так как находятся слишком далеко от атомов Si подложки. Методами квантовой химии такая структура подробно была описана в рамках теории функционала плотности [82, 83] (рис. 27). Показано, что *p*-электроны 12 % атомов Si на границе SiC(111) с оборванными связями обеспечивают резкий пик плотности электронных состояний как раз в области энергии Ферми (рис. 28). Зона проводимости при этом либо касается, либо даже заходит вглубь валентной зоны на величину порядка нескольких сотых долей эВ, что примерно соответствует погрешно-

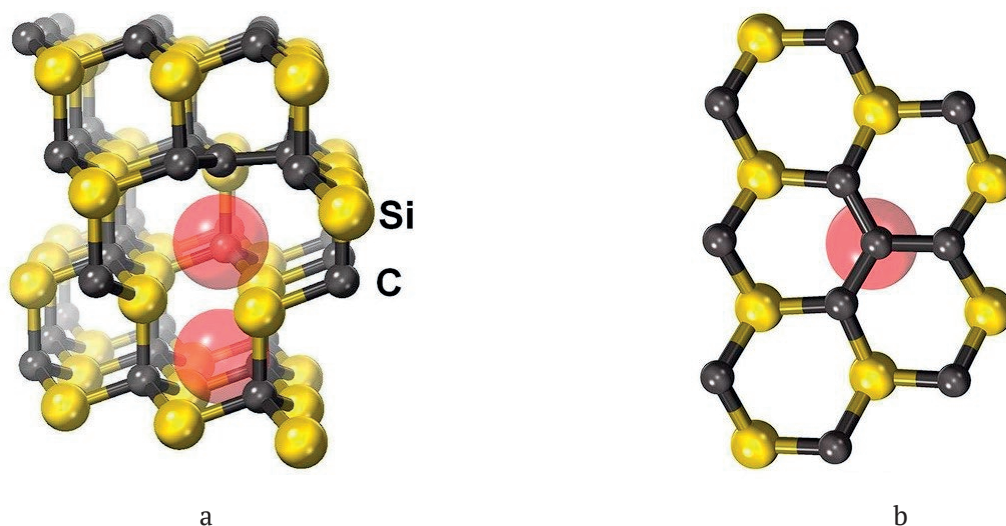


Рис. 26. Углеродно-вакансионная структура в SiC, выращенном методом MCSA. (a) — почти плоский кластер из 4 атомов C, который образовался в результате смещения атома C в направлении $\langle 111 \rangle$ (снизу вверх) к месту кремниевой вакансии и две пустоты (показаны красным цветом) сверху и снизу от исходного положения атома C; вертикальная ось соответствует направлению $\langle 111 \rangle$; (b) — та же структура, но вид сверху [1]

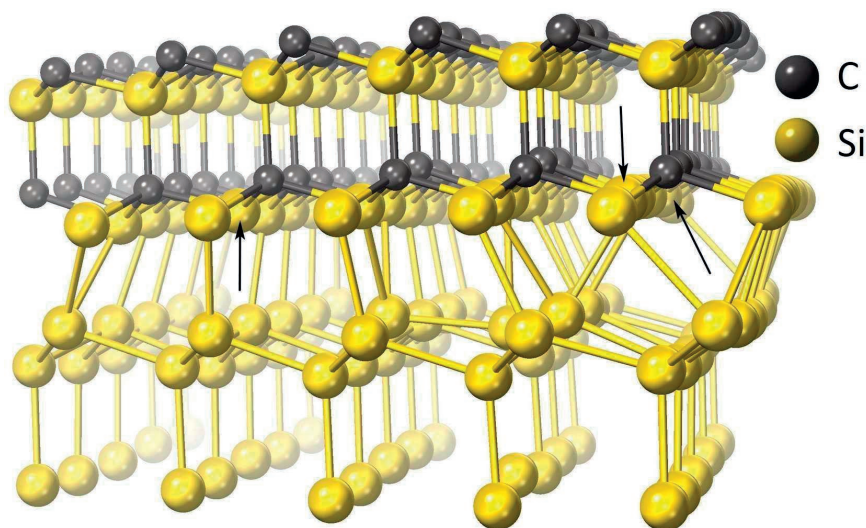


Рис. 27. Конфигурация атомов на бездислокационной границе раздела 3C-SiC (111)/Si (111), соответствующей минимуму энергии. Стрелками указаны 3 атома Si из 25, которые не образуют связей с атомами подложки. Именно их *p*-электроны дают определяющий вклад в узкий пик плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми (рис. 28) [82, 83]

сти счета или меньше ее. Показано, что данное теоретическое представление полностью согласуется с экспериментальными результатами по эллипсометрии, согласно которым оптические свойства слоя на границе раздела 3C-SiC(111)/Si(111) соответствуют параметризации Таук-Лорентца (Tauc-Lorentz, TL) с шириной зоны, близкой к нулю. Измеренные эллипсометрические спектры показывают, что проводимость границы раздела примерно соответствует такому металлу как свинец при частотах электрического поля более 700 ТГц. При более низких частотах проводимость ухудшается.

Эксперимент показал, что в образцах пленок SiC, выращенных на поверхности Si (100), образования подобного слоя, обладающего свойствами «полуметалла», не наблюдается, а его оптические свойства с высокой точностью описываются простейшей эллипсометрической моделью ЕМА.

Образцы пленок SiC, выращенных на поверхности Si (110), обладали промежуточными, по сравнению с границей раздела (111) и (110), свойствами. В данном случае на этой поверхности мы наблюдали образование межфазной границы с очень маленькой (<0.5 эВ) запрещенной зоной, но никак не равной нулю.

Все образцы SiC, выращенные на Si стандартным методом CVD (нами исследовались образцы фирмы «Advanced Epi Co»), независимо от ориентации подложки (111), (110) и (100) с высокой точностью описываются простейшей эллипсометрической моделью ЕМА. В них

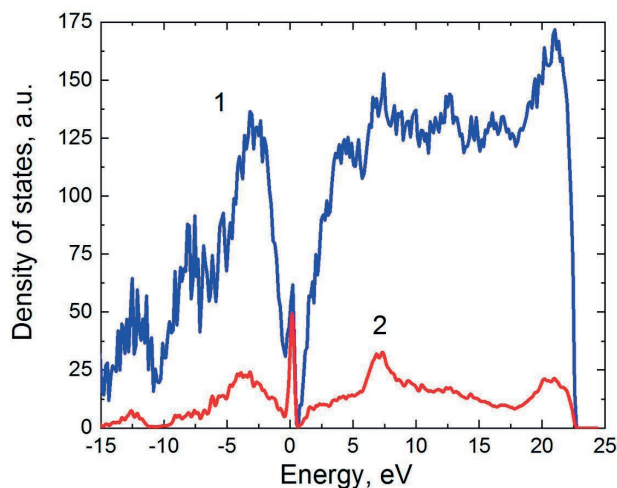


Рис. 28. Зависимость плотности электронных состояний исследуемой системы от энергии (кривая 1). Энергия Ферми соответствует 0. Кривая 2 — вклад *p*-электронов тех атомов Si на границе SiC, которые не образуют связей с атомами Si подложки [82, 83]

не было обнаружено и следов присутствия «полуметалла».

