

На правах рукописи

Атажанов Шавкат Ражабович

Исследование гетероэпитаксиального выращивания пленок 3C-SiC на кремнии из твердофазных источников химическим газотранспортным методом и создание термопреобразователей на их основе

01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Самара - 1997

Работа выполнена в Самарском государственном университете

Научные руководители: доктор технических наук,
профессор *Комов А.Н.*;
кандидат технических наук,
старший преподаватель *Чепурнов В.И.*

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор *Митлина Л.А.*,
кандидат технических наук, старший
научный сотрудник *Растегаев В.П.*

Ведущая организация: АООТ ОКБ "Искра" г. Ульяновск

Защита состоится "5" декабря 1997 г. в 12 часов на заседании диссертационного совета № К 063.94.05 при Самарском государственном университете по адресу:
443011, Самара, ул. Академика Павлова д.1, СамГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного университета.

Автореферат разослан "4" ноября 1997 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Жукова В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Широкозонный полупроводниковый материал карбид кремния (SiC) различных модификаций по совокупности электрофизических, физико-химических, технических и технологических свойств является одним из наиболее перспективных материалов электронной техники для изготовления приборов экстремальной электроники.

Процессы управляемого получения и легирования объемных кристаллов карбида кремния стали возможными благодаря сублимационному методу выращивания в вакууме, признанному в мире как "метод ЛЭТИ" и являющемуся доминирующим и в настоящее время. Получаемые этим методом кристаллы SiC имеют политипы, в основном, гексагональной структуры.

Однако среди политипов SiC кубический политип (3C-SiC) привлекателен высокими значениями подвижности электронов ($1000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и дрейфовой скорости насыщения ($2.5 \times 10^7 \text{ см/с}$). Объемные кристаллы 3C-SiC , получаемые вышеуказанным методом, и эпитаксиальные пленки, получаемые сублимационным сэндвич-методом, имеют сравнительно небольшие площади.

Выращивание пленок 3C-SiC достаточно больших площадей, пригодных для серийной технологии производства полупроводниковых приборов на их основе, было достигнуто с помощью гетероэпитаксиальной технологии. Основным материалом подложки является кремний из-за сходства типа кристаллической структуры, технологичности и доступности. Преимущественными методами получения 3C-SiC на кремнии являются метод молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЕ-метод) [1, 2] и метод газофазного осаждения (CVD-метод) [3, 4] с использованием кремний- и углеродсодержащих газов в потоке газа-носителя водорода. Однако МБЕ-метод является дорогостоящим. Многие исследователи отдают предпочтение CVD-методу, так как он не требует дорогостоящего оборудования, прост и доступен. Но для осуществления данного процесса нужны кремнийсодержащие (SiH_4 , SiH_4Cl_2 , и т.д.) и углеродсодержащие (CH_4 , C_2H_2 , и т.д.) газообразные соединения высокой степени чистоты. В настоящее время практически нет отработанных методов получения пленок 3C-SiC на кремнии с использованием твердофазных источников.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Целью работы является исследование и разработка гетероэпитаксиального выращивания пленок 3C-SiC на кремниевых подложках химическим газотранспортным методом с использованием твердофазного кремния и углерода и применение их для создания термопреобразователей.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. В настоящей работе разработан и исследован химический газотранспортный метод из твердофазных источников кремния и углерода и использован для получения структур 3C-SiC/Si .

С помощью методов рентгеноструктурного анализа, дифракции быстрых электронов на отражение, электронной микроскопии и отражательной ИК-спектроскопии установлено, что варьированием управляющих параметров: скорости потока водорода, температуры в зоне подложки и температуры в зоне

исходных реагентов можно получить поликристаллические, текстурированные или монокристаллические пленки 3C-SiC на кремниевых подложках.

Вышеуказанными методами также установлено, что создание буферного слоя между подложкой и гетероэпитаксиальной пленкой приводит к улучшению структурных свойств последней.

Созданы изотипные p-SiC/p-Si, n-SiC/n-Si, анизотипные p-SiC/n-Si, n-SiC/p-Si гетеропереходные структуры, а также гомопереходная структура n-p-SiC/p-Si и предложены предполагаемые механизмы протекания тока через эти структуры.

Создан чувствительный элемент для датчиков температуры на основе структуры n-p-SiC/p-Si, позволяющий измерять температуры в диапазоне 25-250°C с чувствительностью 2.2 мВ/°C при питании током 1 мА.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

1. В рамках химического газотранспортного метода в открытой системе использование твердофазных источников Si и C позволяет получать гетероэпитаксиальные структуры 3C-SiC/Si.

2. Создание буферного слоя между подложкой и гетероэпитаксиальной пленкой приводит к улучшению структурных свойств последней.

3. Указанный метод позволяет получать гетероэпитаксиальные пленки 3C-SiC различных типов проводимости, используя легирующие элементы из твердой и газообразной фазы.

4. На основе структуры n-p-SiC/p-Si, полученной указанным методом, можно создать чувствительный элемент датчика температуры, позволяющий измерять температуры в диапазоне 25-250°C с чувствительностью 2.2 мВ/°C при питании током 1 мА.

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ. Результаты работы могут быть использованы для выращивания и исследования пленок 3C-SiC на кремнии и изготовления на их основе различного рода полупроводниковых приборов, работающих на гомо- и гетеропереходах.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты диссертационной работы были доложены на Всесоюзной научно-технической конференции «Микроэлектронные датчики в машиностроении» (Ульяновск, 1990); научно-технической конференции «Микроэлектроника в машиностроении» (Ульяновск, 1992); IV Всероссийском совещании «Физика и технология широкозонных полупроводников» (Махачкала, 1993); II Международной теплофизической школе «Повышение эффективности теплофизических исследований технологических процессов промышленного производства» (Тамбов, 1995); Международном научном семинаре «Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе» (Новгород, 1995); VI Международном симпозиуме «ISMCR-96» (Бельгия, 1996); Международном семинаре «Полупроводниковый карбид кремния и родственные материалы» (Новгород, 1997).

