

# Анализ структурного состава пленки карбида кремния, полученной методом высокотемпературного химического осаждения из газовой фазы

© И.А. Шишкин, Д.А. Шишкина, С.А. Нефедов, Д.М. Лебедев, В.И. Чепурнов, Д.Н. Артемьев

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,  
Самара, Россия

E-mail: daria.lizunkova@yandex.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2023 г.

В окончательной редакции 3 августа 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Исследуется поверхность структур карбида кремния, изготовленная высокотемпературным химическим осаждением из газовой фазы (HTCVD). Показано, что на поверхностях пластин с ориентацией 111 и 100 растет однородная поликристаллическая пленка карбида кремния толщиной порядка 3–6 мкм. Приведены результаты рентгенофазового анализа и спектров комбинационного рассеяния образцов с карбидом кремния. Показано, что технология изготовления пленки карбида кремния может привести к возникновению чистого углерода на поверхности.

**Ключевые слова:** карбид кремния, HTCVD, комбинационное рассеяние, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56756.5224k

## 1. Введение

В большинстве полупроводниковых приложений сегодня используются устройства на основе кремния. В соответствии с передовыми технологическими процессами и методами разработки кристаллы кремния высокой чистоты и кристаллического качества могут производиться в массовом производстве. Однако кремний имеет много ограничений из-за своих физических свойств: кремний ограничен максимальной рабочей температурой 150°C и не выдерживает очень высоких напряжений. Следовательно, SiC может быть лучшим выбором благодаря своим превосходным физическим и электрическим свойствам, что делает его очень перспективным для следующего поколения полупроводников для экстремальных условий, где их применение в современной электротехнике имеет важное значение. SiC обладает многими замечательными свойствами, которые делают его очень перспективным полупроводниковым материалом. Некоторые из потенциальных применений карбида кремния относятся к высокотемпературным, высокочастотным и мощным электронным устройствам. Другие используют широкую запрещенную зону: детекторы УФ-излучения и даже лазеры синего света. Светоизлучающие диоды (СИД) уже несколько лет находятся в коммерческом производстве. Также некоторые другие электронные устройства могут стать коммерческими в ближайшем будущем [1–7]. Пленки карбида кремния могут быть получены различными методами: магнетронным распылением исходной мишени, высокотемпературным осаждением из газовой фазы. Последний метод особенно интересен тем, что можно растить покрытия сразу на нескольких подложках кремния, что было бы

удобно в случае использования метода на производстве. Однако при выращивании данным методом пленки карбида кремния не всегда получаются совершенными по структуре как поликристаллические, так и монокристаллические.

## 2. Изготовление покрытий методом HTCVD

В настоящей работе HTCVD-процесс выращивания пленки SiC обеспечивается за счет функциональных взаимосвязей системы узлов технологической установки: разогретый ВЧ-полем индуктора металлическая (молибденовая) пластина между основанием контейнера-шахты и пьедесталом предварительно разогревает поток водорода в направлении от нижнего кольца к верхнему, химически активируя его. Основание контейнера-шахты является бесконечным источником углерода, в сквозных каналах которого происходит образование углеводородов посредством реакции углерода с водородом при температуре до 1200°C, т.е. осуществляется химический газовый транспорт исходного реагента из первой зоны во вторую зону с подложками Si. При температуре 1360–1380°C во второй зоне протекает обратная реакция на поверхности подложек кремния: разложение углеводородов с образованием соединения карбида кремния на поверхности подложек кремния по всей высоте сборки подложкодержателей. Потoki газа и воды охлаждения по высоте HTCVD-реактора предпочтительно имеют противоположное направление. В данном эксперименте номер уровня отсчитывается сверху вниз.

