

Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический Институт им. А.Ф. Иоффе Российской
академии наук

Отделение твердотельной электроники
Лаборатория полупроводниковых приборов

Амельчук Дмитрий Геннадьевич

Оптимизация технологии роста графеновых плёнок

Научный доклад

Направление подготовки
03.06.01.

Физика и астрономия

Специальность
1.3.11

Физика полупроводников

Санкт-Петербург
2023

Научный руководитель:

Лебедев Александр Александрович

доктор физико-математических наук, профессор, руководитель
лаборатории физики полупроводниковых приборов ФТИ им А.Ф.Иоффе.

_____ Лебедев А.А.

Рецензенты:

Смирнов Александр Николаевич

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории
неравновесных процессов в полупроводниках
ФТИ им.А.Ф.Иоффе

Зубов Александр Викторович

Кандидат технических наук, заместитель генерального
директора по научно-техническому развитию

ООО “Нитридные кристаллы-Алюминий-Н”

Оглавление

Общая характеристика работы.....	3
Основное содержание работы.....	66
1. Рост графена методом термодеструкции поверхности 4H-SiC.....	Ошибка! Закладка не определена.
1.1 Описание методики проведения исследований технологических режимов получения структуры графена на SiC.....	Ошибка! Закладка не определена.
1.2 Характеризация плёнок графена на подложке SiC.....	Ошибка! Закладка не определена.
2. Метод термического разложения эпитаксиального графена на 3C-SiC и сравнение с другими политипами	Ошибка! Закладка не определена.
2.1 Методы получения структур 3C-SiC... ..	Ошибка! Закладка не определена.
2.1.1 Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD).....	Ошибка! Закладка не определена.
2.1.2 Преобразование 3C-SiC в структуру графена.....	Ошибка! Закладка не определена.
2.1.3 Метод сублимационной эпитаксии... ..	Ошибка! Закладка не определена.
3. Оригинальная технология получения 3C на 6H-SiC.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.1 Описание установки эпитаксиального роста SiC сублимационным методом.....	30
3.2 Метод термотравления поверхности 3C-SiC на SiO ₂	Ошибка! Закладка не определена.
3.3 Метод роста с источником.....	Ошибка! Закладка не определена.
4. Метод прямого сращивания при переносе гетероэпитаксиального 3C-SiC/Si на 6H-SiC	Ошибка! Закладка не определена.49
Список литературы, упомянутой в докладе	50

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Графен это двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода в монослой, находящихся в sp^2 -

гибридизации и соединённых σ - и π -связями в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Первостепенными свойствами графена можно выделить большую механическую жёсткость и рекордно высокую теплопроводность (~ 1 ТПа и $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Высокая подвижность носителей заряда (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов) делает графен перспективным материалом, которому затем можно найти разное применение. Графен можно рассматривать, как будущую основу нанoeлектроники и предположительную замену кремния в интегральных микросхемах.

Названные свойства вызывают интерес с точки зрения возможного применения графена, как основу новых наноматериалов с улучшенными механическими, электрическими и теплофизическими характеристиками. Реализация таких перспектив станет возможна после того, как будут проведены подробные исследования графена, также возможно реализовать производство надёжных и недорогих методов синтеза графена в большом количестве.

Основные цели и задачи

- получение структуры графена высокого структурного совершенства и высокой однородности на подложке 4H-SiC с помощью метода термодеструкции поверхности;
- получение структуры кубического политипа 3C на подложке 6H методами термотравления о роста с источником;
- получение оптимального режима роста графена на 4H-SiC и 3C на 6H;
- характеризация слоёв, полученных после экспериментов;
- оценка степени однородности структурных характеристик по площади образцов

Практическая ценность работы

Методика образования графена на подложке SiC в дальнейшем будет рассматриваться для использования в нанoeлектронике. С открытия самого первого метода получения графена (механическое расщепление графитовых слоёв) все усилия направлены на то, чтобы развивать новые эффективные подходы решения этой проблемы. Проведённые исследования дали возможность развивать новые технологические подходы в формировании структуры графена, их ценность выходит за грани решения поставленной задачи. Продвижение в таком направлении будет стимулировать новые подходы в образовании графена, а также разработку измерительных методов, которые будут контролировать выращивание и наблюдение за параметрами синтеза графена.

Апробация работы

Основные результаты исследований докладывались на Международных конференциях:

1. Amel'chuk D.G., Lebedev S.P., Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Dunaevskii M.S., Lebedev A.A.. "Graphene growth by method of thermal destruction of 4H-SiC surface in argon" // ACNS, 2017. Постерная презентация.
2. Amel'chuk D.G., Lebedev S.P., Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Eliseyev I.A., Dunaevskii M.S., Gushina E.V., Lebedev A.A.. Comparison of technological parameters for graphene growth on 6H-SiC and 4H-SiC by thermal decomposition in argon. Устный доклад. 6th International Symposium on Graphene Devices, 18-21 июля 2018 г., Санкт-Петербург. Докладчик.
3. Lebedev S.P., Davydov V.Yu., Usachov D., Smirnov A.N., Eliseyev I.A., Gushchina E.V., Dunaevskii M.S., Bokai K., Pezoldt J., Amel'chuk D.G., Lebedev A.A.. Graphene on 4H-SiC: The structural, chemical and electronic properties. Постерный доклад. 6th International Symposium on Graphene Devices, 18-21 июля 2018 г., Санкт-Петербург. Соавтор.
4. Amel'chuk D.G., Lebedev S.P., Dementev P.A., Eliseyev I.A., Barash I.S., Lebedev A.A.. Surface morphology control of the SiC (0001) substrate during the graphene growth by sublimation. Постерный доклад. Advanced Carbon NanoStructures, 1-5 июля 2019 г., Санкт-Петербург. Соавтор.

