

4. Слои, синтезированные методом магнетронного распыления мишеней ZnO:G-C имеют удельные сопротивления около  $2.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  при  $T_{\text{SUB}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  при сохранении высокой прозрачности в видимом диапазоне ( $T\% > 80\%$ ).

#### **Благодарности**

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН и ЦКП «Аналитическая спектроскопия» ДГУ, в рамках выполнения Госзадания и частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №16-07-00503, 16-07-00469, 17-47-500752).

#### **Литература**

1. B.J. Kwon, J.-Y. Kim, S.-M. Choi, et al. // Nanotechnology. 2014. V. 25. P. 085701.
2. P.-P. Li, Ch.-L. Men, Z.-P. Li, et al. // J. Shanghai Jiaotong Univ. 2014. V. 19(3). P. 378.
3. N. Salah, S. S. Habib, Z. H. Khan, et al. // Int. J. of Nanomed. 2011. V. 6. P. 863.
4. A. Ismail, M.J. Abdullah. // Science. 2013. V. 25. P. 209.
5. Е.П. Неустров, Г.Н. Александров, М.В. Ноговицына // Вестник СВФУ. 2015. Т. 6(50). С. 87.
6. Narayana M.V., Jammalamadaka S.N. // Graphene. 2016. V. 5. P. 73.
7. A. Hedayati, Z. Golestan, Kh. Ranjbar, et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2011. V. 50. P. 268.
8. K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, et al. // Science. 2004. V. 306. P. 666.
9. П.Б. Сорокин, Л.А. Чернозатонский // УФН. 2013. Т. 183. С. 113.

## **Формирование структур SiC/Si методом замещения атомов и их использование для роста III-нитридов**

*А.В. Редьков, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин  
Санкт-Петербург, ИПМаш РАН, Большой пр. В.О., д. 61;  
E-mail: avredkov@gmail.com*

*Рассмотрены особенности роста тонких плёнок карбида кремния на кремнии методом замещения атомов и продемонстрирована возможность получения низкодефектных слоев III-нитридов при использовании подобных подложек SiC/Si. Предложен способ уменьшения локальных механических напряжений в подобных структурах, вызванных разницей в коэффициентах термического расширения материалов, путем предварительного формирования системы периодических пор на подложке. Методом численного моделирования показана его эффективность.*

*Formation of SiC/Si structures by the method of atom substitution and their use for growth of III-nitrides, A.V. Redkov, A.V. Osipov, S.A. Kukushkin. The work is devoted to the growth of thin SiC films on silicon by the method of atoms substitution and the possibility of obtaining low-defect III-nitride layers using such SiC/Si substrates is demonstrated. A method is proposed for reducing local mechanical stresses in such structures, caused by differences in coefficients of thermal expansion of materials. The method is based on preliminary formation of periodic system of pores, and its efficiency is shown by numerical simulation.*

В последние годы одним из актуальных направлений развития тонкопленочных технологий является разработка методов роста малодефектных плёнок широкозонных полупроводников, таких как: нитрид алюминия (AlN), нитрид галлия (GaN), карбид кремния (SiC) и других. Основная трудность при эпитаксии подобных материалов состоит в том, что их собственные подложки либо отсутствуют, либо дороги. В связи с этим продолжают поиски чужеродных подложек, позволяющих выращивать тонкие плёнки GaN и AlN качества, необходимого для приборных структур. Наиболее подходящими для этой цели являются сапфир, широко применяемый в на-

стоящее время, карбид кремния (SiC) и кремний (Si), которые постепенно вытесняют сапфир. Каждый из этих материалов обладает своими преимуществами и недостатками [1]. В серии работ, обобщенных в обзоре [2], был предложен метод химического замещения атомов, позволяющий успешно сочетать достоинства как карбида, так и кремния, и получать тонкие плёнки монокристаллического SiC на подложках Si в относительно недорогом процессе. Принципиальным отличием этого метода является то, что карбида кремния образуется непосредственно в приповерхностном объеме подложки путем замещения части атомов Si на C в результате химической реакции:



