

Формирование структур графит/SiC методом термического разложения карбида кремния

© М.Г. Мынбаева^{+,*}, А.А. Лаврентьев⁺, К.Д. Мынбаев^{+,*}

⁺ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

(Получена 6 мая 2015 г. Принята к печати 18 мая 2015 г.)

Изучены условия синтеза углеродных покрытий на поверхности пластин карбида кремния (SiC), получаемых методом термического разложения. Исследовано влияние температуры и состава атмосферы отжига образцов на характер структурных свойств получаемых слоев. В результате определены условия, при которых могут быть получены сплошные пленки графита как с поликристаллической, так и с монокристаллической структурой.

1. Введение

Актуальность развития методов получения тонких углеродных слоев обусловлена их уникальными свойствами. Как известно, в настоящее время наблюдается стремительное развитие технологии графена (монокристаллического слоя углерода), представляющего собой двумерный полупроводник с нулевой запрещенной зоной [1]. Отдельный практический интерес представляют пленки, состоящие из нескольких углеродных слоев [2,3]. В частности, пленки графита открывают новые возможности при создании диодов Шоттки. Известно, что барьеры Шоттки обладают рядом качеств, незаменимых для современной электроники, где основными требованиями являются эффективность и скорость работы. В отличие от электронно-дырочных переходов, такие барьеры оперируют основными носителями заряда, поэтому диоды Шоттки обладают малым падением прямого напряжения и малым временем восстановления, что определяет их перспективность для дальнейшего развития высокочастотной электроники. Известно, что графит формирует барьер Шоттки к целому ряду полупроводников, в частности к карбиду кремния [4]. Это обстоятельство является исключительно важным, поскольку SiC рассматривается как полупроводниковый материал, способный заменить кремний в приборах мощной и высокочастотной электроники. В свою очередь графит обладает рядом важных преимуществ по отношению к традиционным металлам. Он стоек к термическому воздействию, что обусловлено исключительно прочными связями атомов углерода, так что барьеры Шоттки на основе графита сохраняют выпрямляющие свойства при высоких температурах. Помимо этого, графит можно легировать, например, акцепторами, чтобы понизить его уровень Ферми. Это повышает высоту барьера, в то время как в металлах энергия Ферми всегда фиксирована и не может быть изменена легированием. Можно ожидать,

что в комбинации с SiC приборы на основе графита смогут работать при температурах, намного превышающих те, которые доступны сегодня кремниевым приборам. Таким образом, замена барьерами Шоттки на основе пары графит/SiC существующих приборов на основе $p-n$ -переходов должна позволить увеличить быстродействие приборов высокочастотной и силовой электроники.

Реализация потенциала пленок графита требует разработки методов их получения на большой площади с однородностью и совершенством кристаллической структуры, обеспечивающими требуемые электрофизические и механические свойства. Ранее уже была показана возможность образования барьера Шоттки к карбиду кремния гексагонального поли типа $4H$ с использованием метода нанесения слоев пиролитического графита и метода термического разложения (термодеструкции) поверхности пластин SiC в вакууме. Сейчас именно последний метод рассматривается как наиболее перспективный для получения структур графит/SiC высокого качества [4–7]. В рамках настоящей работы было исследовано влияние температуры и состава атмосферы отжига образцов на структурные свойства углеродных покрытий на поверхности карбида кремния, получаемых методом термического разложения. В результате были определены условия для получения сплошных пленок графита как с поликристаллической, так и с монокристаллической структурой.