5. Д.Г. Амельчук, А.А. Лебедев, С.П. Лебедев, М.Г. Мынбаева, А.Н. Смирнов, В.Ю. Давыдов. “Перенос гетероэпитаксиальных слоёв 3C-SiC, выращенных на кремнии, на подложку 6H-SiC методом прямого сращивания” // XXIV Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников, 2022. Постерная презентация.

Публикации

1. Amel'chuk D.G., Lebedev S.P., Davydov V.Yu., Smirnov A.N., Dunaevskii M.S., Lebedev A.A.. “Graphene growth by method of thermal destruction of 4H-SiC surface in argon” // ACNS, 2017, Book of Abstracts, p. 201
2. Amel'chuk D.G., Lebedev S.P., Dementev P.A., Elisseyev I.A., Barash I.S., Lebedev A.A.. “Surface morphology control of the SiC (0001) substrate during the graphene growth by sublimation” // ACNS, 2019, Book of Abstracts, p. 264
3. Lebedev S.P., Amel'chuk D.G., Elisseyev I.A., Barash I.S., Dementev P.A., Zubov A.V., Lebedev A.A.. Surface morphology control of the SiC (0001) substrate during the graphene growth by sublimation. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, vol. 28, No. 4, C. 281-285
4. Lebedev S.P., Amel'chuk D.G., Elisseyev I.A., Nikitina I.P., Dementev P.A., Zubov A.V., Lebedev A.A.. Comparison of graphene films grown on 6H-SiC and 4H-SiC substrates. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, vol. 28, No. 4, C. 321-324
5. М.Г. Мынбаева, Д.Г. Амельчук, А.Н. Смирнов, И.П. Никитина, С.П. Лебедев, В.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев. “Создание темплэитов для гомоэпитаксиального роста 3C-SiC методом прямого сращивания пластин карбида кремния различающихся политипов”. Физика и техника полупроводников, 2022, том 56, выпуск 11, С. 1094-1098
6. Amel'chuk D.G., Mynbaeva M.G., Smirnov A.N., Davydov V.Yu., Lebedev S.P., Lebedev A.A.. Transfer of 3C-SiC heteroepitaxial layers grown on silicon to a 6H-SiC substrate by direct bonding technique, ФТП, в печати.