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 4 статей и 6 тезисов докладов на научно-технических конференциях и семинарах.

СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы из 85 наименований, содержит 57 рисунков, 9 таблиц. Общий объем диссертации составляет 153 стр.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ВВЕДЕНИИ обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, и кратко изложены основные идеи, развитые в диссертации.

ГЛАВА 1 посвящена анализу диаграмм энергетических зон вблизи границы раздела для изотипных и анизотипных гетеропереходных структур 3C-SiC/Si и для гомопереходных структур n-p-SiC/Si. Эти диаграммы играют важную роль в понимании механизма протекания тока через эти переходы. Исходя из профилей энергетических зон можно оценить величину потенциального барьера для носителей заряда. Величина этого барьера является одним из главных параметров при конструировании полупроводниковых приборов.

В отличие от модели Шокли для гомопереходов ни одна из моделей гетеропереходов, предложенных различными авторами, не способна объяснить все физические явления в них. Это связано с тем, что в гетеропереходах свойства границы раздела сильно изменяются от материала к материалу и в значительной степени зависят от метода изготовления.

В гетеропереходе 3C-SiC/Si, в котором, в связи с тем, что параметры решеток SiC и Si отличаются более чем на 20 %, на границе раздела существует переходный слой, имеющий искаженную решетку и большую скорость поверхностной рекомбинации. Электроны и дырки могут преодолевать границу раздела посредством эмиссии через соответствующие барьеры. Возможно, эмиссионно-рекомбинационная модель более пригодна для описания свойств данного гетероперехода, чем другие модели. Однако многочисленные приграничные дефекты могут привести к расхождениям с этой моделью. В таблице 1 приведены данные для построения диаграмм энергетических зон 3C-SiC/Si. Расчеты величин изгиба зон (qV_D) и ширины ОПЗ ($X=X_n+X_p$) проведены при концентрациях легирующей примеси (N), полученных в настоящей работе.

Из таблицы 1 видно, что при таких концентрациях легирующей примеси при нулевом смещении и небольших напряжениях, приложенных к гетеропереходам, высота барьера для носителей заряда со стороны Si-подложки больше, чем со стороны SiC-пленки. Для анизотипного гетероперехода n-SiC/p-Si высота барьера для электронов намного меньше, чем для дырок. Поэтому можно ограничиться рассмотрением только электронного тока. Если предположить, что электроны не испытывают рассеяния в области X_n , то величина барьера для электронов из SiC в Si при нулевом смещении $qV_D - \Delta E_c$, а для электронов, движущихся в противоположном направлении, нет барьеров. В состоянии

равновесия два противоположно направленных потока электронов должны уравниваться:

$$I_{Si \rightarrow SiC} = A \exp [-(qV_D - \Delta E_c)/kT]. \quad (1)$$

Таблица 1

Данные для построения диаграмм энергетических зон 3C-SiC/Si.

Тип структуры Наименование величины	n-SiC/n-Si	p-SiC/p-Si	n-SiC/p-Si	p-SiC/n-Si	n-SiC/p-SiC
Ширина запрещенной зоны E_g , эВ (300K)	2.2 / 1.1	2.2 / 1.1	2.2 / 1.1	2.2 / 1.1	2.2 / 2.2
Электронное сродство χ , эВ	4.0 / 4.05	4.0 / 4.05	4.0 / 4.05	4.0 / 4.05	4.0 / 4.0
Концентрация легирующей примеси N, см ⁻³	$3 \times 10^{18} /$ 1×10^{15}	$5 \times 10^{17} /$ 3×10^{15}	$3 \times 10^{18} /$ 3×10^{15}	$5 \times 10^{17} /$ 1×10^{15}	$3 \times 10^{18} /$ 5×10^{17}
Работа выхода ϕ , эВ	4.2 / 4.25	6.1 / 4.8	4.2 / 4.8	6.1 / 4.25	4.2 / 6.1
Отн. диэлектрическая проницаемость ϵ	9.72 / 11.9	9.72 / 11.9	9.72 / 11.9	9.72 / 11.9	11.9 / 11.9
Постоянная решетки, нм	0.4358 / 0.5430	0.4358 / 0.5430	0.4358 / 0.5430	0.4358 / 0.5430	0.4358 / 0.4358
Величина изгиба зон qV_D при нул. смещ., эВ	$2.04 \times 10^{-5} /$ 4.99×10^{-2}	$9.48 \times 10^{-3} /$ 1.29	$7.34 \times 10^{-4} /$ 5.99×10^{-1}	$4.5 \times 10^{-3} /$ 1.84	0.27 / 1.63
Ширина ОПЗ X, мкм	$1.00 \times 10^{-4} /$ 2.25×10^{-1}	$4.50 \times 10^{-3} /$ 7.53×10^{-1}	$5.00 \times 10^{-4} /$ 5.13×10^{-1}	$3.10 \times 10^{-3} /$ 1.56	$9.90 \times 10^{-3} /$ 5.90×10^{-2}
Энергетический разрыв в зоне проводимости ΔE_c , эВ	0.05	0.05	0.05	0.05	-
Энергетический разрыв в валентной зоне ΔE_v , эВ	1.05	1.05	1.05	1.05	-

При прямом смещении величина энергетического барьера составляет $q(V_D - V) - \Delta E_c$. Результирующий ток электронов из SiC в Si выражается формулой:

$$\begin{aligned} I &= A \exp [-(qV_D - qV - \Delta E_c)/kT] - A \exp [-(qV_D - \Delta E_c)/kT] = \\ &= A \exp [-(qV_D - \Delta E_c)/kT] \times [\exp (qV/kT) - 1]. \end{aligned} \quad (2)$$

Для структуры n-SiC/p-Si выполняется условие $qV_D \gg \Delta E_c$ (табл.1), поэтому выражение (2) можно переписать в виде:

$$I = A \exp (-qV_D/kT) \times [\exp (qV/kT) - 1], \quad (3)$$

что совпадает с результатом эмиссионно-рекомбинационной модели [1].