9.2. Особенности строения поверхности эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов, выявленные методом фотоэлектронной спектроскопии

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) является мощным инструментом для исследования электронных свойств материалов и наибо-

лее важным экспериментальным методом для получения наиболее полной информации о зонной структуре занятых электронных состояний, которые характеризуются высокой чувствительностью к химическим взаимодействиям. Фотоэмиссионные исследования выполнены нами на синхротроне BESSY II (Берлин, Германия) методом ФЭС при энергиях фотонов в диапазоне 130–450 эВ. Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-10}$ Торр при комнатной температуре. Регистрировались фотоэлектроны по нормали к поверхности, возбуждающий пучок падал на поверхность образца под углом 45° . Полное энергетическое разрешение составляло 50 мэВ.

В работах [74, 75] было установлено, что при адсорбции щелочноземельных металлов на сингулярную поверхность пленок SiC, синтезированных методом MCSA, происходит химический сдвиг электронной плотности от кремния к углероду. Этот результат принципиально отличается от аналогичных данных, полученных как на гексагональных кристаллах [84] SiC, выращенных стандартным методом, так и кристаллов SiC кубического поли типа ($\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$), выращенных методом CVD [85]. На поверхности этих материалов происходит сдвиг электронной плотности не только у Si, но и углерода, в сторону больших значений энергии. Причем эти сдвиги менее отчетливы, чем сдвиги в образцах SiC, полученных методом MCSA. Это означает, что в сдвиге электронной плотности в кристаллах и пленках SiC, выращенных по стандартным методикам, а так же в гексагональных кристаллах, реконструкция их поверхности приводит к образованию иных, чем в SiC, синтезированном методом MCSA, химических связей между Si и C. В случае SiC, выращенного методом MCSA, на его поверхности просто происходит обрыв части связей. При этом атом углерода «стягивает» электронную плотность с кремния. Адсорбция атомов Ba частично приводит к восстановлению равновесного состояния электронной плотности, возвращая возмущенные состояния к состоянию, близкому к состоянию атомов Si и C в объеме пленки SiC. Интересно отметить, что более-менее близкий спектр имеет поверхность (0001) 6H-SiC поли типа [86]. При реконструкции этой поверхности $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ сдвиг электронной плотности углерода совпадает по направлению со сдвигом электронной плотности в случае SiC, выращенного методом MCSA. Однако при этом электронная плотность в кремнии сдвигается в противоположном направлении.

В работах [76–78] было проведено исследование электронных и фотоэмиссионных свойств эпитаксиальных SiC слоев, выращенных методом MCSA на вицинальных поверхностях кремния Si(111), отклоненных от плоскости (111) на 4° и 8° . Исследования показали, что электронные свойства SiC, выращенных на вицинальных гранях Si, принципиально отличаются от аналогичных свойств этого же самого SiC, но выращенного на сингулярных гранях Si. Основные отличия заключаются в следующем. Во-первых, особенностью SiC, выращенного методом MCSA, является избыточное, по сравнению с атомами Si, содержание атомов углерода и присутствие вакансий кремния, что, как указывалось выше, было повреждено и другими аналитическими методиками. Во-вторых, вблизи поверхности происходит сдвиг спектральных линий и у углерода, и у кремния в сторону больших энергий связи. Это означает, что на вицинальной поверхности происходит химический сдвиг электронной плотности и у атомов Si, и у части атомов C. В-третьих, адсорбция атомов Ba только усиливает этот процесс, приводит к образованию связей между атомами углерода и усилению ионной составляющей между атомами C и атомами Ba.

На рис. 29 представлены спектры основного уровня C1s, полученные для чистой поверхности SiC (кривая 1 (рис. 29а)) и для интерфейса Ba/SiC (рис. 29б) при различных покрытиях Ba (кривые 2, 3). Обнаружено, что спектр C1s для чистой поверхности SiC состоит из двух мод. Основная мода B соответствует атомам C в объеме образца. Мода S1 при большей энергии связи соответствует атомам углерода, которые расположены на террасах в поверхностном слое над атомами Si и при взаимодействии образуют двойной слой C–Si. Достаточно похожие спектры можно наблюдать для поверхности 3C-SiC(111) [87]. Положение моды S1 при больших энергиях связи свидетельствует о том, что для чистой поверхности, обогащенной углеродом, в слое C–Si происходит увеличение степени ионности связи для атомов C. Крайне необычный спектр C1s наблюдается при формировании интерфейса Ba/SiC(111)- 8° (рис. 29(а/б), кривые 2, 3). Найдено, что в спектре появляется две новые моды S2 (сдвиг энергии на 3.8 эВ) и SU (сдвиг энергии 7.0 эВ). Мода S1 сдвигается в сторону больших энергий связи на ~ 0.3 эВ. Спектр C 1s с таким богатым набором интенсивных мод в сочетании с шириной спектра наблюдается впервые при адсорбции атомов металла на SiC. Это указывает на струк-

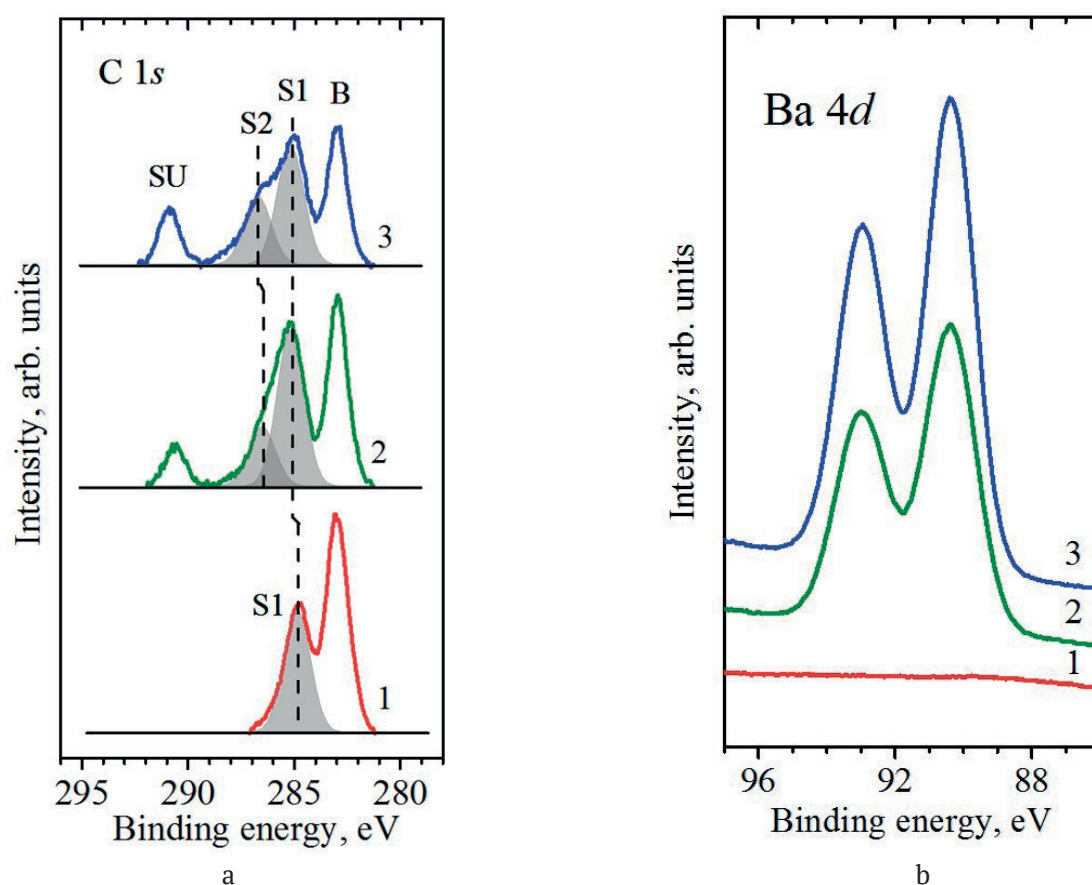


Рис. 29. Фотоэмиссионные спектры основного уровня C 1s (a) и основного уровня Ba 4d (b) для чистой поверхности SiC(111)-8° (1) и для интерфейса Ba/SiC(111)-8° при покрытии Ba 0.5 (2) и 1.2ML (3). Энергия возбуждения $h\nu = 450$ эВ (a) и $h\nu = 130$ эВ (b) [76–78]

турные особенности вицинальной поверхности нанослоя SiC(111)-8° с террасами и ступенями, а также на необычные электронные и морфологические особенности поверхностных атомов C, образующих связи C-Si и гибридные связи sp^2 и sp^3 в обогащенном углеродом слое C-C на поверхности.