### 3. Исследование элементного состава пленок карбида кремния методом рентгенофазового анализа

Качественный рентгенофазовый анализ поверхности проводился путем съемки рентгенограмм вращения в камере РКВ-86 и дифрактограмм на дифрактометре ДРОН-2 с использованием  $\text{CoK}_{\alpha\beta}$ -излучения. Для камер вращения из пластин с пленкой карбида кремния вырезались полоски шириной 2 мм, которые устанавливались в гониометрическом держателе камеры. Использовались круглый и щелевой коллиматоры пучка. Круглый коллиматор освещал область пластины высотой до 2 мм, щелевой — не более 1 мм. Расшифровка рентгенограмм вращения проводилась по стандартной методике с использованием формулы Полани (1), где  $y$  и  $x$  — координаты дифракционного рефлекса на рентгенограмме,  $D_k$  — эффективный диаметр камеры,  $\theta$  — брэгговский угол, связанный через длину волны рентгеновских квантов  $\lambda$  и целое  $n$  с межплоскостным расстоянием  $d$  для семейства плоскостей в отражающем положении уравнением Вульфа–Брэгга (2). Поправка эффективного диаметра камеры с учетом конечных размеров образца не проводилась.

$$\cos 2\theta = \cos \left( \arctg \frac{2y}{D_k} \right) \cos \frac{2x}{D_k}, \quad (1)$$

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (2)$$

### 4. Исследование пленок карбида кремния методом комбинационного рассеяния

Анализ спектральных характеристик анализируемой коллоидной среды проводили на экспериментальном стенде, состоящем из спектрометрической системы (RamanLife RL785, ООО „ФОТОН-БИО“, Россия) на основе ПЗС-детектора и микроскопа (ADF U300, ADF, Китай). Спектры возбуждались с помощью лазерного модуля с центральной длиной волны 532 nm. Объектив LMPlan с увеличением 50x использовался для фокусировки излучения на образце и сбора рассеянного излучения. Диаметр лазерного пятна в фокусе составлял 5 мкм. Спектры регистрировали в спектральном диапазоне 0–2000  $\text{cm}^{-1}$  со спектральным разрешением 6–8  $\text{cm}^{-1}$ . Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения измерения волнового числа не более 1%. Используемая спектрометрическая система характеризуется отсутствием внешнего охлаждения. Мощность лазера составляла 20 mV для метода поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии. Время экспозиции составило 5 sec с 5-кратным усреднением. Регистрация спектров осуществляется с помощью программы EnSpectr. Непосредственно перед регистрацией спектральных характеристик исследуемого

образца производилась предварительная запись окружающего фонового сигнала. После этого фоновая составляющая автоматически вычиталась из последующих регистрируемых спектров образца.

### 5. Анализ спектров пленок карбида кремния

На всех исследованных образцах наблюдались рефлексы монокристаллической подложки. Это кремний с кубической решеткой типа алмаза (пространственная группа  $Fd\bar{3}m$  с параметром решетки  $a = 5.4337 \text{ \AA}$ ) с ориентацией пластин, перпендикулярной кристаллографическим направлениям  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$ .

На некоторых образцах с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  обнаружены слабые рефлексы кубической модификации карбида кремния 3C–SiC. Можно отметить два зафиксированных вида таких рефлексов.

1. Рефлексы на фрагментах дебаевских колец (рис. 1). Этот факт может говорить о преимущественно поликристаллическом характере образовавшейся на монокристаллическом кремнии пленки карбида кремния, в которой присутствуют, однако, монокристаллические включения 3C–SiC.

2. Рефлексы в виде фрагментов дебаевских колец (рис. 1). Это может говорить о преимущественной ориентации мелких зерен пленки карбида кремния. На указанном рисунке фрагмент дебаевского кольца присутствует на экваторе рентгенограммы вращения, то есть на направлении вектора обратной решетки  $\langle 111 \rangle$  монокристалла кремния или, по крайней мере, на слоновой линии рентгенограммы, образованной векторами обратной решетки  $\langle 111 \rangle$ . Это может говорить о наследовании растущей пленкой карбида кремния кристаллографической ориентации монокристаллической подложки.