Для гетероперехода p-SiC/n-Si высота потенциального барьера для электронов намного больше, чем для дырок. Поэтому при небольших прямых смещениях ток определяется движением дырок. Проведя аналогичные рассуждения, как для предыдущего гетероперехода, выражение для тока через структуру можно представить в следующем виде:

$$I = A \exp[-(qV_D - \Delta E_v)/kT] \times [\exp(qV/kT) - 1]. \quad (4)$$

В отличие от анизотипных гетеропереходов, в изотипных гетеропереходах вклад неосновных носителей в электрический ток пренебрежимо мал. В изотипном n-p- гетеропереходе энергетический барьер в зоне проводимости определяется разностью величин электронного сродства двух полупроводников и уровнями легирования, поскольку они определяют положение краев зон по отношению к общему для обоих полупроводников (при нулевом смещении) уровню Ферми. И этот барьер препятствует движению электронов из одной области в другую. Аналогично, в p-p- гетеропереходах в валентной зоне может существовать барьер, препятствующий движению дырок. Таким образом, оба эти гетероперехода могут действовать как выпрямители.

Для того, чтобы объяснить механизмы прохождения тока через изотипные гетеропереходы, сделаем предположение, что дислокации несоответствия и всякого рода дефекты на границе раздела расположены в тонком слое между двумя обедненными областями и действуют как центры с большим сечением захвата. Вольтамперные характеристики таких гетеропереходов подобны вольтамперным характеристикам системы из двух Шоттки-диодов [5], соединенных последовательно навстречу друг другу. Поскольку соотношение между током и напряжением для отдельного Шоттки-диода имеет вид

$$I = I_s [\exp(qV/kT) - 1], \quad (5)$$

где $I_s = AT^2 \exp(-\phi/kT)$ - обратный ток насыщения; ϕ - высота барьера, то вольтамперные характеристики для диодов 1 и 2 можно записать в виде:

$$I_1 = -I_{s1} [\exp(-qV_1/kT) - 1], \quad (6)$$

$$I_2 = I_{s2} [\exp(qV_2/kT) - 1]. \quad (7)$$

Приравнявая токи I_1 и I_2 через два диода току через переход I и полагая полное падение напряжения на переходе V равным $V_1 + V_2$, получим соотношение между I и V для всего перехода (в пренебрежении последовательным сопротивлением):

$$I = [2I_{s1}I_{s2} \operatorname{sh}(qV/2kT)] / [I_{s2} \exp(qV/2kT) + I_{s1} \exp(-qV/2kT)]. \quad (8)$$

Теоретически проанализированы также механизмы протекания тока через гомопереходную структуру n - p -SiC, полученную на кремниевых подложках. Показано, что прямой и обратный токи через $3C$ -SiC p - n - переходы в целом описываются классическими генерационно-рекомбинационными механизмами.

Кроме этого проведен анализ электрофизических свойств $3C$ -SiC и гетерозепитаксиальных структур на основе $3C$ -SiC/Si, полученных с помощью CVD-метода. Представленные нами выше результаты показывают, что на основе $3C$ -SiC/Si можно получить барьерные структуры с различными V_D , что дает возможность использовать их в качестве чувствительных элементов различных датчиков физических величин.

ГЛАВА 2 охватывает вопросы, связанные с исследованием технологического процесса выращивания $3C$ -SiC на кремнии.

В разделе 2.1 рассмотрены способы получения и особенности технологии роста гетерозепитаксиальных структур $3C$ -SiC/Si. Сделан критический анализ известных методов выращивания $3C$ -SiC на кремниевых подложках.

Достаточно подробно описан технологический маршрут самого процесса получения гетерозепитаксиальных структур $3C$ -SiC/Si CVD-методом.

В разделе 2.2 подробно описывается предлагаемая технология получения $3C$ -SiC на кремниевых подложках химическим газотранспортным методом в открытой системе с использованием твердофазного кремния и углерода. Число управляющих технологических параметров в этом процессе снижается до трех: температура в зоне исходных реагентов $T_{\text{и}}$, температура подложек $T_{\text{п}}$ и скорость потока водорода V_{H} . Это позволяет сделать процесс осаждения пленок SiC более управляемым по сравнению с CVD-методом.

Для получения гетерозепитаксиальных пленок $3C$ -SiC на кремниевых подложках использовался вертикальный водоохлаждаемый диаметром 60 мм реактор с ВЧ-нагревом. Реактор содержит пьедестал, изготовленный из особочи-стого углерода, покрытый карбидом кремния. Пьедестал имеет две температурные зоны: зону исходных реагентов и зону химического разложения гидридов кремния и углерода с последующим их осаждением на подложку. Температурный градиент между двумя зонами обеспечивался тепловыми экранами. Нагрев пьедестала осуществлялся ВЧ-полем, создаваемым генератором типа ВЧГ4-25/0.44.

Процесс получения гетерозепитаксиальных пленок $3C$ -SiC на кремниевых подложках состоял из трех этапов: подготовка кремниевых подложек, создание буферного слоя и выращивание гетерозепитаксиальной пленки. Подготовка подложек заключалась в проводимой последовательно жидкостной (обезжиривание и травление в CP-4A) и сухой (травление в смеси газов H и CCl_4) обработке. Поверхность кремниевых подложек после процесса газового травления была зеркальной.

Необходимость создания буферного слоя между подложкой и пленкой обусловлена следующими причинами. Параметры кристаллических решеток Si

($a_0=0.5430$ нм) и SiC ($a_0=0.4358$ нм) имеют значительное несоответствие (около 20 %). Оно значительно больше, чем, например, для гетероструктур GaP/Si (0.4 %) и GaAs/Si (4 %). Это обстоятельство должно приводить к образованию большого количества дислокаций. Следовательно, величина упругих напряжений на границе раздела эпитаксиальная пленка - подложка столь велика, что при любом методе выращивания нарушается кристалличность пленки 3C-SiC с ростом толщины.