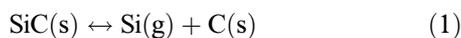
2. Эксперимент

Термодеструкция поверхности пластин SiC проводилась при отжиге в газовой атмосфере аргона и в условиях высокого вакуума. Температура отжига варьировалась в пределах от 900 до 1700°C. Многослойные углеродные слои были получены на подложках гексагональных поли типов $4H$ -SiC и $6H$ -SiC n -типа проводимости. Синтез пленок в газовой атмосфере осуществлялся

в установке, состоящей из горизонтального открытого реактора, помещенного в печь с резистивным нагревом. Необходимые температурные условия процесса поддерживались при помощи блоков прецизионной регулировки температуры. Температура рабочей зоны контролировалась с точностью 5°C. Отжиги в высоком вакууме (10^{-6} – 10^{-7} мм рт. ст.) проводились в установке с индукционным нагревом [8]. Для характеристики свойств полученных углеродных пленок были использованы методы оже-электронной спектроскопии (ОЭС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ).

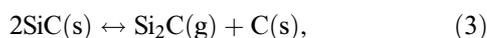
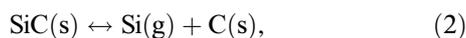
3. Результаты и обсуждение

Выбор экспериментальных условий отжига пластин SiC определялся с учетом известных зависимостей компонентного состава паровой фазы от температуры при сублимации порошков карбида кремния. В частности, известно, что в условиях сублимации карбида кремния основными компонентами паровой смеси являются Si, Si₂C, SiC₂ и SiC. Карбид кремния полностью разлагается при температуре $T > 3150$ К. При давлении внешней среды, большем, чем давление насыщаемого пара кремния, все компоненты реакции находятся в конденсированной фазе и процесс полного диссоциативного разложения SiC происходит в соответствии с реакцией



(здесь и далее символы s, l, g указывают на твердое, жидкое, газообразное состояния).

При более низких температурах диссоциативное испарение SiC описывается системой следующих реакций [9]:



Так, при температуре, не превышающей 2546 К, парциальное давление атомов свободного кремния в первой фазе выше, чем парциальное давление молекул SiC. При этом парциальное давление свободного кремния определяется в основном реакцией (4). В температурном интервале $T = 1500$ – 2546 К реакции (2) и (4) протекают совместно. В соответствии с уравнениями (2) и (3) при диссоциативном испарении SiC на поверхности карбида кремния образуется свободный углерод, который постепенно накапливается [9].

В качестве метода первичного экспресс-анализа синтезированных углеродных пленок был использован метод ОЭС. Как показано в работах [10,11], оже-спектр углерода (*KLL*) явным образом изменяется при переходе от

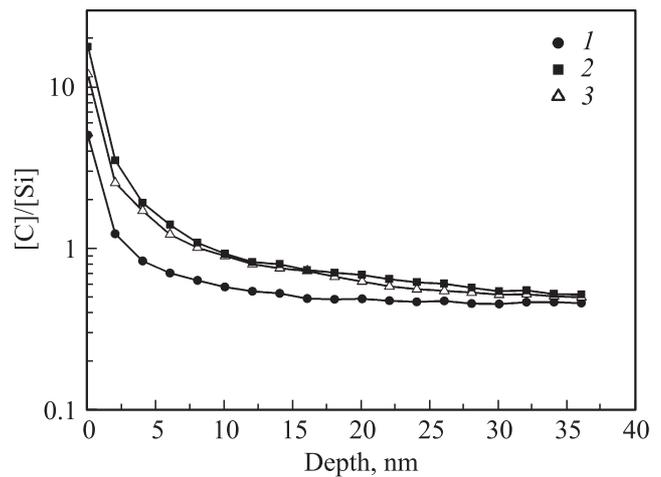


Рис. 1. Расчетные профили ОЭС, отражающие изменения соотношения основных компонентов SiC $[\text{C}]/[\text{Si}]$ в приповерхностной области исследованных образцов 6H-SiC (1, 2) и 4H-SiC (3). Температура отжига в условиях высокого вакуума 1500°C.

углерода, связанного в решетке карбида кремния, к углероду в свободном состоянии, что позволяет оценивать степень графитизации SiC.