На снимках от некоторых образцов с ориентацией монокристаллической подложки  $\langle 100 \rangle$  обнаружена система дебаевских колец, иногда размытых, иногда достаточно четких. Образцы с четкой системой колец были дополнительно исследованы на рентгеновском дифрактометре. В результате этого удалось получить большее количество дифракционных линий (до девяти на дифрактограмме против семи на рентгенограмме вращения) и повысить точность идентификации межплоскостных

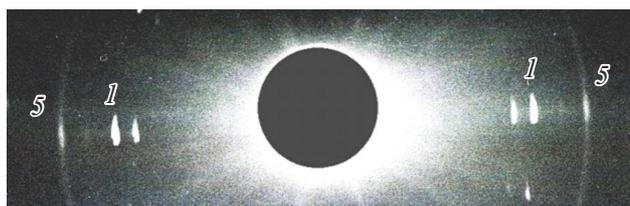


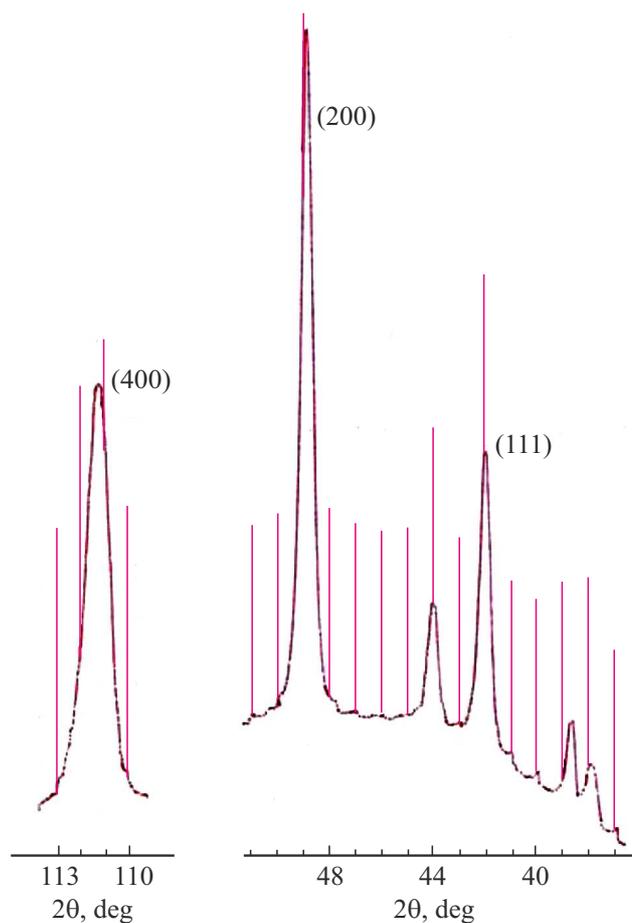
Рис. 1. Рефлекс  $\langle 111 \rangle$  монокристаллической подложки (1) и фрагмент дебаевского кольца с преимущественной ориентацией карбида кремния (5).

расстояний. Все эти линии идентифицированы как принадлежащие кубической модификации карбида кремния ( $4\bar{3}m$ ). Фрагменты дифрактограммы (рис. 2) говорят о высоком совершенстве поликристалла карбида кремния.

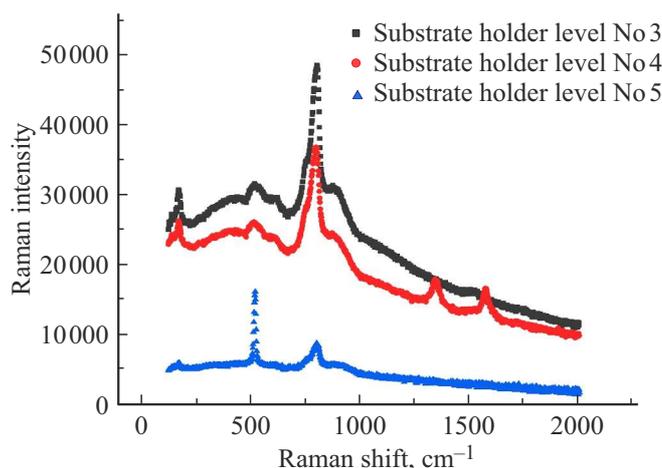
На пластинах кремния с ориентацией  $\langle 100 \rangle$  формируется поликристаллическая пленка кубической модификации карбида кремния без признаков преимущественной ориентации.