Для устранения данного эффекта на поверхности исходной кремниевой подложки создавался тонкий буферный слой, который затем подвергался термоудару, т. е. резкому охлаждению до комнатной температуры. Подобный технологический прием применяется и в CVD- методе. Толщина буферного слоя зависела от времени роста буферного слоя ($t_{б/с}$) и от скорости потока водорода V_H и составила около 0.02-0.03 мкм и 0.035-0.04 мкм для $t_{б/с}=2$ мин и $t_{б/с}=4$ мин соответственно при $V_H=0.5$ л/мин. В процессе формирования буферного слоя температура в зоне исходных кремниевых подложек поддерживалась в пределах 1300-1350°C.

Рост гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC осуществлялся на этом буферном слое при следующих условиях: температура в зоне исходных кремниевых подложек поддерживалась в пределах 1360-1380°C; скорость потока водорода варьировалась в пределах 0.5-1.0 л/мин. При этом скорость роста 3C-SiC пленок составляла около 0.8-1.5 мкм/час.

Термодинамический анализ фазовых равновесий выращивания 3C-SiC в системе Si-C-H [6] и термодинамическое моделирование условий химического транспорта позволили прогнозировать поведение системы. Варьированием управляющих технологических параметров процесса были получены поликристаллические, текстурированные и монокристаллические пленки 3C-SiC.

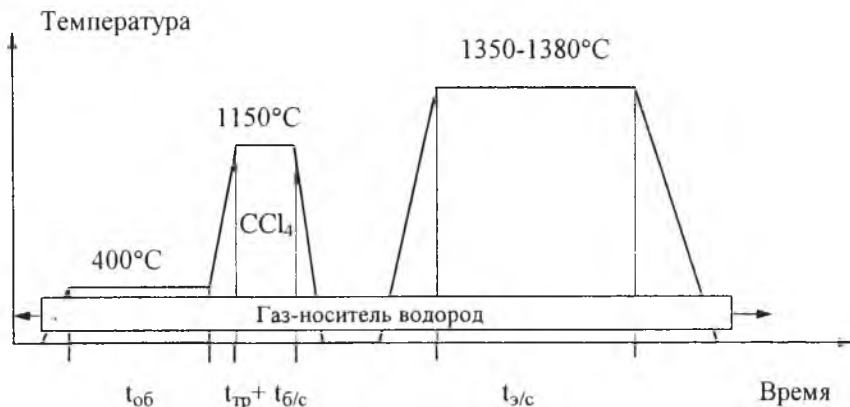
Гетероэпитаксиальные слои 3C-SiC на Si- подложках были выращены с использованием следующих технологических приемов:

1) сформированный буферный слой подвергался термоудару (резкому охлаждению до комнатной температуры) и выращивался гетероэпитаксиальный слой на нем;

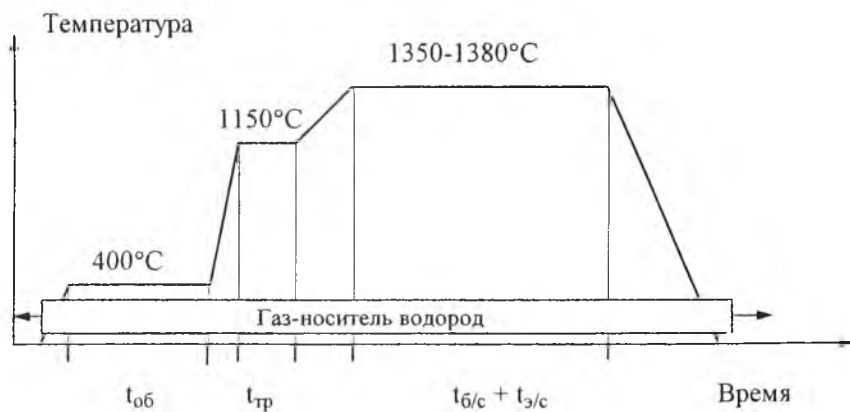
2) исходная Si- подложка подвергалась термоудару (резкому нагреву до температуры 1350-1380°C) и выращивался гетероэпитаксиальный слой на ней.

Температурные программы выращивания монокристаллических слоев 3C-SiC с использованием этих технологических подходов представлены на рис. 1 а) и б) соответственно.

Толщина выращенных гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC ($h_{э/с}$) зависела от времени роста ($t_{э/с}$) и скорости потока водорода (V_H) (рис. 2). С увеличением $t_{э/с}$ и V_H увеличивается $h_{э/с}$. В то же время увеличение V_H привело к интенсивному росту пленки, то есть увеличению скорости роста гетероэпитаксиальной пленки (V_p) (рис. 3).



а)



б)

Рис.1 Температурные программы выращивания гетерозпитаксиальных слоев 3C-SiC на Si-подложках: $t_{об}$, $t_{тр}$, $t_{б/с}$ и $t_{э/с}$ - времена обезгаживания, травления, процессов роста буферного и эпитаксиального слоев соответственно.

Выращенные гетерозпитаксиальные пленки имели зеркальную поверхность. Их толщина, измеренная методом шарового шлифа, для некоторых образцов достигала 5-10 мкм, что достаточно для создания полупроводниковых приборов на основе p-n-перехода.

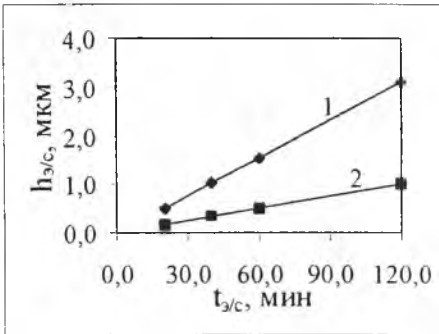


Рис.2 Зависимость толщины гетероэпитаксиального слоя 3C-SiC ($h_{3/c}$) от времени роста ($t_{3/c}$) при разных скоростях потока водорода (V_H): 1- $V_H=60$ л/час; 2- $V_H=18$ л/час.