Вследствие того, что объемы кристаллических ячеек карбида кремния и кремния отличаются практически в два раза ( $160.1\text{Å}^3\text{Si}$  и  $81.5\text{Å}^3\text{SiC}$ ), при трансформации кремния в SiC неизбежно происходит релаксация объема, которая приводит к формированию пористой структуры под поверхностью плёнки SiC [2]. Подобная структура механически «отвязывает» плёнку карбида кремния от подложки, сокращает площадь контакта и позволяет эффективно уменьшить упругие напряжения, возникающие вследствие разницы в КТР и параметрах решеток при росте последующих слоев на подложке SiC/Si. Подробное описание пористой структуры под слоем SiC и её влияния на дальнейший рост приведена в обзоре [2] и ссылках в нем. К настоящему моменту на подобных подложках уже были выращены тонкие плёнки GaN, AlN и других материалов высокого качества различными методами: хлорид-гидридной (HVPE), молекулярно-пучковой (MBE), метал-органической газовой (MOCVD) эпитаксии и др.

В связи с этим представляются актуальными дальнейшие исследования процесса формирования пористой структуры в системе SiC/Si и её влияния на упругие напряжения в системе. Следует отметить, что несмотря на свою позитивную роль в существенной релаксации напряжений, поры в структурах SiC/Si, полученных методом замещения атомов, расположены хаотично, в результате чего поле напряжений может быть неоднородным. Для преодоления этих недостатков в настоящей работе предлагается перед ростом слоя SiC наносить на поверхность кремния искусственную периодическую систему глубоких пор. Во-первых, такая система позволит существенно увеличить толщину получаемого слоя SiC, поскольку глубина проникновения CO в подложку будет определяться лишь глубиной пор. Во-вторых, наличие «остова» из заранее сформированной системы пор позволит ликвидировать беспорядок. Регулируя период и геометрические размеры пор «остова», можно оптимизировать распределение упругих напряжений в системе. В-третьих, наличие периодической пористой структуры на поверхности SiC/Si позволяет использовать эту подложку для пендео-эпитаксии различных полупроводников [3].

В настоящей работе исследуются процессы формирования карбида кремния методом замещения атомов на подложках кремния с предварительно нанесенной системой пор и изучается влияние геометрии подобной системы пор на рост последующих тонких плёнок III-нитридов. Система пор наносилась посредством следующей методики: сперва с помощью фотолитографии на поверхности Si (111) были созданы окна в окисной маске. Затем производилось щелочное травление затравочных ямок через маску. Следующим этапом было анодирование в растворе HF. После этого на поверхности сформировалась система периодических пор диаметром порядка ~ 500 нм и глубиной ~150 мкм. Затем образец был подвергнут отжигу в атмосфере смеси газов монооксида углерода (CO) и силана (SiH<sub>4</sub>) для формирования карбида кремния при условиях: температура роста – 1290 С, время отжига, 20 минут, общее давление газовой смеси 53 Па, поток газа CO– 12 см<sup>3</sup>/мин, поток газа SiH<sub>4</sub> – 3.5 см<sup>3</sup>/мин. СЭМ – изображения скола образца до и после отжига представлены на Рисунке 1. Хорошо видно, что образец сохранил исходную структуру в виде сетки пор на поверхности. Однако, диаметр пор по данным СЭМ, уменьшился практически в 2 раза, до 250-300 нм. Пространство между порами, ранее занимаемое кремнием, стало пустым, а стенки, окружающие поры, имеют толщину порядка 150 нанометров. Таким образом, учитывая уменьшение диаметра пор, можно сделать оценку, что освободившийся от кремния объем близок к объему, занимаемому карбидом кремния после процесса роста. Это хорошо согласуется с тем фактом, что объем кристаллической ячейки SiC кубического политапа ( $81.5\text{Å}$ ) примерно в 2 раза меньше, чем объем ячейки кремния ( $160.1\text{Å}$ ). По данным рентгеновской дифракции и рамановского рассеяния верхний (преобразованный) слой подложки после отжига в CO состоит только из кубической фазы карбида кремния.