Основное содержание работы

1 Рост графена методом термодеструкции поверхности 4H-SiC

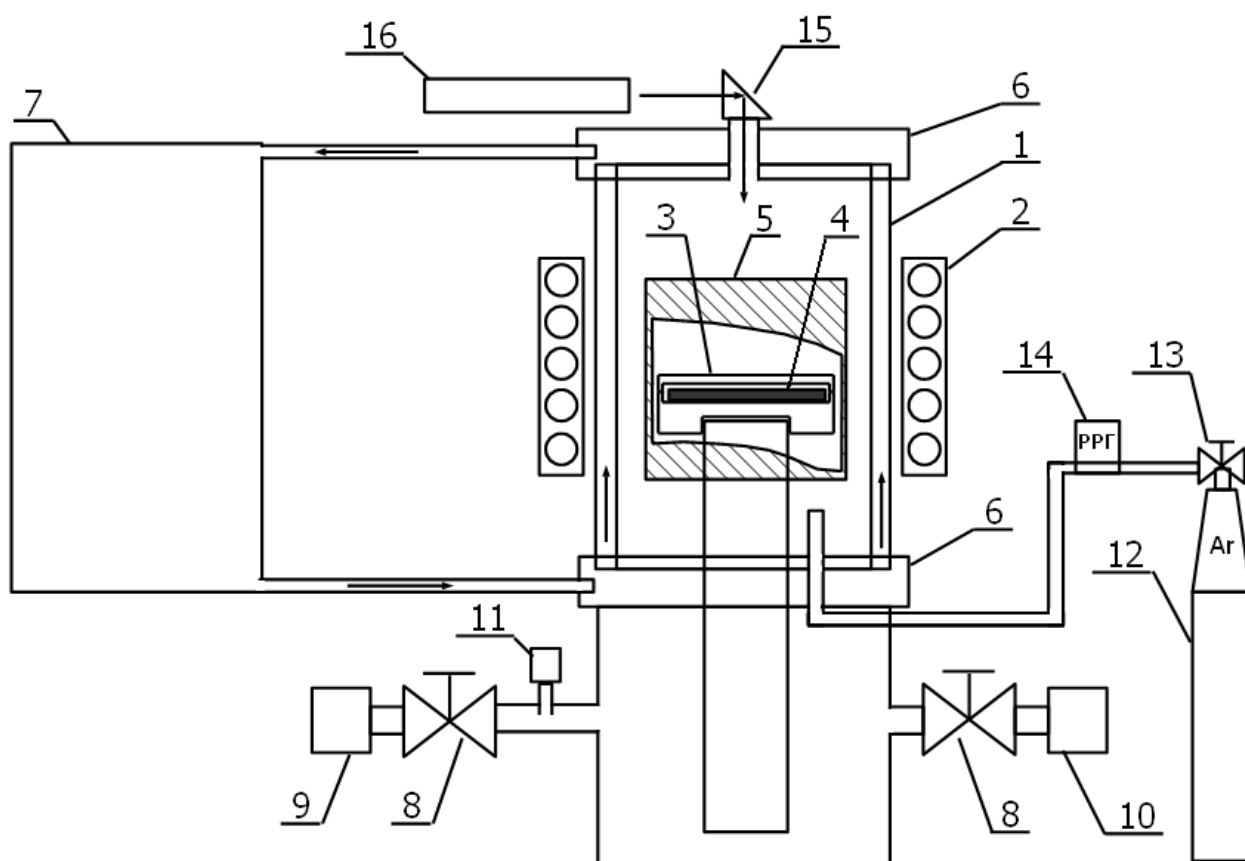


Рисунок 1 — Схема установки для роста графена в атмосфере инертного газа. 1 – кварцевый реактор, 2 – индуктор ВЧ генератора, 3 – ростовая ячейка, 4 – подложка 4H-SiC, 5 – теплоизоляция, 6 – водоохлаждаемые фланцы, 7 – система водоохлаждения, 8 – вакуумные затворы, 9 – форвакуумный насос, 10 – турбомолекулярный насос, 11 – вакуумметр, 12 – баллон с аргоном, 13 – газовый редуктор, 14 – расходомер газа (РРГ), 15 – оптическая призма, 16 – пирометр

Во время роста графена была использована установка сублимационной эпитаксии в вакууме, схема которой представлена на рисунке 1. Нагрев ростовой ячейки в вакуумной камере происходит индуктивным методом посредством высокочастотного генератора [1]. Марка ВГТ7-30/66. Рабочая мощность 30 кВт, рабочая частота 66 кГц. Генераторы такого типа могут применяться в виде высокочастотного источника напряжения, основной функцией которого является индукционный нагрев. Температура изменяется с мощностью, которая передаётся генератором индуктору 2. Установка позволяет осуществлять нагрев образцов в вакууме до 2500 °С.

Во время ростовых процессов вакуумная система поддерживает требуемый уровень вакуума. Она обеспечивает $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст. остаточного давления в камере, но из-за того, что графитовые нагреватели и ростовая ячейка сильно нагреваются, оно не превышает 10^{-5} мм.рт.ст. Вакуумметр 11 применяется для точного определения давления внутри вакуумной камеры. Модель 906А, рабочая мощность 100-240 В, рабочая частота 50-60 Гц. Устройства такого вида используются, в основном, в промышленном производстве.

Вакуумная камера состоит из водоохлаждаемого кварцевого реактора 1 с двойными стенками, внутри которых через систему водоохлаждения 7 непрерывно протекает холодная вода. Внутри расположены ростовая ячейка 4 и теплоизоляция 5. Теплоизоляция используется в качестве термического сопротивления, тем самым уменьшая процесс теплопередачи. Водоохлаждаемые фланцы 6, в виде плоских деталей круглой формы с отверстиями для болтов, закрепляют собой вакуумную камеру. Камера соединена прочно и герметично, что позволяет достичь требуемого давления в вакууме. Внизу расположены вакуумные затворы 8, к ним подключены форвакуумный 9 и турбомолекулярный 10 насосы.

Первый этап откачки заключается в работе форвакуумного пластинчатороторного насоса фирмы «Гидромех» [2]. После помещения образца в вакуумную камеру открывается насос, образец будет находиться в графитовом тигле с защитным экраном. Для этой процедуры призма и верхний фланец камеры будут сняты, а для тигля предусмотрено ручная загрузка, после чего фланец прикрепляется обратно на место. Откачка форвакуумным насосом обеспечивает давление 10^{-2} мм.рт.ст..

После создания форвакуума будет задействован турбомолекулярный насос, позволяющий достичь различных состояний вакуума с остаточными газами, у которых молекулярная масса будет меньше 44 [3]. При работе турбомолекулярного насоса форвакуумный насос закрыт.

В основе системы охлаждения лежит установка охлаждения жидкости (далее именуется «чиллер») [4]. Охлаждение такого типа необходимо, потому что внутри реактора могут протекать процессы при температурах более 2500 °С, что превышает температуру плавления кварца.

РРГ (расходомер газа) 14 [5] предназначен для регулирования расхода газа в установке эпитаксиального роста, в данном случае аргона. После включения чиллера через РРГ осуществляется напуск аргона.

Инертный газ Ar используется в данном эксперименте для получения структуры графена с наилучшей морфологией поверхности. Баллон с газом 12 подключён к установке, напуск которого осуществляется после завершения работы турбомолекулярного насоса. За его распределение отвечают газовый редуктор 13, закреплённый на баллоне, и расходомер газа. Когда в камеру поступит достаточное количество инертного газа, РРГ снова закрывается. На ВГТ задаётся мощность, с помощью которой регулируется температура, показания которой записываются с помощью пирометра 16.

Пирометр стационарный ТЕРМОКОНТ-ТЦ5С8, 2015 г [6]. Для того чтобы он корректно отображал показания температуры, на верхний охлаждаемый фланец крепится призма 15, в которую должен попасть луч, исходящий от пирометра.