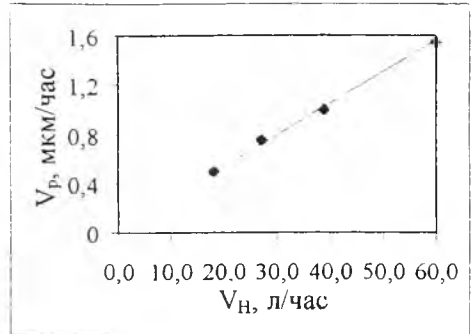


Рис.3 Зависимость скорости роста гетероэпитаксиального слоя 3C-SiC (V_p) от скорости потока водорода (V_H). $T_n=1360^\circ\text{C}$.

В разделе 2.3 коротко описан процесс легирования гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC на Si- подложках в процессе роста. Гетероэпитаксиальные пленки имели проводимость как p-типа (легированные галлием, бором и алюминием), так и n-типа (легированные азотом и фосфором).

В ГЛАВЕ 3 приводятся результаты исследований кристаллической структуры, а также количественного состава гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC/Si. Были использованы методы рентгеновской дифрактометрии, дифракции быстрых электронов на отражение, растровой электронной микроскопии, электронной Оже-спектроскопии, отражательной ИК-спектроскопии.

Раздел 3.1 посвящен рентгеноструктурному анализу гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC/Si. Исследование проводилось на рентгеновской дифрактометре «ДРОН-2» с использованием медной рентгеновской трубки ($\text{CuK}\alpha$).

Установлено, что для серии гетероэпитаксиальных пленок, выращенных на (100)Si- подложках при $T_n = 1200-1250^\circ\text{C}$ на дифрактограммах имеются дифракционные линии от плоскостей $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$ кубического карбида кремния, а также от кремниевой подложки (рефлекс (400) от плоскости $\{100\}$). Это обстоятельство указывает на то, что полученные гетероэпитаксиальные пленки имеют поликристаллическую структуру. Увеличение T_n до 1300°C привело к тому, что на дифрактограммах остаются дифракционные линии от пленки: наиболее ярко выраженный рефлекс (200) от плоскости $\{100\}$ и очень слабый рефлекс (111) от плоскости $\{111\}$. Здесь структура пленки становится более упорядоченной с преобладающей ориентацией (100). Дальнейший рост T_n привел к исчезновению всех дифракционных линий кроме (200)3C-SiC ($2\theta=41,40^\circ$, $2\theta_{\text{табл}}=41,24^\circ$) и (400)Si ($2\theta=69,30^\circ$, $2\theta_{\text{табл}}=69,20^\circ$), а при $T_n \sim 1380^\circ\text{C}$ рефлекс (200)3C-SiC разделился на $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ -составляющие, что показывает на

хорошую кристалличность структуры пленки. Для последних образцов измеренная полуширина кривой качания составила 0.4-0.45°

Анализ рентгеновских дифрактограмм, полученных от пленок 3C-SiC на подложках (111)Si показал подобные результаты, то есть наблюдалось аналогичное влияние T_n на кристалличность структуры пленки. Для пленок 3C-SiC, выращенных на подложках (111)Si при $T_n=1360-1380^\circ\text{C}$ выявлены линия 3C-SiC ($2\theta=35,75^\circ$, $2\theta_{\text{табл}}=35,40^\circ$), а также отражения от кремниевых подложек ($2\theta=28.54^\circ$, $2\theta_{\text{табл}}=28.30^\circ$). В данном случае рефлекс 3C-SiC также разделился на $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ - составляющие, указывая на хорошую кристалличность структуры гетероэпитаксиальных пленок. Измеренная полуширина кривой качания рефлекса (111) для данных образцов составляла 0.4-0.5°. Вышеуказанные значения полуширин кривой качания рефлексов (200) и (111) 3C-SiC хорошо согласуются с данными работы [3] для наиболее совершенных монокристаллических гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC, выращенных на кремнии CVD- методом.

В разделе 3.2 приведены результаты электронографических исследований на электронно-оптической установке “ЭМП-102” в режиме дифракции электронов “на отражение” Электронографические исследования подтвердили результаты рентгеноструктурного анализа. Действительно, для гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC, выращенных на Si-подложках при $T_n=1200-1250^\circ\text{C}$, на электронограммах имеются сплошные полукольца, указывающие на поликристалличность структуры гетероэпитаксиальных пленок. С увеличением T_n до 1300°C получены текстурированные структуры. С дальнейшим ростом T_n в диапазоне $1350-1380^\circ\text{C}$ структура пленки меняется с текстуры с включением монокристаллических участков до монокристаллической.

В разделе 3.3 представлены морфологические исследования поверхности гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC/Si, выполненные на растровом электронном микроскопе “РЭМ-100У” Эти исследования подтверждают результаты вышеприведенных структурных исследований.

Раздел 3.4 содержит результаты анализа объемного распределения элементов Si и C в буферных слоях и количественного анализа состава гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC/Si. Результаты были получены с помощью метода электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) на Оже-спектрометре 09ИОС-10-005. Проведен послойный количественный анализ буферных слоев р-типа проводимости, легированных Ga и сформированных на различных подложках. Исследованные образцы представляли собой буферные слои, сформированные на подложках (100)Si р-типа при $T_n=1300^\circ\text{C}$ в течение $t_{6/c}=2$ мин (A1) и $T_n=1350^\circ\text{C}$ в течение $t_{6/c}=4$ мин (B1) соответственно, и на подложках (111)Si п-типа при $T_n=1350^\circ\text{C}$ в течение 2 мин (A2) и $T_n=1350^\circ\text{C}$ в течение 4 мин (B2) соответственно. Толщина буферных слоев составляла 0.02-0.03 мкм для образцов A1-A2 и 0.035-0.04 мкм для образцов B1-B2.