Следует заметить также, что пик SU является спутником типа «встряски» (shake-up). При этом энергия связи состояния SU совпадает с известным значением энергии связи для спутника «встряски» в графене на поверхности 4H-SiC(0001) [88]. Спутник SU shake-up наблюдается также в спектрах C 1s в других органических соединениях. В качестве дополнительной информации о состоянии углеродного слоя на вицинальной поверхности после адсорбции Ba и природы необычного вида спектра C 1s был исследован Рамановский спектр образца SiC/Si(111)-8° в исходном состоянии и Рамановский спектр интерфейса Ba/SiC/Si(111)-8° с адсорбированным монослоем Ba (см. рис. 30). Установлено, что для интерфейса в области спектра

1200–1800 cm^{-1} появляются новые особенности, которые не наблюдаются в этой области того же самого слоя SiC, но без Ba. В присутствии атомов Ba появляются две характерные для ароматических соединений полосы D и G. В общем случае наличие G и D-полос свидетельствует о присутствии sp^2 гексагональных колец углерода с sp^2 -типом гибридизации. Таким образом, Рамановская спектроскопия также подтвердила выводы об образовании нового, ранее неизвестного ароматически-подобного соединения углерода в процессе адсорбции Ba на вицинальных образцах SiC, выращенных методом замещения атомов.

На рис. 31 представлена схема возможной модификации атомной структуры поверхности SiC и образования новых углеродных связей при адсорбции Ba. Эффект образования ароматически-подобных колец на поверхности образцов SiC является новым и стабильно наблюдается только на вицинальных поверхностях SiC-4°, SiC-8° при адсорбции металлов Ba, Cs. Тем не менее, присутствие на рис. 29 пика shake-up sat-

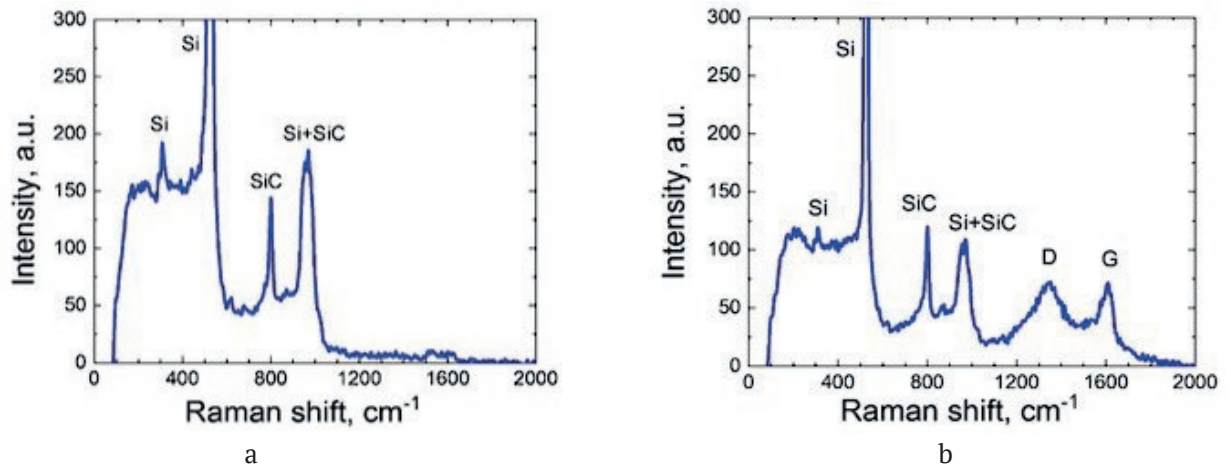


Рис. 30. Рамановские спектры образцов SiC/Si(111)-8°; (а) без монослоя Ва; (b) того же самого образца, но покрытого адсорбированным монослоем Ва [76–78]

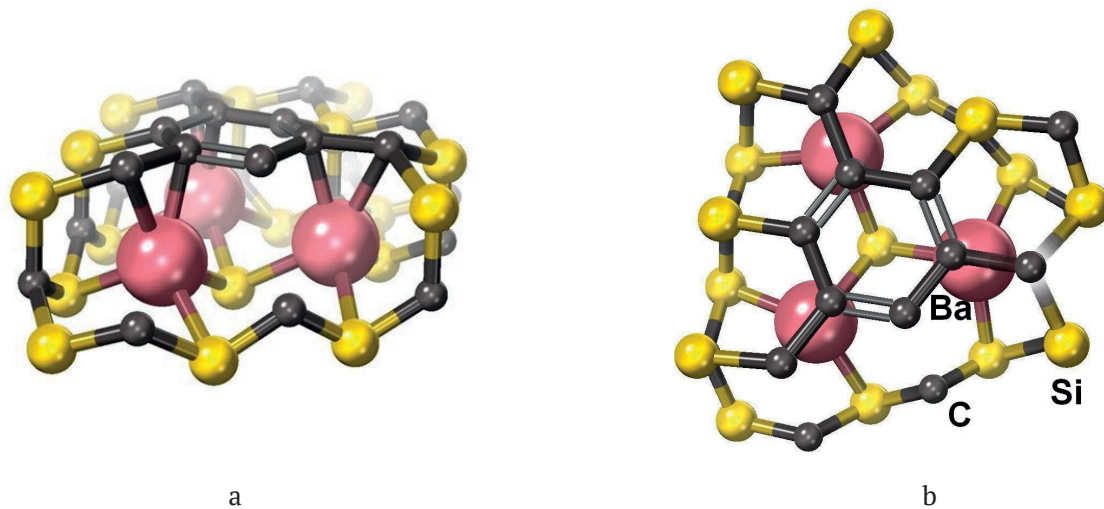


Рис. 31. Схематическое изображение 2D-структуры на основе углерода, стабилизированной атомами Ва на вицинальной поверхности нанослоя SiC. Двумерная кластерная структура состоит из углеродных колец, в которых химическая связь близка по характеру к связи в ароматических соединениях; (а) – вид сбоку; (b) – вид сверху [76–78]

ellite SU с энергией связи в области 292 эВ, согласно данным работ [89–91], однозначно свидетельствует, что потеря энергии фотоэлектронами идет на возбуждение переходов между π связывающими и π^* разрыхляющими ($\pi \rightarrow \pi^*$) молекулярными орбиталями (МО) в ароматических кольцах органических соединений. Сателлиты встряски (Shake-up satellite) образуются из-за релаксации электронной подсистемы основной дырки после ее фотоионизации. После фотоионизации происходит экранировка образовавшейся основной дырки (релаксация электронной системы), в результате чего выделяется энергия релаксации. Эта энергия добавляется к энергии электрона, покидающего атом. Появление потенциала основной дырки может вызвать

перестройку электронной подсистемы вплоть до возбуждения валентных электронов на более высокие свободные уровни энергии. При этом энергия, затрачиваемая на электронные возбуждения, уменьшает энергию вылетающего фотоэлектрона. В результате кинетическая энергия фотоэлектрона, регистрируемая анализатором, уменьшается на величину энергии возбуждения.