1.1 Описание методики проведения исследований технологических режимов получения структуры графена на SiC

Первая стадия эксперимента представляет собой тщательную очистку подложек. В качестве подложек применялись монокристаллические пластины карбида кремния гексагонального политипа 4Н. Использовались высокоомные подложки n-типа проводимости (сопротивление подложки не менее $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с углом разориентации поверхности $<1^\circ$. Исследования качества выращиваемого графена проходили на Si(0001)-границы подложки карбида кремния. Поскольку карбид кремния является достаточно дорогим материалом, для пробных экспериментов мы разрезали подложки на небольшие образцы размером 11 x 11 мм.

Для отмывки подложек применяются такие органические и неорганические растворители, как ацетон, изопропиловый спирт, перекись водорода, водный аммиак и плавиковая кислота. Во время подготовки эксперимента лабораторные стаканы, предварительно очищенные дистиллированной водой, были наполнены ацетоном и изопропиловым спиртом.

Подложки были помещены в специальную подставку, которая затем поочередно опускалась в каждый стакан. Стакан с ацетоном нагревался на плите при $T = 85^\circ\text{C}$ в течение трёх минут. Подставка с подложками была помещена в стакан с изопропиловым спиртом после обработки ацетоном. Стакан также нагревался на плите при $T = 85^\circ\text{C}$ в течение трёх минут. После обработки изопропиловым спиртом подставка с подложками была помещена в специальный лабораторный стакан. Дальнейшая очистка проходила в ультразвуковой ванне в течение пяти минут. Подложки были извлечены из подставки и помещены в отдельный лабораторный стакан.

После очистки дистиллированной водой подложки были помещены в чашку с плавиковой кислотой на тридцать секунд. В дальнейшем происходила повторная очистка дистиллированной водой и обработка

поверхности подложек ацетоном. Вторая стадия эксперимента заключалась в загрузке подложек в предварительно откачанную установку сублимационной эпитаксии. Рост графена производился в графитовом тигле индуктивным нагревом. Время проведения экспериментов состоит из нескольких этапов. На первом этапе происходит напуск аргона с выходом установки на рабочую мощность.

При проведении исследований по влиянию скорости нагрева на качество выращиваемого графена использовались следующие технологические параметры: температура роста – 1800-1850 °C, время роста составило 15 мин, давление инертного газа аргона в ростовой камере – 700-750 торр, скорость нагрева тигля – от 85 до 450 °C/мин. В таблице 1 представлены основные параметры роста.

Таблица 1 – Основные технологические параметры исследуемых образцов

Образец	Время	Температура	Время	Скорость	Температурный
---------	-------	-------------	-------	----------	---------------

	роста, мин.	роста, °C	нагрева, мин.	нагрева, °C/мин	режим
EG-52	10	1850±30	10	85	
EG-41	10	1850±30	20	90	
EG-43	10	1850±30	3,5	240	
EG-46	10	1850±30	2,5	340	
EG-100	5	1850±30	4	450	

Исследованы технологические режимы роста графена на SiC-подложках.

Они отличаются между собой скоростью и временем нагрева образцов, у которых имеются характеристики, такие как размеры подложек 11 x 11 мм,

процесс термического разложения без отжига, гексагональный политип 4Н-SiC, п/и (полуизолятор), метка на С-границе. Образцы были получены на одинаковых подложках.

1.2 Характеризация плёнок графена на подложке SiC

Методы АСМ (атомно-силовая микроскопия) и микро-рамановской спектроскопии были применены для характеристики качества полученного графена. АСМ применялась для снятия профиля поверхности и изменения её рельефа; в основе работы данного метода находится силовое взаимодействие между зондом и поверхностью. Для регистрации зонда применяются специальные датчики, которые выглядят как упругая консоль с острым зондом на конце. Сила, которая действует на зонд со стороны поверхности, изгибает консоль. Можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью путём регистрации величины изгиба. АСМ также позволяет получать карты локальной проводимости графена.

На рисунке 2 показаны изображения, которые были получены на атомно-силовом микроскопе: топография поверхности (рис.2а), её потенциал (рис.2б) и профиль распределения поверхностного потенциала (рис.2в) вдоль пунктирной линии на рисунке 2б. Поле сканирования ~ 10 x 10 мкм.

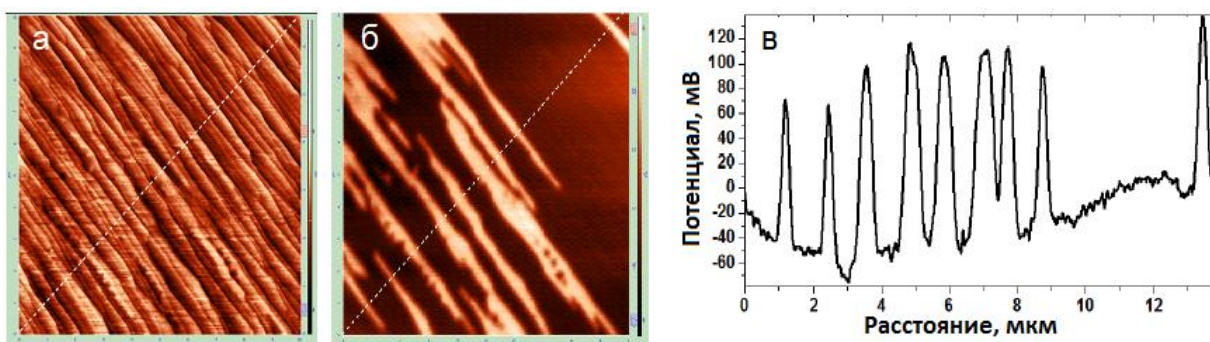


Рисунок 2 (а) - АСМ топография поверхности, (б) - распределение поверхностного потенциала, (в) - профиль поверхностного потенциала