Исходя из данных Оже-спектров были построены концентрационные профили: зависимость концентрации атомов Si, C и O в весовых процентах ($N_{\text{вес}}$) от времени травления ($t_{\text{тп}}$). Кислород в этих образцах присутствует толь-

ко в тонком приповерхностном слое в виде окисла и адсорбированных СО соединений. Как оказалось, температура и ориентация подложки играют существенную роль при формировании буферных слоев карбида кремния. Действительно, состав образца *A1* на всей толщине остается практически неизменным: $N_{\text{Si}} \approx 85\%$, $N_{\text{C}} \approx 15\%$, а концентрации атомов углерода и кремния в образце *A2* изменяются плавно от этих же значений до состава монокристаллической подложки кремния. При увеличении времени $t_{\text{д/с}}$ до 4 мин (образцы *B1* и *B2*) наблюдается более плавное изменение состава буферных слоев. Концентрационные профили буферных слоев, аналогичные полученным нами для образцов *B1*, *A2* и *B2*, были зафиксированы ранее в работе [7] для буферных слоев, полученных CVD-методом.

Наблюдаемые отличия концентрационных профилей могут быть связаны с тем, что коэффициенты диффузии атомов углерода в кремнии для образца *A1* значительно меньше, чем для *A2*. Это, в свою очередь, может определяться различием как в ориентации подложек, так и их температур (на 50°C) при формировании буферных слоев. Влияние ориентации подложек на коэффициенты диффузии атомов углерода в кремнии наблюдается и для образцов *B1* и *B2*, но это влияние меньше, чем температурное.

При помощи ЭОС также проводился количественный анализ состава эпитаксиальных пленок 3C-SiC, выращенных на Si- подложках с использованием буферных слоев и без них.

Тот факт, что в составе эпитаксиальных пленок 3C-SiC в небольших концентрациях присутствует кислород, совпадает с литературными данными [8]. Для гетероэпитаксиальных пленок, выращенных без буферного слоя были зафиксированы следующие данные. Для гетероэпитаксиальных пленок, полученных при $T_{\text{п}} \leq 1300^\circ\text{C}$ и низких $V_{\text{Н}} \leq 18$ л/час, в приповерхностном составе ($10\text{-}20 \text{ \AA}$) пленки существует избыток углерода и образцы имеют темную окраску. После удаления этого слоя в составе пленки (объемный состав) концентрация атомов Si увеличивается, а концентрация атомов C, напротив, уменьшается. С увеличением $T_{\text{п}}$ до 1350°C и $V_{\text{Н}}$ до 30 л/час в составе пленки концентрация атомов Si уменьшается, а концентрация атомов C увеличивается. Для гетероэпитаксиальных пленок, выращенных с буферным слоем, были зафиксированы следующие данные. Пленки с 2 и 4 минутным буферным слоем имели почти одинаковый состав C и Si. Здесь также как и в случае без буферного слоя увеличение $T_{\text{п}}$ и $V_{\text{Н}}$ приводят к улучшению стехиометрии пленки. При $T_{\text{п}} \sim 1380^\circ\text{C}$ и $V_{\text{Н}} > 30$ л/час в составе образцов уменьшается концентрация кислорода и концентрация кремния приближается к стехиометрической.

Таким образом, представленные результаты исследования состава гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC с помощью ЭОС показывают, что объемный состав получаемых гетероэпитаксиальных пленок 3C-SiC близок к стехиометрическому: в зависимости от условий формирования весовая концентрация атомов кремния изменялась в пределах 63-72%, углерода 27-33% и кислорода 2-4%. Увеличение температуры подложки в процессе выращивания эпитаксиальной

пленки 3C-SiC приводит к улучшению стехиометрического состава одновременно с уменьшением количества кислорода.

В разделе 3.5 приводятся результаты исследования гетероэпитаксиальных структур 3C-SiC/Si методом отражательной ИК-спектроскопии. Были исследованы структуры 3C-SiC/Si, отличающиеся технологическими условиями получения и характеристиками подложек. ИК-спектры регистрировались при угле падения лучей 20° в диапазоне длин волн от 2.5 до 50 мкм ($4000-200 \text{ см}^{-1}$). Наибольшее внимание было уделено области остаточных лучей ($1000-600 \text{ см}^{-1}$), в которой наиболее ярко проявляются пики отражения.

Различия в ИК-спектрах отражения разных образцов, которые проявляются наиболее заметно в относительном смещении общего уровня коэффициента отражения и ходе спектральной кривой для низкочастотной области спектра, связаны, вероятнее всего, с влиянием на характеристики образцов уровня легирования. Это заключение подтверждается тем, что не удастся получить модельный спектр, близкий к экспериментальному, если не учитывать вклад от плазмонных колебаний.

В зависимости от концентрации свободных носителей заряда изменяется значение плазмонной частоты, которое, кроме того, зависит также от эффективной массы. Найденные значения плазмонной частоты позволяют оценить концентрацию свободных носителей ($10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$), что находится в согласии с технологическими условиями.

ГЛАВА 4 посвящена исследованию электрофизических характеристик гетероструктур 3C-SiC/Si и структур n-p-SiC/Si, а также термометрических характеристик структур n-p-SiC/p-Si.

В разделе 4.1 приводятся результаты исследования электрофизических свойств гетероструктур 3C-SiC/Si. Описывается технологическая цепочка: подготовка образцов; плазмохимическое травление структур n-p-SiC/p-Si (для вскрытия p-n-перехода в пленке), изготовление омических контактов; методика проведения электрических измерений и результаты ВАХ для анизотипных и изотипных гетероструктур 3C-SiC/Si. Вид прямой ветви ВАХ анизотипных гетеропереходов хорошо описывается эмиссионно - рекомбинационной моделью с коэффициентом неидеальности $\beta=2.7$ для n-SiC/p-Si и $\beta=2.3$ для p-SiC/n-Si. Эти структуры имели коэффициенты выпрямления 400 при $V=2 \text{ В}$ и 400 при $V=1 \text{ В}$ соответственно.

Исследованы ВАХ для изотипных (n-SiC/n-Si, p-SiC/p-Si) гетеропереходов. Выявлено, что токи $I_{\text{пр}}$ и $I_{\text{обр}}$ для обеих гетероструктур выходят на насыщение. ВАХ для этих гетероструктур подобны ВАХ системы из двух Шоттки-диодов, соединенных последовательно навстречу друг другу.