На пластинах кремния с ориентацией  $\langle 111 \rangle$  формируется поликристаллическая пленка кубической модификации карбида кремния с признаками наследования ориентации подложки и (или) содержащая монокристаллические включения.

Подтверждают данные результаты и спектры комбинационного рассеяния на пластинах кремния, выращенного на разных уровнях подложкодержателя (рис. 3). По интенсивности пиков можно судить о толщине полученной пленки карбида кремния. В области оптических колебаний  $750\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$  спектр исследованных пленок содержит две группы перекрывающихся линий. Группа линий в области  $750\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  хорошо описывается суммой спектров ТО-мод для 3С-политипа. Также в



**Рис. 2.** Фрагменты дифрактограммы с наиболее интенсивными дифракционными линиями поликристаллической пленки карбида кремния.



**Рис. 3.** КРС спектры плёнки, полученной методом высокотемпературного химического осаждения из газовой фазы (уровни подложкодержателя № 3–5).

работе [8] показано, что подобный пик  $795\text{ cm}^{-1}$  может сопровождать линию кубического политипа в материале со структурными дефектами. Слабо выраженная линия на  $970\text{ cm}^{-1}$  соответствует LO-колебаниям в политипах 3С. Кроме того, наблюдаются также и линии углерода ( $1300$  и  $1700\text{ cm}^{-1}$ ). Согласно источнику [9] эти линии соответствуют D, G линиям углеродных нанотрубок.

Наличие углерода на поверхности пленок карбида кремния можно объяснить несовершенством технологии. При отключении подачи анодного тока индуктора, подложкодержатель остывает неравномерно: сверху и снизу быстрее, чем в середине. Это приводит к тому, что при осаждении на остывшую подложку кремния углерод не встраивается в кристаллическую структуру.

## 6. Заключение

Таким образом, в результате HTCVD-процесса образуется однородная поликристаллическая пленка карбида кремния. В некоторых случаях в ней могут наблюдаться включения углерода, что объясняется наличием погрешностей в технологическом процессе.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.A. Guidry, K. Youl Yang, D.M. Lukin, A.Markosyan, J. Yang, M.M. Fejer, J.Vučković. *Optica* **7**, *9*, 1139 (2020). <https://doi.org/10.1364/OPTICA.394138>
- [2] S. Castelletto, A. Boretti. *J. Phys. Photon.* **2**, 022001 (2020). DOI 10.1088/2515-7647/ab77a2

- [3] S.I. Kharitonov, N.L. Kazanskiy, S.G. Volotovskiy, S.N. Khoni-na. *Comp. Opt.* **46**, 5, 741 (2022).  
DOI: 10.18287/2412-6179-CO-1174
- [4] O.A. Ageev. *Silicon carbide: technology, properties, application.* ISMA, Kharkov (2010). 532 p.
- [5] E. Alexandre, J. Zhang, J. Peterson, A. Henry, Q. ul Wahab, J.P. Bergman, Yu.N. Makarov, A.N. Vorob'ev, A. Vehanen, E. Janzén. *Mater. Sci. Eng. B* **61**, 113, (1999).
- [6] A.A. Lebedev, N. Strokan, A. Ivanov, D. Davydov, N. Savkina, E. Bogdanova, A. Kuznetsov, R. Yakimova. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4447 (2002). doi. 10.1063/1.1428765.
- [7] K. Takahashi, A. Yoshikawa, A. Sandhu. *Wide Bandgap Semiconductors.* Springer, Berlin (2007). 481 p.
- [8] L.A. Falkovsky, J.M. Bluet, J. Camassel. *Phys. Rev. B* **57**, 18, 11283 (1998).

*Редактор К.В. Емцев*