Таким образом, на поверхности неорганических наномасштабных образцов SiC, выращенных на вицинальных поверхностях Si, вследствие особой структуры SiC слоев и в присутствии адсорбированных атомов Ва, образовались особые 2D углеродные структуры. Эти 2D структуры (см. рис. 31) состоят из углеродных колец, в которых химическая связь между атомами углеро-

да, по нашему мнению, близка по своей природе к связи, реализующейся в органических ароматических соединениях. Образование спутников встряски (Shake-up satellite) характерно для многих органических веществ и, в частности, различного рода органических спиртах, полиметил метакрилатах (polymethyl methacrylate), как это было недавно показано в работе [91]. Подобные спектры наблюдаются также в сложных, так называемых металлоорганических комплексах, синтезированных на основе металлов d элементов, таких как Au, Cu, Ag [92]. Описанные эффекты не наблюдаются как при образовании графеновых структур, полученных на поверхности кристаллов гексагонального 6H-SiC(0001) [93], так и на поверхности кристаллов 4H-SiC с ориентацией грани (1102).

9.3. Аномалии магнитных свойств эпитаксиальных пленок SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов

В работе [94] был выполнен цикл экспериментальных исследований магнитных свойств, а именно полевых и температурных зависимостей статической магнитной восприимчивости в образцах тонких пленок толщиной порядка 80–100 нм монокристаллического SiC, выращенных на поверхностях (100), (110) и (111) монокристаллического Si методом согласованного замещения атомов за счет химической реакции кремния с газом монооксида углерода CO. В результате исследований в структурах SiC, выращенных на Si (110) и Si (111), обнаружено в слабых магнитных полях возникновение двух квантовых эффектов при комнатной температуре. Этими эффектами являются: во-первых, образование гистерезиса статической магнитной восприимчивости [94], а во-вторых, возникновение осцилляций Ааронова – Бома в полевых зависимостях статической магнитной восприимчивости [94]. Образование первого эффекта связывается нами с эффектом Мейснера – Оксенфельда, а второго – с присутствием в данных структурах под слоем SiC микродефектов в виде нанотрубок и микропор, формирующихся в процессе синтеза данных структур, и кремния в состоянии «магнитного полуметалла», о чем говорилось выше. В структурах SiC, выращенных на Si (100), эти эффекты обнаружены не были [94], что связано с иным механизмом образования SiC на поверхности (100) Si, который обсуждался выше. Таким образом, в результате экспериментальных исследований впервые были обнаружены следу-

ющие нетривиальные квантовые эффекты при комнатной температуре: возникновение эффекта квантования магнитного момента в структурах SiC, выращенных методом согласованного замещения атомов на Si (110) и Si (111); образование гистерезиса статической магнитной восприимчивости при комнатной температуре в слабых магнитных полях, что было интерпретировано нами, как проявление эффекта Мейснера–Оксенфельда [94].

Одновременное возникновение гистерезиса статической магнитной восприимчивости и эффекта Мейснера–Оксенфельда объясняется в работе [94] подавлением электрон-электронного взаимодействия электрическими полями. Эти электрические поля возникают из-за присутствия в структурах SiC/Si микродефектов, которые состоят из дипольных центров с отрицательной корреляционной энергией. В свою очередь дипольные центры образуются из углеродно-вакансионных структур на границе SiC(111)/Si(111), где кремний находится в состоянии близком к магнитному полуметаллу. В структурах SiC, выращенных на Si (100), в которых углеродно-вакансионные структуры практически отсутствуют, и на границе раздела SiC-Si не образуется кремния в полуметаллическом состоянии, эти эффекты обнаружены не были [94].

9.4. Электронные фазовые переходы в эпитаксиальных слоях SiC, синтезированных методом согласованного замещения атомов

В работе [95] при значениях температур, равных: 56, 76, 122 и 130 °C, были обнаружены необычные особенности в поведении температурных зависимостей продольного сопротивления и теплоемкости эпитаксиальных пленок SiC, выращенных на Si методом MCSA. Наблюдаемые особенности поведения теплоемкости и продольного сопротивления с учётом обнаруженного ранее эффекта Мейснера–Оксенфельда [94] и возникновения гигантского значения диамагнетизма в слабых магнитных полях порядка (1/4π) были интерпретированы в работе [95] как электронные фазовые переходы в ансамблях носителей заряда в когерентное (возможно сверхпроводящее, если учитывать диамагнетизм) состояние. На рис. 32 приведены температурные зависимости продольного сопротивления R_{xx} и теплоемкости C_p , полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), эпитаксиальных структур SiC/Si, выращенных методом MCSA [95]. Из этих

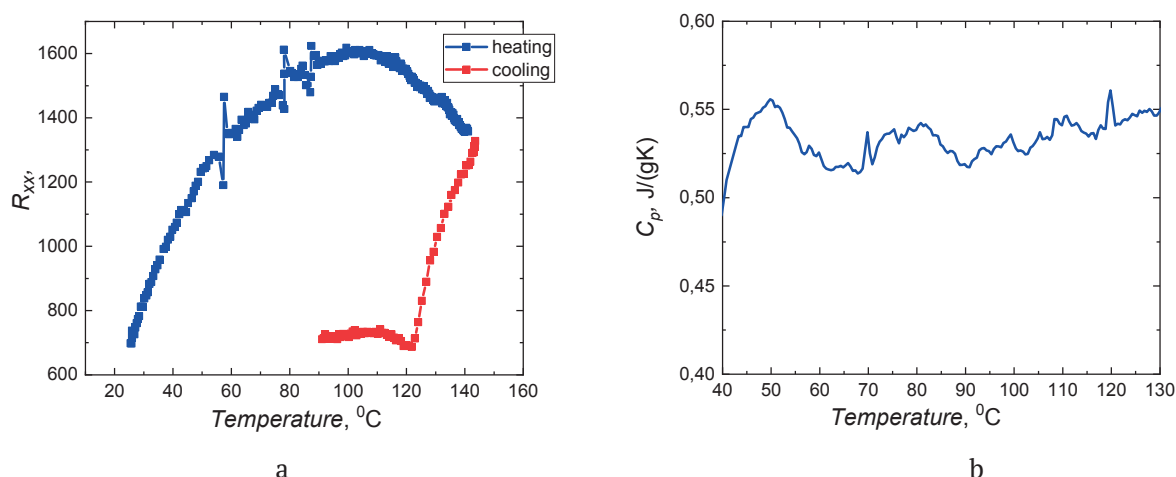


Рис. 32. Температурные зависимости продольного сопротивления R_{xx} и теплоемкости C_p , полученной методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), эпитаксиальных структур SiC/Si, выращенных методом MESA. (а) – зависимость продольного сопротивления; (б) – теплоемкости C_p , полученная при нагревании в интервале от 30 до 200 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 6 $^{\circ}\text{C}$ в минуту на воздухе образца SiC/Si после вычитания из нее теплоемкости C_p исходного кремния, измеренной при тех же условиях [95]