Поверхность подложки SiC после роста графена предстаёт в виде набора атомно-гладких террас шириной 200-500 нм, разделённых ступенями высотой 0,5-1,5 нм. Средняя шероховатость поверхности ~ 1 нм. На изображении распределения поверхностного потенциала видны светлые пятна в виде вытянутых полосок, которые по своему направлению совпадают с направлением террас на изображении топографии. Рис.2в показал разницу между светлыми и тёмными областями, составившую $\sim 120-140$ мВ. По литературным данным [7, 8] потенциал двухслойного графена выше однослойного на 120-140 мВ, таким образом, светлые области это двухслойный графен, а тёмные – однослойный.

Помимо АСМ были проведены измерения путём микро-рамановской спектроскопии. Через структурный образец пропусклся луч с определённой длиной волны, рассеивавшийся при контакте с ним. Получаемые с помощью линзы лучи собираются в один пучок и пропускаются через светофильтр, разделяющий слабые рамановские лучи и более интенсивные рэлеевские. Наиболее чёткие лучи усиливаются и направляются на детектор, фиксирующий частоту их колебаний. Измерения ~~конфокальной~~ микро-рамановской спектроскопией проводились при комнатной температуре при помощи конфокального микроскопа в геометрии “обратного рассеяния”, что позволило получить информацию из области графеновой плёнки ~ 1 мкм. При измерениях $\lambda = 532$ нм, мощность лазерного излучения на образце ~ 2.0 мВт в пятне диаметром ~ 1 мкм. Типичный микро-рамановский спектр для монослойного высококачественного графена в виде синей линии приведён на рисунке 3.

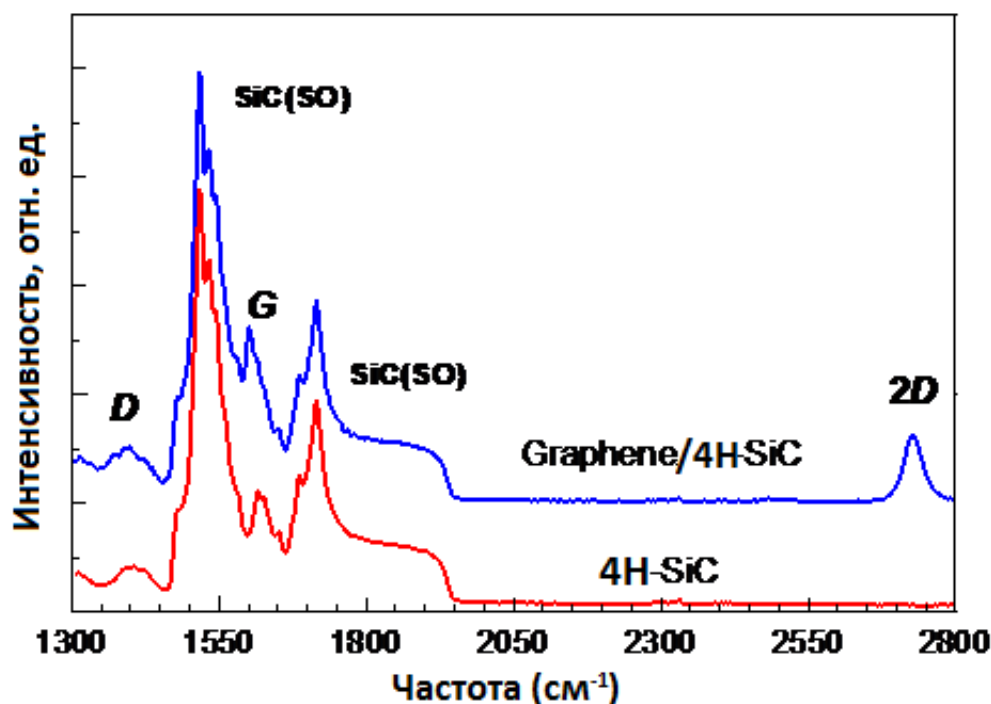


Рисунок 3 — Микро-рамановский спектр для структуры графен/4H-SiC (синяя линия) и спектр подложки 4H-SiC (красная линия)

В спектре можно увидеть широкие полосы, которые соответствуют рамановским процессам второго порядка для подложки SiC, а также линии *G* ($\omega \sim 1580 \text{ см}^{-1}$) и *2D* ($\omega \sim 2700 \text{ см}^{-1}$), которые возникают, когда свет рассеивается на графене. Линия *G* в рамановском спектре обозначает рассеяние света в Γ -точке зоны Бриллюэна на оптическом фоне симметрии E_{2g} , который порождён планарными колебаниями атомов C в плоскости слоёв. Спектральная линия *2D* обусловлена резонансным рассеянием света при помощи двух фононов с одинаковой энергией, но противоположным по направлению импульсом. В рамановском рассеянии этот процесс допустим по правилу отбора по квазиимпульсу и даёт информацию об упорядоченных графеновых слоях.