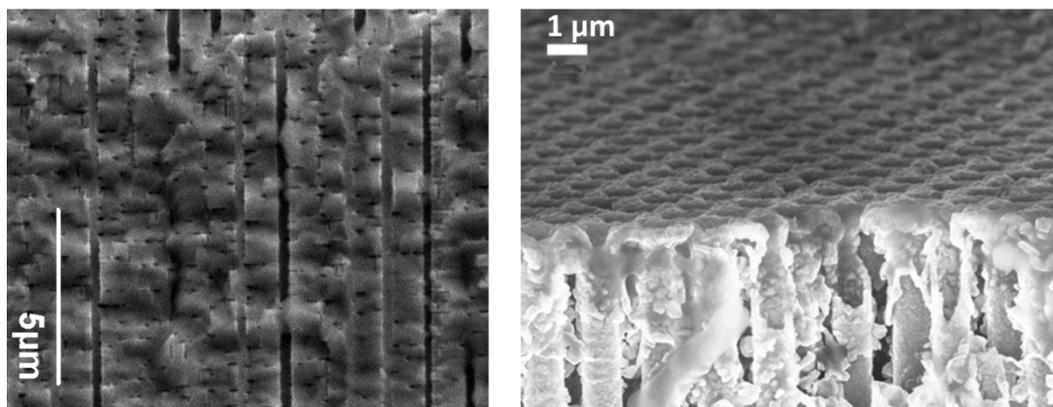


Рис. 1. СЭМ-изображение скола поверхности образца Si с нанесенной системой пор до (слева) и после (справа) отжига в атмосфере CO.

Механизм формирования пустот между порами можно представить следующим образом (см. рис.2). На первом этапе процесса отжига в приповерхностной области подложки формируется так называемый «предкарбидный» кремний. Детальное описание этого состояния описано в обзоре [2]. Затем происходит его «схлопывание» в плёнку карбида кремния. Процесс «схлопывания» происходит очень быстро, и, по-видимому, начинается с поверхности, а, поскольку при преобразовании Si в SiC существенно, в два раза, уменьшается объем кристаллической ячейки, полые «трубы» образуемые карбидом кремния из стенок пор, стремятся «сжаться» и уменьшиться в диаметре. В тех местах между ними, где ранее был кремний, с геометрической необходимостью образуются пустоты, что и наблюдается в эксперименте. В результате, весь предкарбидный кремний «схлопывается» на сформированном у поверхности «остове» карбида кремния, значительно превышающего по механической прочности и твердости кремний.

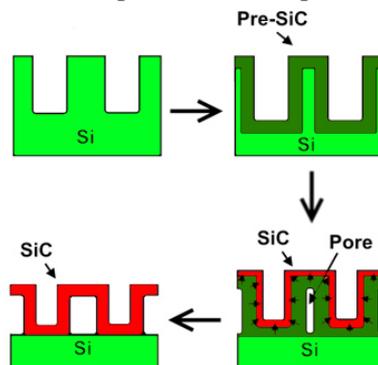


Рис. 2. Механизм формирования пористой структуры карбида кремния.

Для качественной оценки эффекта демпфирования упругих напряжений в подобных пористых структурах SiC/Si и их применимости в качестве подложек для роста последующих слоев III-нитридов было проведено численное моделирование методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multi Physics. При моделировании изучалось влияние пор на упругие напряжения, возникающие в плёнках с различающимися КТР при остывании и нагреве. Толщина буферного слоя и период следования пор варьировались с целью изучения зависимости упругих напряжений от геометрии буферного слоя. Коэффициенты термического расширения  $\alpha$  и модули Юнга  $E$  материалов подложки, буферного слоя и плёнки были выбраны соответствующими кремнию ( $E=170$  GPa,  $\alpha=2.6 \cdot 10^{-6}$  1/K), карбиду кремния кубического политапа ( $E=450$  GPa,  $\alpha=3.8 \cdot 10^{-6}$  1/K), и нитриду галлия ( $E=300$  GPa,  $\alpha=3.2 \cdot 10^{-6}$  1/K). Распределение механических напряжений в них при остывании от температуры  $800^{\circ}\text{C}$  до комнатной температуры для одной из геометрий представлены на рис. 3.