данных следует, что температурные зависимости теплоемкости характеризуются синхронно возникающими особенностями при значениях температуры 56, 76, 122 и 130 $^{\circ}\text{C}$ (которые фиксировались при уменьшении температуры от высоких значений к низким). Отметим, что аналогичное поведение наблюдалось и в температурных зависимостях статической магнитной восприимчивости [94]. На графиках зависимостей и продольного сопротивления, и теплоемкости C_p хорошо видны резкие пики. Прежде всего, это резко выделяющийся пик в области 56 $^{\circ}\text{C}$. Далее идет система пиков в плоть до 130 $^{\circ}\text{C}$. В этой области выделяются пики в районе 76–130 $^{\circ}\text{C}$ и пик в районе 122 $^{\circ}\text{C}$. Особенности выше 130 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 32b) в [94] не рассматривались, поскольку, как известно, в этой области могут наблюдаться различные переходы, связанный исключительно с кремнием, не относящиеся к данной проблеме. Наблюдаемые особенности скачков теплоемкости и продольного сопротивления можно интерпретировать как следствие фазовых переходов носителей заряда в когерентное (сверхпроводящее, если учитывать диамагнетизм) состояние. Следует также учесть, что значение критической температуры взаимосвязано с величиной энергетической щели (в рамках теории БКШ), соответственно частотой (длиной волны) терагерцевого излучения, если длину пикселей представить, как характеристику джозефсоновского перехода. Под пикселей в [94] понимается микродефект, ограниченный различным числом центров с отрицательной корреляционной энерги-

ей и содержащий пары носителей заряда. Пиксели могут образовывать цепочки, состоящие из нескольких пиксел. Связь между пикселями зависит от температуры. Если температура выше некоторой критической температуры, то происходит разрушение когерентности в цепочке, состоящей из пикселов, содержащих пары носителей заряда. В работе [94] приведена таблица, содержащая данные по ширинам энергетических щелей, размерам микродефектов и значениям критических температур, т. е. температур, при которых возникают особенности в поведении продольного сопротивления и теплоемкости.

Следует отметить, что данные, приведённые в ряде недавно опубликованных работ [96–98], показывают, что получение рекордно высоких значений критических температур перехода в сверхпроводящее состояние связано с использованием высоких давлений сжатия образцов. Эти давления имеют порядок 100–270 ГПа при сжатии образцов. Так, в работе [96] было обнаружено, что в соединениях гидридов лантана и иттрия при температурах 245–260 К и давлениях порядка 1 млн атмосфер; $\text{LaH}_{10\pm x}$ становится сверхпроводником при охлаждении до 250 К под давлением 188 ГПа. В соединениях YH_6 сверхпроводящий переход наблюдался при температуре 227 К и давлении 237 ГПа. В работах [96, 97] было обнаружено, что при сжатии соединения LaH_{10} до 170 ГПа критическая температура перехода равна $T_c = -13$ $^{\circ}\text{C}$. В 2020 году в журнале Nature [98] был опубликован новый рекорд для гидрида серы с добавками углерода. При давле-

нии 267 ГПа критическую температуру перехода этого соединения удалось поднять до 15 °С.

В связи с этим еще раз отметим, что пленки SiC, выращенные методом согласованного замещения атомов, по самой природе своего образования [1, 2, 4–6] являются веществами, в которых могут наблюдаться фазовые переходы носителей заряда в когерентное состояние. При стандартных методах роста пленок SiC на Si, при которых слой SiC растет за счет поступления вещества на поверхность Si, сжатия слоя SiC не происходит. Совсем наоборот, он подвергается растягивающим со стороны кремния деформациям. При синтезе SiC на Si методом замещения атомов, в противоположность классическому росту SiC, происходит усадка слоя SiC, при которой кратковременно и возникают огромные давления сжатия на межфазной границе SiC-Si. Отметим, что метод синтеза SiC, основанный на замещении атомов и предложенный в [12], открывает новые возможности для создания высоких давлений в материалах при помощи «химических» превращений в процессе замещения части их атомов.

10. Заключение

В обзоре отражены основные результаты теории, механизмы и технология роста SiC на Si методом согласованного замещения атомов (метод MCSA). Подробно описаны новые уникальные физико-химические свойства структур SiC/Si. Описаны возможности метода MCSA для выращивания эпитаксиальных пленок SiC не только на монокристаллах Si, но и на других материалах, в частности на сапфире. Описан новый метод создания термозащитных и антиокислительных карбид-углеродных покрытий, основанный на новых фундаментальных принципах метода MCSA. В данном обзоре мы совершенно не касались наших работ по практическому применению SiC/Si и наших работ по росту целого класса полупроводниковых соединений на подложках SiC/Si, таких как соединения группы A³B⁵ (AlN, GaN, AlGa₂N и Ga₂O₃), и соединений полупроводников A²B⁶, практически весь ряд которых был выращен нами на подложках SiC/Si. Обзор этих работ можно найти в предыдущих наших обзорных статьях [1–6, 62]. Здесь же отметим, что нами впервые была отработана полупромышленная технология создания чипов для микро-светодиодов (MicroLED) на кремнии и был создан работающий макет белого светодиода на кремнии, фотография которого приведена на рис. 33.

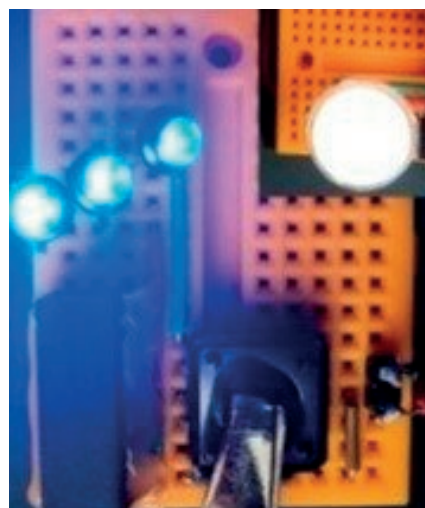


Рис. 33. Внешний вид готового микро-светодиода (Micro-LED): три светодиода без покрытия люминофором и светодиод с полимерной линзой, содержащей в своем составе люминофор (на вставке) [99]

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Kukushkin S. A., and Osipov A. V. Nanoscale single-crystal silicon carbide on silicon and unique properties of this material. *Inorganic Materials*. 2021;57(13): 1319–1329. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130021>
2. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Эпитаксиальный карбид кремния на кремнии. Метод согласованного замещения атомов (Обзор). *Журнал общей химии*. 2022;92(4):547–577. <https://doi.org/10.31857/S0044460X22040023>
3. Kukushkin S., Osipov A., Redkov A. SiC/Si as a new platform for growth of wide-bandgap semiconductors. In: *Mechanics and Control of Solids and Structures. Advanced Structured Materials*. V. A. Polyanskiy, A. K. Belyaev (eds.). Vol. 164. Springer; 2022. pp. 335–367. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-93076-9>
4. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Химическая самосборка монокристаллической пленки SiC на кремниевой подложке: новый метод направленной нуклеации. *Российский химический журнал*. 2013;57(6): 36–47. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24069701>

5. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Topical review. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2014;47: 313001–313001–41. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/31/313001>
6. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор). *Физика твердого тела*. 2014;56(8): 1457–1485. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22019143>
7. Takahashi K., Yoshikawa A., Sandhu A. (eds.). *Wide bandgap semiconductors*. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K; 2007. 470 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-47235-3>
8. Nishino S., Powell J. A., Will H. A. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices. *Applied Physics Letters*. 1983;42(5): 460–462. <https://doi.org/10.1063/1.93970>
9. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Bessolov V. N., Medvedev B. K., Nevolin V. K., Tcarik K. A. Substrates for epitaxy of gallium nitride: new materials and techniques. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008;17: 1–32. Режим доступа: https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_11708/kukushkin.pdf
10. Severino A., Locke C., Anzalone R., Camarda M., Piluso N., La Magna A., Saddow S., Abbondanza G., D'Arrigo G., La Via F. 3C-SiC film growth on Si substrates. *ECS Transactions*. 2011;35(6): 99–116. <https://doi.org/10.1149/1.3570851>
11. Ferro G. 3C-SiC heteroepitaxial growth on silicon: The quest for holy grail. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2015;40(1): 56–76. <https://doi.org/10.1080/10408436.2014.940440>
12. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Новый метод твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии: модель и эксперимент. *Физика твердого тела*. 2008;50(7): 1188–1195. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20320244>
13. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. *Способ изготовления изделия, содержащего кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности*. Патент РФ № 2363067; опубл. 27.07.2009; бюл. № 21.
14. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Quantum mechanical theory of epitaxial transformation of silicon to silicon carbide. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2017;50 (46): 464006 (7pp). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA8F69>
15. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Гетероэпитаксия тонких пленок за счет формирования ансамбля дилатационных диполей. *Доклады академии наук*. 2012;444(3): 266–269. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17727197>
16. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Новый механизм релаксации упругой энергии при гетероэпитаксии монокристаллических пленок: взаимодействие точечных дефектов и дилатационные диполи. *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. 2013;2: 122–136. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=19116747>
17. Kukushkin S. A. and Osipov A. V. A new method for the synthesis of epitaxial layers of silicon carbide on silicon owing to formation of dilatation dipoles. *Journal of Applied Physics*. 2013;113(2): 4909–1–4909–7. <https://doi.org/10.1063/1.4773343>
18. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Анизотропия твердофазной эпитаксии карбида кремния на кремнии. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(12): 1575–1579. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20319623>
19. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние. *Физика твердого тела*. 2014;56(4): 761–768. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21310932>
20. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Механизм образования углеродно-вакансионных структур в карбиде кремния при его росте методом замещения атомов. *Физика твердого тела*. 2018;60(9): 1841–1846. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.09.46408.083>
21. Кукушкин С. А., Осипов А. В., Телятник Р. С. Упругое взаимодействие точечных дефектов в кубических и гексагональных кристаллах. *Физика твердого тела*. 2016;58(5): 941–949. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=27368617>
22. Ешелби Дж. *Континуальная теория дефектов; Континуальная теория дислокаций*. Под ред. Б. Я. Любова М.: Изд-во иностр. лит.; 1963. 11–102.
23. Лифшиц И. М., Розенцвейг Л. Н. О построении тензора Грина для основного уравнения теории упругости в случае неограниченной упругоанизотропной среды. *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1947;17(9): 783–791.
24. Кузьмичев С. В., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Упругое взаимодействие точечных дефектов в кристаллах с кубической симметрией. *Известия Российской академии наук. Механика твердого тела*. 2013;4: 88–97. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20194644>
25. Сангвал К. *Травление кристаллов (теория, эксперимент, применение)*. М.: Мир; 1990. 496.
26. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Процессы конденсации тонких пленок. *Успехи физических наук*. 1998, 168 (10), 1083–1116. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0168.199810b.1083>
27. Кукушкин С. А., Слезов В. В. Дисперсные системы на поверхности твердых тел (эволюционный подход): механизмы образования тонких пленок. СПб.: Наука; 1996. 304.
28. Жуков С. Г., Кукушкин С. А., Лукьянов А. В., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. *Способ изготовления*

изделий, содержащих кремниевую подложку с пленкой из карбида кремния на ее поверхности. Патент РФ № 2522812. Опубл. 20.07.2014, бюл. № 20.

29. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние. *Физика твердого тела*. 2014;56(4), 761–768. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21310932>

30. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Soshnikov I. P. Growth of epitaxial SiC layer on Si (100) surface of *n*- and *p*-type of conductivity by the atoms substitution method. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2017;52: 29–42. Режим доступа: http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_15217/05_15217_kukushkin.pdf

31. Kukushkin S. A. Nucleation of pores in brittle solids under load. *Journal of Applied Physics*. 2005;98: 033503-1-033503-12. <https://doi.org/10.1063/1.1957131>

32. Гегузин Я. Е. *Диффузионная зона*. М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы; 1979. 344 с.

33. Kelly A., Groves G. W. *Crystallography and crystal defects*. London: Longman; 1970. 428 p.

34. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Квантово-механическая модель дилатационных диполей при топохимическом синтезе карбида кремния из кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(6): 1214–1217. Режим доступа: <https://doi.org/10.21883/FIT.2017.06.44495.432>

35. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Фазовое равновесие при образовании карбида кремния за счет топохимического превращения из кремния. *Физика твердого тела*. 2016;58(4): 725–729. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=25669006>

36. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Равновесное состояние в трехэлементной системе Si–O–C при росте SiC методом химического замещения атомов. *Письма в журнал технической физики*. 2015;41(6): 1–9. Режим доступа: <https://doi.org/10.1134/S1063785015030244>

37. Грудинкин С. А., Голубев В. Г., Феоктистов Н. А. Осипов А. В., Кукушкин С. А., Инфракрасная спектроскопия слоев карбида кремния, синтезированных методом замещения атомов на поверхности монокристаллического кремния. *Физика твердого тела*. 2015;57(12): 2469–2474. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24195816>

38. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Drift mechanism of mass transfer on heterogeneous reaction in crystalline silicon substrate. *Physica B: Condensed Matter*. 2017;512(1): 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.02.018>

39. Kidalov V. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Soshnikov I. P., Boiko M. E., Sharkov M. D., Dyadenchuk A. F. Properties of SiC films obtained by the method of substitution of

atoms on porous silicon. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2018. 7(4): P158–P160. <https://doi.org/10.1149/2.0061804jss>

40. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Osipova E. V. Mechanism of molecule migration of carbon and silicon monoxides in silicon carbide crystal. *Materials Physics and Mechanics*. 2019;42: 178–182. https://doi.org/10.18720/MPM.4222019_3

41. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Механизм диффузии монооксидов углерода и кремния в кристалле кубического карбида кремния. *Физика твердого тела*. 2019;61(12): 2334–2337. <https://doi.org/10.1134/S1063783419120242>

42. Редьков А. В., Гращенко А. С., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Котляр К. П., Лихачев А. И., Нащекин А. В., Сошников И. П. Эволюция ансамбля микропор в структуре SiC/Si в процессе роста методом замещения атомов. *Физика твердого тела*. 2019;61(3): 433–440. <https://doi.org/10.21883/FIT.2019.03.47232.265>

43. Grashchenko A. S., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V. Vacancy growth of monocrystalline SiC from Si by the method of self-consistent substitution of atoms. *Catalysis Today*. 2022;397–399: 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.CATTOD.2021.08.012>

44. Гращенко А. С., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Покрытие наноструктурированной профилированной поверхности Si слоем SiC. *Письма в журнал технической физики*. 2020;46(20): 19–22. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.20.50150.18447>

45. Smirnov V. K., Kibalov D. S., Orlov O. M., Graboshnikov V. V. Technology for nanoporous doping of a metal-oxide-semiconductor field-effect transistor channel using a self-forming wave-ordered structure. *Nanotechnology*. 2003;14: 709–715. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/304>

46. Tang X., Wongchotigul K., Spencer M. G. Optical waveguide formed by cubic silicon carbide on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*. 1991;58: 917. <https://doi.org/10.1063/1.104476>