Данные ОЭС, полученные при глубинном анализе пластин SiC, подвергнутых отжигам в различных условиях, сведены в таблицу. Профильный анализ элементного состава полученных пленок осуществлялся на основе записанных спектров ОЭС, полученных при послойном травлении поверхности образцов пучком ионов Ar^+ . Размер пучка составлял 500×500 мкм, плотность тока ионов составляла 2 mA/cm^2 . Центр электронного пучка совпадал с центром кратера травления. Процентные соотношения атомов углерода к кремнию, $[\text{C}]/[\text{Si}]$, определялись с помощью коэффициентов элементной чувствительности.

Исследования, проведенные методом ОЭС, показывают (см. таблицу), что в результате отжигов пластин SiC, проведенных в атмосфере аргона в температурном диапазоне 900–1700°C, происходит лишь изменение стехиометрического состава поверхности пластин в сторону обогащения избыточными атомами углерода. Углеродные покрытия в виде сплошных пленок могут быть получены в результате отжигов в вакууме в температурном диапазоне 1500–1700°C. В качестве примера на рис. 1 представлены расчетные профили ОЭС процентного соотношения $[\text{C}]/[\text{Si}]$ для трех образцов SiC, подвергнутых отжигу в условиях высокого вакуума при температуре 1500°C. Можно видеть, что в приповерхностной области образцов сформировался слой, состоящий преимущественно из атомов углерода; также видно, что зависимости результата отжига от поли типа SiC не наблюдается.

Методами СЭМ и АСМ были изучены морфологические особенности образцов SiC, подвергнутых отжигу