Можно заметить, что интенсивный спектр второго порядка SiC превалирует в области проявления *G*-линии для графена, что не позволяет получить подробную информацию о рамановском спектре графенового слоя. Для решения этой проблемы была создана специальная электронная

программа очистки спектров от мешающего вклада подложки из карбида кремния. Результат вычитания спектра такой подложки из общего спектра структуры графен/SiC представлен на рисунке 4.

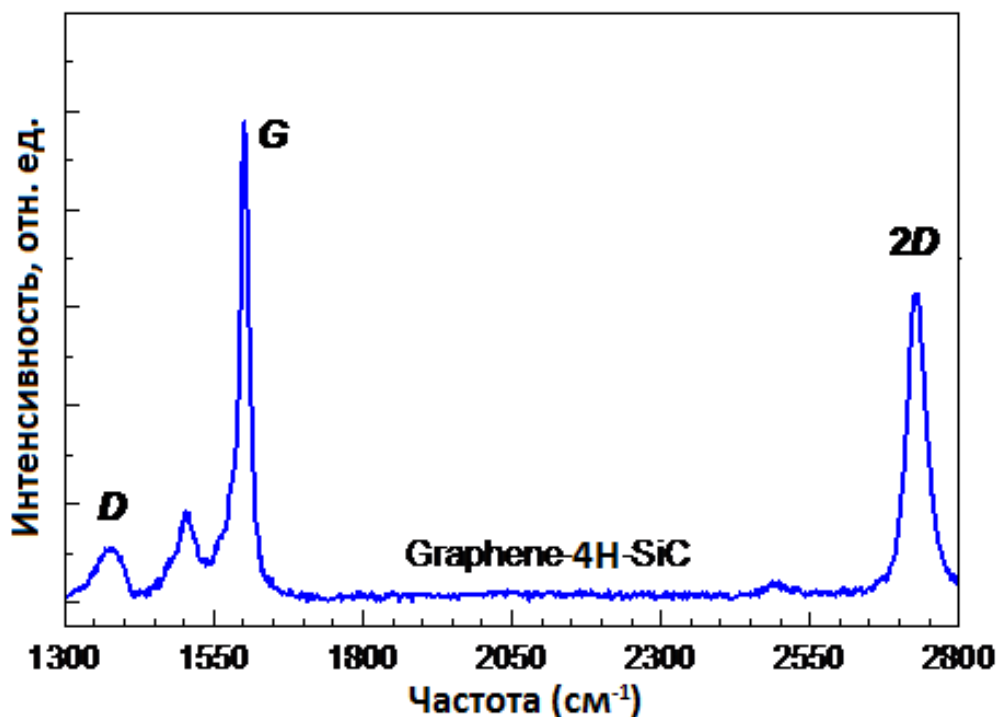


Рисунок 4 — Микро-рамановский спектр высококачественного монослойного графена, полученный путём вычитания спектра второго порядка подложки 4H-SiC

В таблице 2 показаны результаты исследований микро-рамановской спектроскопии. Каждый образец был осмотрен под индивидуальным температурным режимом, технологические параметры которых уже были представлены в таблице 1. Спектры снимались в 5 точках образца для определения однородности графеновой плёнки: одна точка по центру и четыре около краёв квадратного образца.

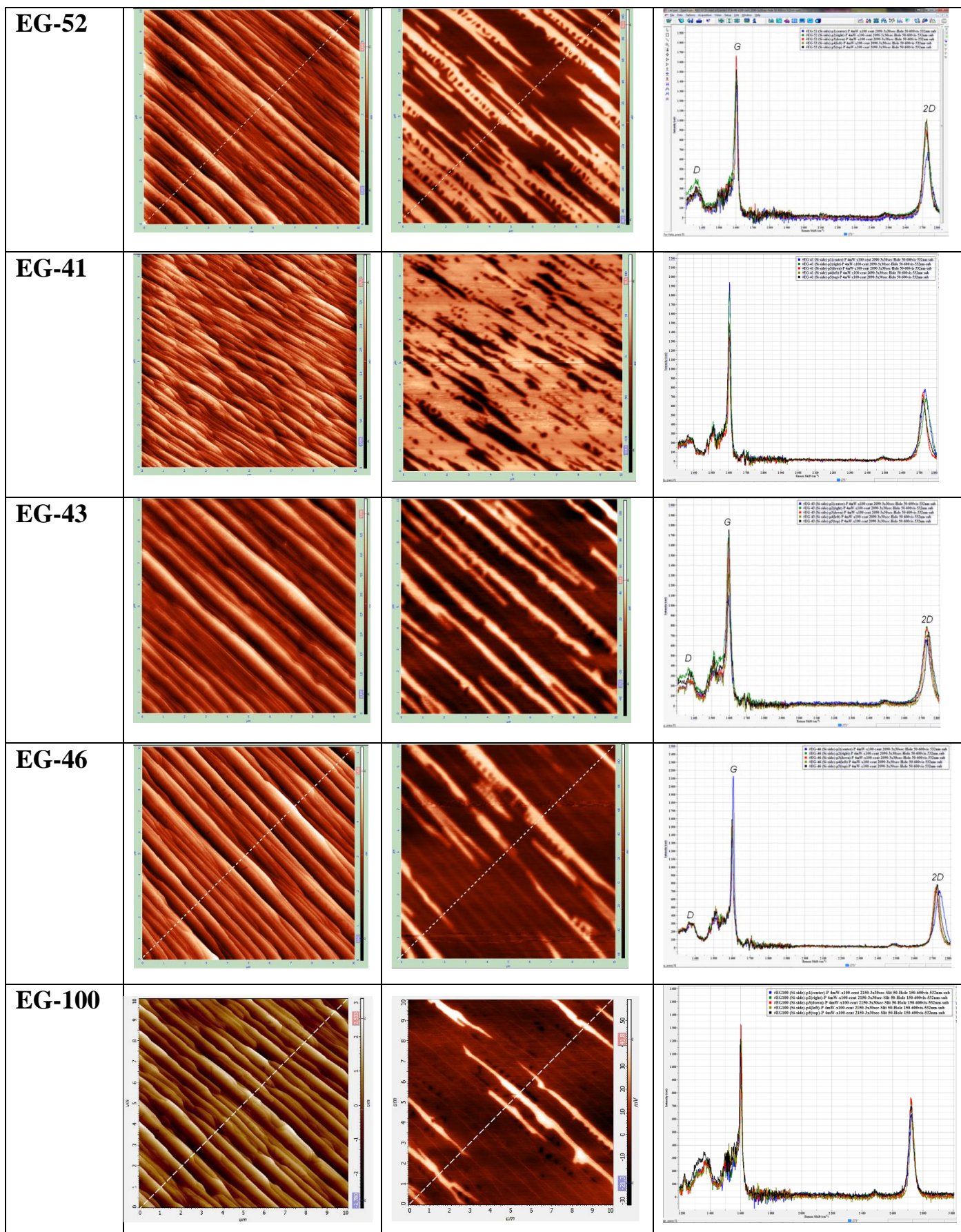
Сравнение спектров на одном графике, полученных от каждого образца, показывает незначительные отклонения в частоте и полуширине линий FWHM, что показало хорошую однородность образцов, которые были выращены с разными скоростями нагрева. Малые отношения интенсивностей