47. Sywe B. S., Yu Z. J., Burckhard S., Edgar J. H., Chaudhuri J. Epitaxial growth of SiC on sapphire substrates with an AlN buffer layer. *Journal of The Electrochemical Society*. 1994;141: 510. <https://doi.org/10.1149/1.2054756>

48. McArdle T. J., Chu J. O., Zhu Y., Liu Z., Krishnan M., Breslin C. M., Dimitrakopoulos C., Wisnieff R., Grill A. Multilayer epitaxial graphene formed by pyrolysis of polycrystalline silicon-carbide grown on c-plane sapphire substrates. *Applied Physics Letters*. 2011;98: 132108. <https://doi.org/10.1063/1.3575202>

49. Cheng L., Steckl A. J., Scofield J. SiC thin-film Fabry-Perot interferometer for fiber-optic temperature sensor. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 2003;50: 2159. <https://doi.org/10.1109/TED.2003.816106>

50. Li J. C., Batoni P., Tsu R. Synthesis and characterization of 4H-SiC on C-plane sapphire by C₆₀ and Si

- molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*. 2010;518(6): 1658. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.11.088>
51. Luong T. T., Tran B. T., Ho Y. T., Wei T. W., Wu Y. H., Yen T. Ch., Wei L. L., Maa J. Sh., Chang E. Yi. 2H-silicon carbide epitaxial growth on c-plane sapphire substrate using an AlN buffer layer and effects of surface pre-treatments. *Electronic Materials Letters*. 2015;11: 352–359. <https://doi.org/10.1007/s13391-015-4208-9>
52. Beisenov R., Ebrahim R., Mansurov Z. A., Tokmoldin S. Zh, Mansurov B. Z., Ignatiev A. Growth of 3C-SiC films on Si (111) and sapphire (0001) substrates by MOCVD. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2013;15(1): 25. <https://doi.org/10.18321/ectj136>
53. Chu J. O., Dimitrakopoulos C. D., Grill A., McArdle T. J., Saenger K. L., Wisnieff R. L., Zhu. Yu. *Epitaxial growth of silicon carbide on sapphire*. Patent US: No. US 2012/0112198 A1. Publ. Date: May 10, 2012. Режим доступа: <https://patentimages.storage.googleapis.com/91/9f/23/96f2953b645053/US20120112198A1.pdf>
54. Shibata K., Harada Sh., Ujihara T. 3C-SiC crystal on sapphire by solution growth method. *Materials Science Forum*. 2015;821–823: 185. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.821-823.185>
55. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Mechanisms of epitaxial growth of SiC films by the method of atom substitution on the surfaces (100) and (111) of Si single crystals and on surfaces of Si films grown on single crystals Al₂O₃. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;387: 012044-1-5. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012044>
56. Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V., Grashchenko A. S., Feoktistov N. A., Fedotov S. D., Statsenko V. N., Sokolov E. M., Timoshenkov S. P. A new method for synthesis of epitaxial films of silicon carbide on sapphire substrates (α -Al₂O₃). *Reviews on Advanced Materials Science*. 2018;57(1): 82–96. <https://doi.org/10.1515/rams-2018-0050>
57. Cristoloveanu S., Li Sh. S. Electrical characterization of silicon-on-insulator materials and devices. In: *Springer Science and Business Media*. 1995;305: 381. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2245-4>
58. Munteanu D., Cristoloveanu S., Rozeau O., Jomaah J., Boussey J., Wetzell M., Houssaye P. de la, Lagnado L. Characterization of silicon-on-sapphire material and devices for radio frequency applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(4): 218. <https://doi.org/10.1149/1.1355693>
59. Colinge J. P. SOI CMOS for high-temperature applications. In: *Perspectives, Science and Technologies for Novel Silicon on Insulator Devices*. Hemment P. L. F., Lysenko V. S., Nazarov A. N. (eds.). NATO Science Series. Vol. 73. Dordrecht: Springer; 2000. pp. 249–256. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4261-8_24
60. Celler G. K., Cristoloveanu S. Frontiers of silicon-on-insulator. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(9): 4955–4978. <https://doi.org/10.1063/1.1558223>
61. Sokolov E. M., Fedotov S. D., Statsenko V. N., Timoshenkov S. P., Emelyanov A. V. Study of the structural properties of silicon-on-sapphire layers in hydride-chloride vapor-phase epitaxy. *Semiconductors*. 2017;51(13): 1692–1697. <https://doi.org/10.1134/S1063782617130127>
62. Bessolov V. N., Konenkova E. V., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Rodin S. N. Semipolar gallium nitride on silicon: technology and properties. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2014;38(1): 75–93. https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_13814/08_13814_kukushkin.pdf
63. Калинин И. П., Кукушкин С. А., Осипов А. В. *Способ обработки поверхности монокристаллической пластины кремния*. Патент РФ: № 2323503. Оpubл. 27.04.2008, бюл. № 12.
64. Калинин И. П., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Влияние химической подготовки поверхности кремния на качество и структуру эпитаксиальных пленок карбида кремния, синтезированных методом замещения атомов. *Физика и техника полупроводников*. 2018;52(6): 656–663. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.06.45932.8758>
65. Grashchenko A. S., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Redkov A. V. Formation of composite SiC-C coatings on graphite via annealing Si-melt in CO. *Surface & Coatings Technology*. 2021;423(15): 127610. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127610>
66. Гращенко А. С., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Редьков А. В. Механические свойства композитного покрытия SiC на графите, полученного методом замещения атомов. *Письма в журнал технической физики*. 2021;47(20): 7–10. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.20.51605.18918>
67. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77(18): 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
68. Fischer-Cripps A. C. *Nanoindentation*. (Third Edition) Springer; 2004. 279 p. <https://doi.org/10.1115/1.1704625>
69. Кукушкин С. А., Лукьянов А. В., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. Эпитаксиальный карбид кремния на 6-дюймовой пластине кремния. *Письма в журнал технической физики*. 2014;40(1): 71–79. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21311057>
70. Егоров В. К., Егоров Е. В., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Структурная гетероэпитаксия при топохимическом превращении кремния в карбид кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(4): 755–761. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.04.44279.261>
71. Грудинкин С. А., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Феоктистов Н. А. ИК-спектры углерод-вакансионных кластеров при топохимическом превращении

кремния в карбид кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(12): 2403–2408. <https://doi.org/10.21883/FTT.2017.12.45239.173>

72. Кукушкин С. А., Нусупов К. Х., Осипов А. В., Бейсенханов Н. Б., Бакранова Д. И. Рентгеновская рефлектометрия и моделирование параметров эпитаксиальных пленок SiC на Si (111), выращенных методом замещения атомов. *Физика твердого тела*. 2017;59(5): 986–998. <https://doi.org/10.1134/S1063783417050195>

73. 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*. 2017;111: 899–911. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.07.050>

74. Benemanskaya G. V., Dementev P. A., Kukushkin S. A., Lapushkin M. N., Osipov A. V., Senkovskiy B., Timoshnev S. N. Photoemission study of nano SiC epitaxial layers synthesized by a new method of the atom substitution in Si crystal lattice. *Materials Physics and Mechanics*. 2015;22(2): 183–190. Режим доступа: https://ipme.ru/e-journals/MPM/no_22215/MPM222_09_kukushkin.pdf

75. Kukushkin S. A., Benemanskaya G. V., Dementev P. A., Senkovskiy B., Timoshnev S. N. Synchrotron-radiation photoemission study of the ultrathin Ba/3C–SiC (111) interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016;90: 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.10.018>