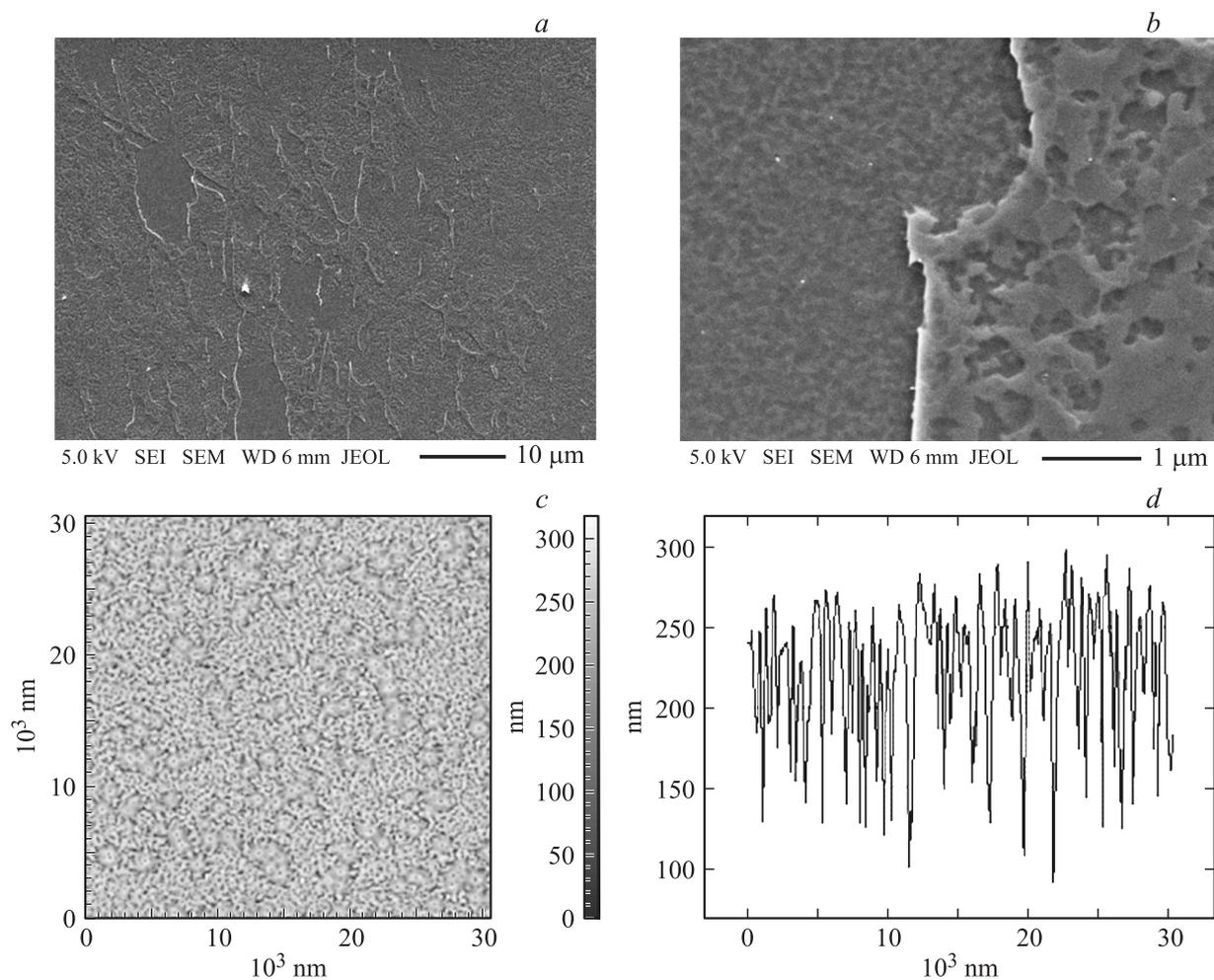


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности пластины карбида кремния после отжига в вакууме при температуре 1700°C, полученные при различном увеличении (*a, b*), АСМ-изображение (*c*) и профиль поверхности (*d*) того же образца.

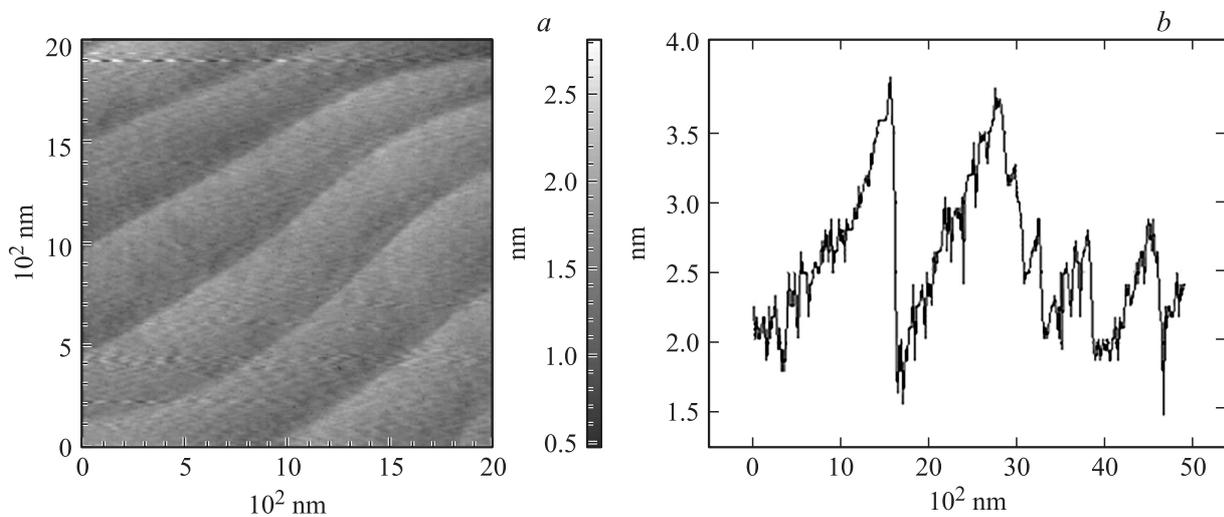


Рис. 3. АСМ-изображение (*a*) и профиль поверхности (*b*) пластины SiC образца после отжига в вакууме при 1500°C.

Данные ОЭС, полученные при глубинном анализе пластин SiC, подвергнутых отжигам в атмосфере аргона (Ar) и в условиях высокого вакуума (вак.)