В разделе 4.2 представлены результаты экспериментальных исследований ВАХ гомопереходной структуры n-p-SiC, полученной вскрытием p-n-перехода в пленке. Коэффициент неидеальности, определенный по прямой ветви ВАХ, оказался больше двух ($\beta=2.1$), что подтверждает рекомбинационный механизм прямого тока. Для таких структур, выращенных с помощью CVD-метода, зна-

чение β меняется в пределах 2.5-4 [3]. Коэффициент выпрямления при $V=1$ В составлял $\sim 4 \times 10^3$. При повышении значения прямого напряжения $V_{пр}$ потенциальный барьер р-п- перехода настолько снижается, что практически перестает влиять на прямой ток диода. В этой области значение прямого тока диода в основном определяется сопротивлением р- области. Следовательно, ток диода линейно зависит от напряжения. Для данной структуры прямая ветвь близка к линейной при $V_{пр} > 1.7$ В.

На кривой обратной ветви диода отсутствует насыщение обратного тока $I_{обр}$, характерное для идеального р-п- перехода. Возрастание $I_{обр}$ при увеличении $V_{обр}$ обусловлено эффектами генерации и лавинного размножения носителей заряда в объеме р-п- перехода, а также влиянием токов поверхностных утечек. Предпробойное состояние для данного р-п- перехода начинается при $V_{обр} \sim 11-13$ В. С дальнейшим ростом $V_{обр}$ происходит "мягкий" пробой структуры р-п- перехода, что характеризует наличие локальных участков с повышенным тепловым сопротивлением и неравномерным пробоем. При $V_{обр}=15$ В обратный ток через р-п- переход составлял $I_{обр}=170$ мкА.

Раздел 4.3 посвящен результатам экспериментальных исследований термометрических характеристик гомопереходной структуры п-р-SiC.

Термометрические характеристики данной структуры были сняты в диффузионной печи в диапазоне температур $T=25-270^\circ\text{C}$. Зависимость падения напряжения прямосмещенного р-п- перехода от температуры исследовалась при разных значениях тока: $I=1, 2, 5$ и 10 мА. Эта зависимость для двух структур п-р-SiC/p-Si из одной пластины изображена на рисунке 4. Видно, что при значениях тока $I=1$ мА и $I=2$ мА температурная характеристика имеет линейную зависимость практически во всем диапазоне температур (линии 1 и 2). При увеличении тока на характеристиках участок с линейной зависимости сужается (линии 3 и 4). Это, по-видимому, связано с дополнительным разогревом диодной структуры за счет увеличения тока.

Вычисленный во всем диапазоне температур температурный коэффициент напряжения (ТКН) двух диодных структур при токе 1 мА составила 2.18 и 2.21 мВ/ $^\circ\text{C}$. С увеличением тока питания ТКН диодных структур падает за счет дополнительного разогрева диодной структуры: 2.02 и 2.06 мВ/ $^\circ\text{C}$ при $I=2$ мА; 1.69 и 1.73 при $I=5$ мА; 1.16 и 1.21 при $I=10$ мА (рис.5).

ТКН диодных структур зависит и от температуры. В диапазоне температур $25-250^\circ\text{C}$ ТКН исследуемых диодных структур лежит в пределах $1.9-2.3$ мВ/ $^\circ\text{C}$ при $I_{пит}=1$ мА и $1.8-2.4$ мВ/ $^\circ\text{C}$ при $I_{пит}=2$ мА.

Заметим, что в диапазоне температур от -40°C до $+100^\circ\text{C}$ ТКН диодных термодатчиков лежит в пределах $1.8-2.0$ мВ/ $^\circ\text{C}$ для германиевых и $2.2-2.4$ мВ/ $^\circ\text{C}$ для кремниевых структур. Расширение температурного диапазона для п-SiC/p-SiC структур объясняется более высоким значением ширины запрещенной зоны 3C-SiC по сравнению с Si и Ge.

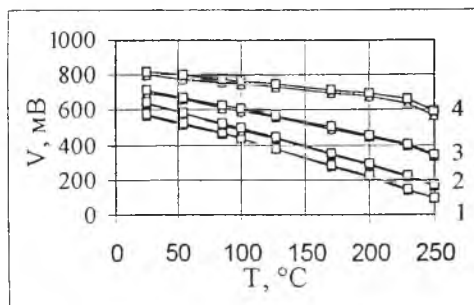


Рис.4. Зависимость падения напряжения прямосмещенного p-n-SiC-перехода от температуры при разных значениях тока: 1- 1мА; 2- 2мА; 3- 5мА и 4- 10мА.

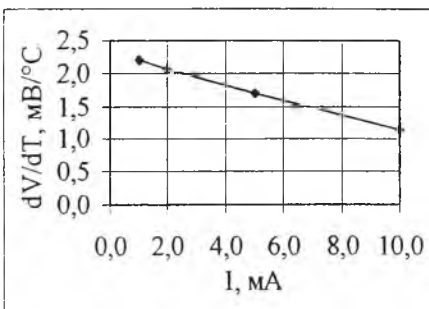


Рис.5. Зависимость ТКН диодной структуры на основе p-n-SiC от тока питания.

Таким образом, структура n-SiC/p-SiC является перспективной для использования в качестве термопреобразователя. Она позволяет расширить диапазон измеряемых температур по сравнению с кремниевыми диодными термопреобразователями и обладает хорошей чувствительностью.

В ЗАКЛЮЧЕНИИ сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. Разработан и исследован метод получения гетерозепитаксиальных структур 3C-SiC/Si с использованием твердофазных источников кремния и углерода.
2. С помощью методов рентгеноструктурного анализа, дифракции быстрых электронов на отражение, электронной микроскопии и отражательной ИК-спектроскопии установлено, что варьированием управляющих технологических параметров: скорости потока водорода, температуры в зоне подложек и температуры в зоне исходных реагентов можно получить поликристаллические, текстурированные или монокристаллические пленки 3C-SiC на кремниевых подложках.
3. Показано, что создание буферного слоя между подложкой и гетерозепитаксиальной пленкой приводит к улучшению структурных свойств последней.
4. С помощью метода Оже-спектроскопии выполнен послойный анализ объемного распределения Si и C в буферном слое и количественного состава гетерозепитаксиальной пленки.
5. Разработанный метод позволяет также получать гетерозепитаксиальные пленки 3C-SiC различных типов проводимости, используя легирующие элементы из твердой и газообразной фазы.
6. Вышеуказанным методом созданы изотипные p-SiC/p-Si, n-SiC/n-Si, анизотипные p-SiC/n-Si, n-SiC/p-Si гетеропереходные структуры, а также гомопереходная структура n-p-SiC/p-Si.