76. Benemanskaya G. V., Dementev P. A., Kukushkin S. A., Osipov A. V., Timoshnev S. N. Carbon-based aromatic-like nanostructures on the vicinal SiC surfaces induced by Ba adsorption. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2019;8(6): M53–M59. <https://doi.org/10.1149/2.0031906jss>

77. Бенеманская Г. В., Деметьев П. А., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Тимошнев С. Н. Новый тип углеродной наноструктуры на вичинальной поверхности SiC(111)-8°. *Письма в журнал технической физики*. 2019;45(5): 17–20. <https://doi.org/10.1134/S1063785019030039>

78. Benemanskaya G. V., Kukushkin S. A., Dementev P. A. Aromatic-like carbon nanostructures created on the vicinal SiC surfaces. *Physics of the Solid State*. 2019;61(12): 2455–2458. <https://doi.org/10.1134/S1063783419120059>

79. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Механизм диффузии монооксидов углерода и кремния в кристалле кубического карбида кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2013;47(12): 1575–1579. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319623>

80. Китаев Ю. Э., Кукушкин С. А., Осипов А. В. Эволюция симметрии промежуточных фаз и их

фононных спектров в процессе топохимического превращения кремния в карбид кремния. *Физика твердого тела*. 2017;59(1): 30–35. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28969425>

81. Китаев Ю. Э., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Редьков А. В. Новая тригональная (ромбоэдрическая) фаза SiC: ab initio расчеты, симметричный анализ и рамановские спектры. *ФТТ*. 2018;60(1): 2022–2027. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.10.46534.107>

82. Кукушкин С. А., Осипов А. В. Оптические свойства, зонная структура и проводимость межфазной границы раздела гетероструктуры 3C–SiC(111)/Si(111), выращенной методом замещения атомов. *Письма в журнал технической физики*. 2020;46(22): 3–5. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.22.50298.18439>

83. Kukushkin S. A., Osipov A. V. Anomalous properties of the dislocation-free interface between Si (111) substrate and 3C–SiC (111) epitaxial layer. *Materials*. 2021;14(78): 1–12. <https://doi.org/10.3390/ma14010078>

84. Virojanadara C., Hetzel M., Johansson L. I., Choyke W. J., Starke U. Electronic and atomic structure of the 4H–SiC (1 $\bar{1}$ 02) – c(2 × 2) surface. *Surface Science*. 2008;602 (15): 525–533. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.11.012>

85. Santoni A., lancok J., Dhanak V. R., Ioreti S., Miller G., Minarini C. A valence-band and core-level photoemission study of a-Si_xC_{1-x} thin films grown by low-temperature low-pressure chemical vapour deposition. *Applied Physics A*. 2005;81: 991–996. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2976-4>

86. Sieber N., Seyller Th., Ley L., James D., Riley J. D., Leckey R. C. G. Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H–SiC{0001} surfaces. *Physical Review B*. 2003;67(20): 205304-1-13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205304>

87. King S. W., Nemanich R. J., Davis R. F. Photoemission investigation of the Schottky barrier at the Sc/3C–SiC (111) interface. *Physica Status Solidi (b)*. 2015;252(2): 391–396. <https://doi.org/10.1002/pssb.201451340>

88. Watcharinyanon S., Johansson L. I., Xia C., Virojanadara C. Changes in structural and electronic properties of graphene grown on 6H–SiC(0001) induced by Na deposition. *Journal of Applied Physics*. 2012;111: 083711-1-6. <https://doi.org/10.1063/1.4704396>

89. Maiti J., Kakati N., Lee S. H., Yoon Y. S. Fluorination of multiwall carbon nano-tubes by a mild fluorinating reagent HPF₆. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2012;135: 362–366. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.10.004>

90. Flesch R., Serdaroglu E., Blobner F., Feulner P., Brykalova X. O., Pavlychev A. A., Kosugid N., Rühl

E. Gas-to-solid shift of C 1s-excited benzene. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012;14(26): 9397–9402. <https://doi.org/10.1039/C2CP23451C>

91. Kong M. J., Teplyakov A. V., Lyubovitsky J. G., Bent S. F. NEXAFS studies of adsorption of benzene on Si(100)-2×1. *Surface Science*. 1998;411(3): 286–293. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00336-7)

92. Makarova A. A., Grachova E. V., Krupenya D. V., Vilkov O., Fedorov A., Usachov D., Generalov A., Koshevoy I. O., Tunik S. P., Rühl E., Laubschat C., Vyalikh D. V. Insight into the electronic structure of the supramolecular «rods-in-belt» Au^I-Cu^I and Au^I-Ag^I self-assembled complexes from X-ray photoelectron and absorption spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2015;192: 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2014.01.004>

93. Kang C., Tang J., Li L., Pan H., Pengshou X., Wei S., Chen X., Xu X. In situ study on the electronic structure of graphene grown on 6H-SiC (000 $\bar{1}$) with synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science*. 2012; 258(6): 2187–2191. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.068>

94. Баграев Н. Т., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Романов В. В., Клячкин Л. Е., Маляренко А. М., Хромов В. С. Магнитные свойства тонких эпитаксиальных слоев SiC, выращенных методом самосогласованного замещения атомов на поверхностях монокристаллического кремния. *Физика и техника полупроводников*. 2021;55(2): 103–111. DOI: <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.02.50493.9538>

95. Баграев Н. Т., Кукушкин С. А., Осипов А. В., Уголков В. Л. Фазовые переходы в эпитаксиальных слоях карбида кремния, выращенных на кремниевой подложке методом согласованного замещения атомов. *Физика и техника полупроводников*. 2022;56(7): 715–718. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.07.52766.24>

96. Somayazulu M., Ahart M., Mishra A. K., Geballe Z. M., Baldini M., Meng Y., Struzhkin V. V., Hemley R. J. Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures. *Physical Review Letters*. 2019;122(2): 027001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.027001>

97. Thapa D. K., Islam S., Saha S. K., Mahapatra P. S., Bhattacharyya B., Sai T. P., Mahadevu R., Patil S., Ghosh A., Pandey A. Coexistence of diamagnetism and vanishingly small electrical resistance at ambient temperature and pressure in nanostructures. *Superconductivity (cond-mat.supr-con.)*. 2019; arXiv:1807.08572. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1807.08572>

98. Snider E., Dasenbrock-Gammon N., McBride R., Debessai M., Vindana H., Vencatasamy K., Lawler K. V., Salamat A., Dias R. P. Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride. *Nature*. 2020;586: 373–377. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2801-z>

99. Марков Л. К., Кукушкин С. А., Смирнова И. П., Павлюченко А. С., Гращенко А. С., Осипов А. В., Святец Г. В., Николаев А. Е., Сахаров А. В., Лундин В. В., Цацульников А. Ф. Светодиод на основе AlInGaN-гетероструктур, выращенных на подложках SiC/Si и технология его изготовления анализ. *Письма в журнал технической физики*. 2021;47(18): 3–6. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.18.51462.18877>

Информация об авторах

Сергей Арсеньевич Кукушкин, д. физ.-мат. наук, г. н. с., профессор, заведующий лабораторией структурных и фазовых превращений в конденсированных средах института проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2973-8645>
sergey.a.kukushkin@gmail.com

Андрей Викторович Осипов, д. физ.-мат., г. н. с. лаборатории структурных и фазовых превращений в конденсированных средах института проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН) (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2911-7806>
andrey.v.osipov@gmail.com

Поступила в редакцию 07.10.2022; одобрена после рецензирования 12.10.2022; принята к публикации 17.10.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.