Политип образца	Глубина анализа, нм	T, °C (атмосфера)	[C], ат%	[Si], ат%
6H	0	900 (Ar)	67.15	32.85
	15		48.19	51.81
	400		45.1	54.9
4H	0	900 (Ar)	66.24	33.76
	15		47.66	52.34
	400		44.65	55.35
6H	0	1200 (Ar)	68.45	31.55
	15		48.87	51.13
	400		44.25	55.73
4H	0	1200 (Ar)	66.91	33.09
	15		48.26	51.74
	400		46.26	53.74
6H	0	1500 (Ar)	64.24	35.76
	15		50.03	49.97
	400		45.22	54.78
4H	0	1500 (Ar)	65.89	34.71
	15		48.55	51.45
	400		46.22	53.78
6H	0	1700 (Ar)	90.08	9.92
	15		58.64	41.36
	400		50.82	49.18
4H	0	1700 (Ar)	91.02	8.98
	15		57.02	42.98
	400		50.84	49.16
6H, 4H	0	1200 (вак.)	89.87	10.13
	15		50.56	49.44
	400		48.48	51.52
6H, 4H	0	1500 (вак.)	100	0
	15		92.50	7.50
	400		54.00	46.0
6H	0	1700 (вак.)	100	0
	100		95.65	4.35
	400		69.03	30.97

в вакууме при температурах в диапазоне 900–1700°C. Отдельные результаты этих исследований приведены на рис. 2. Здесь на рис. 2, *a* и *b* представлены данные СЭМ поверхности пластины карбида кремния после отжига в вакууме при температуре 1700°C. Изображения на рис. 2, *c* и *d* представляют собой данные АСМ-сканирования поверхности того же образца. Как видно на СЭМ- и АСМ-изображениях, морфология поверхности образца неоднородна: углеродная пленка имеет чешуйчатую структуру с тенденцией к расслаиванию. Очевидно, что данный режим отжига не оптимален, так как носит выраженный деструктивный

характер. На рис. 3 представлены изображения поверхности образца, отожженного в вакууме при температуре 1500°C. Видно, что на поверхности присутствуют вицинальные ступени. Это указывает на факт поверхностной сублимации SiC [12]. Методом ДБЭ было установлено, что в этом случае сформировалась монокристаллическая углеродная пленка с параметрами решетки $a = 2.456 \text{ \AA}$ и $c = 10.41 \text{ \AA}$, что соответствует модификации 6R графита с турбостратной структурой. Кроме монокристаллических рефлексов от графитового слоя на картинах ДБЭ присутствовали слабые монокристаллические рефлексы (111), (311) и (440), отвечающие кубической 3C-модификации SiC с параметром $a = 4.36 \text{ \AA}$. Это указывает на то, что формирование графитовых пленок сопровождалось поверхностной реконструкцией подложки. Наличие таких рефлексов на картине ДБЭ также свидетельствовало о малой толщине графитовой пленки (единицы нанометров).

Для сравнения: картины ДБЭ образца, подвергнутого отжигу при 1700°C, соответствовали блочной структуре 6R-графита. Латеральные размеры отдельных блоков достигали 50 мкм и имели выраженную относительную разориентацию. Помимо этого, картина дифракции, полученная при скольжении электронного луча под углом к поверхности, близким к 0°, показала, что в приповерхностной области пленки присутствовала поликристаллическая фаза графита толщиной $\sim 30 \text{ \AA}$. Возможно, двуслойный характер графитовой пленки, образованной слоями с различной кристаллической структурой, и послужил причиной ее последующего расслаивания, как показано на рис. 2, *a, b*.

4. Заключение

В заключение отметим следующее: к настоящему времени установлено, что первый углеродный слой, который образуется на поверхности SiC в результате термостимулированного разложения (так называемый нулевой, или буферный слой), является электрически неактивным. Это обусловлено тем, что образующие его атомы частично связаны с атомами подложки сильными ковалентными связями. При этом многослойные углеродные пленки, которые формируются поверх нулевого слоя, имеют свойства, эквивалентные свойствам монослойного графена, так как в проводимости участвует только один слой, образованный в непосредственной близости от подложки SiC [13]. Таким образом, самоорганизованные кристаллические пленки графита, полученные методом термодеструкции поверхности пластин карбида кремния гексагональных политипов 4H и 6H-SiC, могут быть перспективными не только для различных приложений в технологии создания силовой микроэлектроники на основе широкозонных полупроводниковых материалов, но и для развития новых приложений в области нанoeлектроники [14–16].