7. Исходя из теоретического анализа диаграмм энергетических зон и из результатов электрофизических измерений предложены механизмы протекания тока через эти структуры.

8. Изготовлен чувствительный элемент датчика температуры на основе структуры n - p -SiC/ p -Si, позволяющий измерять температуры в диапазоне 25-250°C с чувствительностью 2.2 мВ/°C при питании током 1 мА.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshinobu T., Nakayama M., Shiomi H., Fuyuki T., Matsunami H. Atomic level control in gas source MBE growth of cubic SiC // J. Cryst. Growth. - 1990. - V.99. P. 520 - 524.

2. Yoshinobu T., Fuyuki T., Matsunami H. Interface modification by hydrocarbon gas molecular beams in heteroepitaxy of SiC on Si // Jpn. J. Appl. Phys. - 1991, № 6 B. - P. L1086 - L1088.

3. Nishino S., Suhara H., Ono H., Matsunami H. Epitaxial growth and electrical characteristics of cubic SiC on silicon // J. Appl. Phys., - 1987. - V.61, № 10. - P. 4889 - 4893.

4. Furumura Y., Doki M., Mieno F., Eshita T., Suzuki T., Maeda M. Heteroepitaxial β -SiC on Si // J. Electrochem. Soc. - 1988. V.135, №5. - P. 1255 - 1260.

5. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. - М.: Мир. -1975. -462с.

6. Комов А.Н., Чепурнов В.И. Термодинамическое моделирование газового транспорта в системе кремний-углерод-водород и идентификации фазовых диаграмм состояния этой системы // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по термодинамике и материаловедению полупроводников. - Москва, 1989. - Ч.2. - С. 387.

7. Harris G.L., Jackson K.H., Felton G.J. Low-pressure growth of single-crystal silicon carbide // Materials Letters. - 1986. V.4, № 2. - P. 77-80.

8. Shar J.S., Zhang X.G., Osgood R.M. Laser-assisted photoelectrochemical etching of n -type β -SiC // J. Electrochem. Soc. - 1992. - V.139, №4. - P. 1213-1216.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Комов А.Н., Чепурнов В.И., Садыков Р.Р., Лосевская С.Г., Кочетков В.Ю., Рыбаков О.Е., Атажанов Ш.Р. Полупроводниковый датчик температуры на карбиде кремния // Микроэлектронные датчики в машиностроении. Всесоюз. конф.: тез. докл. -Ульяновск, 1990. - С. 50.

2. Атажанов Ш.Р., Комов А.Н., Чепурнов В.И., Рыбаков О.Е., Садыков Р.Р., Рагозин Ю.Н. Термометр сопротивления на карбиде кремния, технологические и метрологические исследования // Микроэлектроника в машиностроении. Науч. -техн. конф.: тез. докл. - Ульяновск, 1992. - С. 10.

3. Комов А.Н., Чепурнов В.И., Покоева В.А., Атажанов Ш.Р., Лосевская С.Г., Дорофеева Л.Л. Получение и исследование гетероструктур карбида кремния на кремнии с целью разработки высокотемпературных полупроводниковых датчиков // В сб. "Технические средства исследования мирового океана" - Владивосток, 1994. - С. 43 - 46.

4. Атажанов Ш.Р., Чепурнов В.И., Комов А.Н. Полупроводниковый термопреобразователь на основе р- n- перехода с расширенным диапазоном температуры // Повышение эффективности теплофизических исследований технологических процессов промышленного производства и их метрологического обеспечения. Вторая междунар. теплофиз. школа: тез. докл. - Тамбов, 1995. - С. 155.

5. Атажанов Ш.Р., Комов А.Н., Чепурнов В.И., Лосевская С.Г. Гетероэпитаксиальные слои 3C-SiC на кремнии, полученные с использованием твердофазного кремния и углерода // Полупроводниковый карбид кремния и приборы на его основе. Междунар. семинар: тез. докл. - Новгород, 1995. - С. 25 - 26.

6. Komov A.N., Chepurnov V.I., Atazhanov Sh. R., Karchevskaya G.N. The semiconductor sensors for measurements in robotics at high temperature // ISMCR-96, VI Intern. symp.: Abstracts. - Brussels, 1996. - P.15.

7. Атажанов Ш.Р., Костишко Б.М., Миков С.Н. Структура, состав и оптические свойства гетероэпитаксиальных слоев 3C-SiC/Si, полученных методом химических транспортных реакций // Карбид кремния и родственные материалы. Междунар. семинар: тез. докл. - Новгород, 1997. - С. 17 - 18.

8. Атажанов Ш.Р., Костишко Б.М. Исследование структуры и состава пленок 3C-SiC на кремнии, полученных методом химических транспортных реакций с использованием твердофазного кремния и углерода // Уч. Записки Ульяновского гос. ун-та, сер. физ. - 1997. - Вып.1(3). - С. 67 - 71.

9. Миков С.Н., Атажанов Ш.Р., Пузов И.П. Исследование гетероэпитаксиальных структур 3C-SiC/Si методом отражательной ИК- спектроскопии // Уч. Записки Ульяновского гос. ун-та, сер. физ. - 1997. - Вып.1(3). - С. 35 - 39.

10. Атажанов Ш.Р., Костишко Б.М., Комов А.Н., Чепурнов В.И. Структура и состав пленок кубического карбида кремния, полученных методом химических транспортных реакций с использованием твердофазного свободного кремния и углерода // Поверхность. 1997. (принята к опубликованию).