линий (I_D/I_G) говорят о низкой концентрации дефектов и хорошем структурном совершенстве выращенных плёнок графена.

Толщина графеновой плёнки определяется по изображению распределения потенциала поверхности по площади образца. На изображениях заметны светлые пятна в виде вытянутых полосок, их направление совпадает с направлением террас на изображениях топографии поверхности. Светлые области это двухслойный графен, а тёмные – к однослойный. Анализ изображений из таблицы 2 показал, что количество двухслойного графена уменьшается с увеличением скорости нагрева образца. Для образца EG-41 количество двухслойного графена ~ 60-70 % от всей площади изображения, для образца EG-43 30-40 %, для EG-46 15-20 %, для EG-52 40-50 %, для EG-100 10-15 %. Можно подвести итог о формировании однородной структуры с меньшими примесями двухслойного графена во время увеличения скорости нагрева образца до 350-450 °С/мин.

Таблица 2 – Данные исследований АСМ и микро-рамана для слоёв графена

Образец	АСМ после роста (поле 10x10 мкм), точка 1	Потенциал поверхности (поле 10x10 мкм), точка 1	Микро-рамановские спектры
---------	---	---	---------------------------



Сканирование образца путём снятия спектра через определённый шаг применяется для исследования равномерности графеновой плёнки с

помощью микро-рамановской спектроскопии. Полная карта анализируемой области состоит из массива в 120 точек. На рисунке 5 показан массив рамановских спектров, которые были получены при сканировании графеновой плёнки 10×10 мкм.

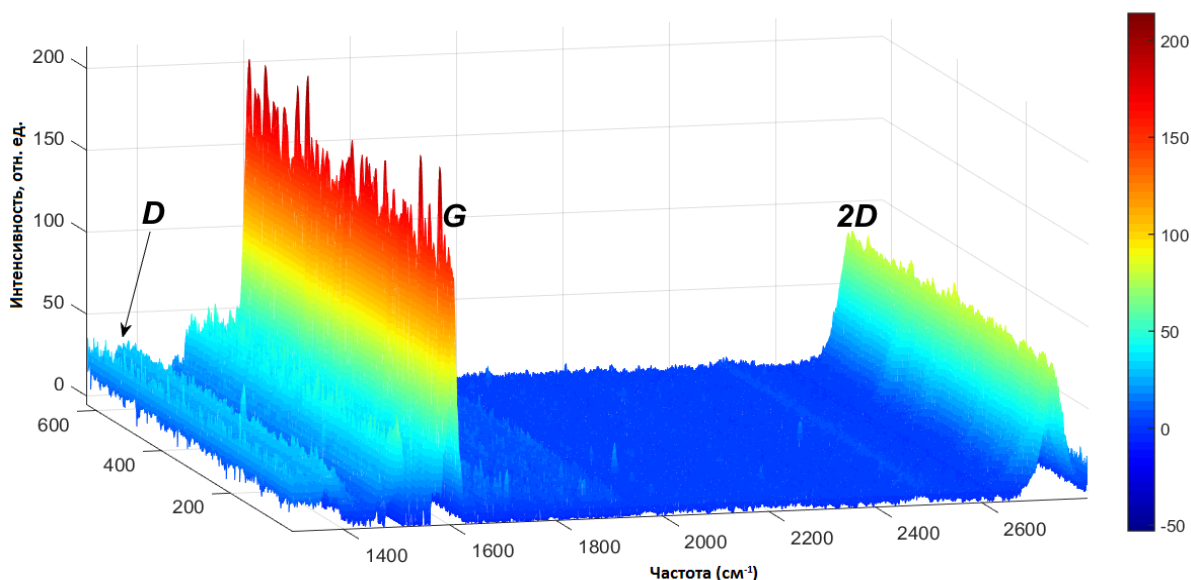


Рисунок 5 — Массив спектров графеновой плёнки после вычитания спектра второго порядка подложки 4H-SiC. Шкала интенсивностей спектральных линий приведена справа