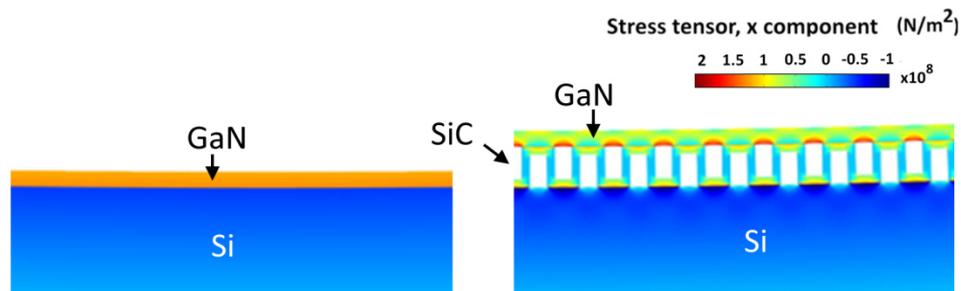


Рис. 3. Распределение упругих напряжений в плёнке GaN на SiC/Si (справа) и на Si (слева) при остывании от 800С до комнатной температуры.

В случае наличия пористого буферного слоя у поверхности плёнки наблюдается периодическая модуляция механических напряжений в диапазоне 30-103 МПа со средним значением ~65 МПа. При отсутствии буферного слоя механические напряжения распределены однородно вдоль поверхности плёнки, однако они значительно выше и составляют ~125 МПа. Следует отметить, что непосредственно в зоне соприкосновения буферного слоя и плёнки механические напряжения достигают величины 140 МПа, однако очень быстро спадают при увеличении толщины плёнки. Это позволяет сделать вывод о положительном влиянии системы пор на релаксацию упругих напряжений.

Авторы благодарны В.В. Кидалову и И.П. Сошникову за помощь в изготовлении и исследовании образцов.

#### Литература

1. S.A. Kukushkin, A.V. Osipov V.N. Bessolov, B.K. Medvedev, V.K. Nevolin and K.A. Tsarik// Reviews on Advanced Materials Science 16 (2008) 1.
2. S. A. Kukushkin and A. V. Osipov // J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 313001.
3. V.N. Bessolov, D.V. Karpov, E.V. Konenkova, A.A. Lipovskii, A.V. Osipov, A.V. Redkov, I.P. Soshnikov, S.A. Kukushkin. Pendeo-epitaxy of stress-free AlN layer on a profiled SiC/Si substrate//Thin Solid Films 606 (2016) 74.

## Исследование влияния толщины тонкопленочного слоя MoS<sub>2</sub> на износостойкость покрытия системы TiC-MoS<sub>2</sub>

*В.В. Петров, А.И. Беликов, Е.А. Ивченко*

*Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, ул. 2-ая Бауманская, д.5, petrov.v.v@bmstu.ru*

*В данной работе приведена сравнительная оценка влияния толщины тонкопленочного покрытия MoS<sub>2</sub> на общий упрочняющий эффект системы покрытий TiC-MoS<sub>2</sub>, выраженный через износостойкость упрочняющего покрытия TiC.*

*How the thickness of thin films layer MoS<sub>2</sub> effects the wear resistance of the system "TiC-MoS<sub>2</sub>" coating. V.V. Petrov, A.I. Belikov, E.A. Ivchenko. Comparative assessment of MoS<sub>2</sub>'s thin-film coating thickness influence on the cumulative strengthening effect of TiC-MoS<sub>2</sub>'s coating system is given. It is expressed through wear resistance of the strengthening TiC coating.*

#### Введение

Современные методы развития области тонкопленочных упрочняющих покрытий, формируемых с использованием технологий вакуумного нанесения тонких пленок, связаны с формированием наноструктурных и нанокompозитных покрытий, обладающих высокими механическими и трибологическими характеристиками. Недостатком большинства сверхтвердых