Список литературы

- [1] С.В. Морозов, К.С. Новоселов, А.К. Гейм. УФН, **178**, 776 (2008).
- [2] E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer, A. Lanzara. J. Phys. Chem. Sol., **67**, 2172 (2006).
- [3] S. Tongay, T. Schumann, X. Miao, B.R. Appleton, A.F. Hebard. Carbon, **49**, 2033 (2011).
- [4] S. Tongay, T. Schumann, A.F. Hebard. Appl. Phys. Lett., **95**, 222 103 (2009).
- [5] L. Edman, B. Sundquist, E. McRae, E. Litvin-Staszewska. Phys. Rev. B, **57**, 6227 (1998).
- [6] I. Forbeaux, J.-M. Themlin, J.-M. Debever. Phys. Rev. B, **56**, 396 (1998).
- [7] T. Seyller, K.V. Emtsev, F. Speck, K.Y. Gao, L. Ley. Mater. Sci. Forum, **556–557**, 701 (2007).
- [8] А.А. Лебедев, Н.В. Агринская, С.П. Лебедев, М.Г. Мынбаева, В.Н. Петров, А.Н. Смирнов, А.М. Стрельчук, А.Н. Титков, Д.В. Шамшур. ФТП, **45**, 634 (2011).
- [9] О.А. Агеев, А.Е. Беляев, Н.С. Болговец, В.С. Киселев, Р.В. Конакова, А.А. Лебедев, В.В. Миленин, О.Б. Охрименко, В.В. Поляков, А.М. Светличный, Д.И. Чередниченко. *Карбид кремния: технология, свойства, применение* (Харьков, ИСМА, 2010).
- [10] L. Muehlhoff, W.J. Choyke, M.J. Bozack, J.T. Yates. J. Appl. Phys., **60**, 2842 (1986).
- [11] T. Tsukamoto, M. Hiria, M. Kusaka, M. Iwami, T. Ozawa, T. Nagamura, T. Nakata. Surf. Sci., **371**, 316 (1997).
- [12] N. Ferralis, J. Kawasaki, R. Maboudian, C. Carraro. Appl. Phys. Lett., **93**, 191 916 (2008).
- [13] J. Hass, F. Varchon, J.E. Millán-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W.A. de Heer, C. Berger, P.N. First, L. Magaud, E.H. Conrad. Phys. Rev. Lett., **100**, 125 504 (2008).
- [14] J. Hass, W.A. de Heer, E.H. Conrad. J. Phys.: Condens. Matter., **20**, 323 202 (2008).
- [15] T. Seyller, K.V. Emtsev, F. Speck, K.-Y. Gao, L. Ley. Appl. Phys. Lett., **88**, 242 103 (2006).
- [16] Z. Yan, G. Liu, J.M. Khan, A.A. Balandin. Nature Commun., **3**, 827 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation of „graphite/SiC“ structures via thermal destruction of silicon carbide

M.G. Mynbaeva^{+,*}, A.A. Lavrent'ev⁺, K.D. Mynbaev^{+,*}

⁺ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

^{*} Saint-Petersburg National Research University
of Information Technologies, Mechanics and Optics,
197101 St. Petersburg, Russia

Abstract Conditions of the synthesis of carbon layers on the surface of silicon carbide (SiC) wafers by thermal destruction were studied. Effect of the annealing temperature and gas atmosphere on the structural properties of the synthesized layers was investigated. As a result of the experiments, conditions for fabricating continuous carbon layers with either single-crystal or poly-crystal structure were determined.