Сравнение всех спектров, которые были сняты с определённого участка образца, показало незначительные отличия между отдельными точками, означающие, что подложка SiC после роста методом термического разложения поверхности равномерно покрылась графеном. Появление в спектрах графена *D*-линии можно объяснить резонансным рамановским рассеянием на оптическом фоне вблизи К-точки зоны Бриллюэна. Такой процесс запрещён правилом отбора по квазиимпульсу в используемой геометрии «обратного рассеяния», и в структурно-совершенных образцах графена *D*-линия не должна присутствовать. Однако она может наблюдаться при наличии дополнительного канала рассеяния на дефекте, из-за чего эту линию иногда называют “дефектной”. Отношение интенсивностей *D* и *G*

линий (I_D/I_G) можно использовать для характеристики степени структурного совершенства плёнки графена: чем меньше это значение, тем совершенной будет плёнка. Анализ микро-рамановской карты распределения отношения интенсивностей линий (I_D/I_G) (рисунок 6) на графене, выращенного на SiC, показал приблизительно равномерное распределение отношения линий по площади образца. В соответствии с гистограммой карты распределения I_D/I_G (рисунок 7), отношения интенсивностей лежат в интервале от 0.1 до 0.2, что указало на высокое структурное совершенство графеновой плёнки. Это также подтверждает малая ширина G -линии в рамановском спектре ($\text{FWHM} \sim 15 \text{ см}^{-1}$).

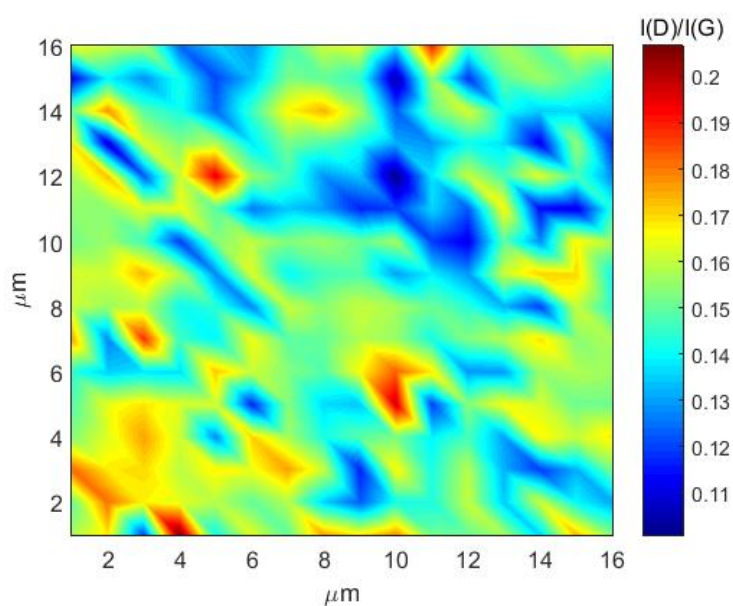


Рисунок 6 — Карта распределения отношения пиковой интенсивности D-линии к G-линии (характеристика дефектности образца)

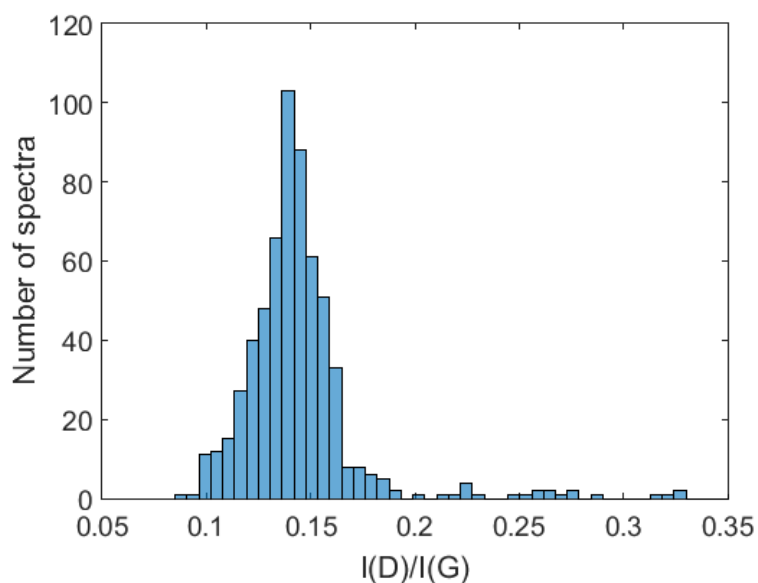


Рисунок 7 — Гистограмма карты распределения отношения пиковой интенсивности D-линии к G-линии (характеристика дефектности образца)

2 Метод термического разложения эпитаксиального графена на 3C-SiC и сравнение с другими политипами

4H-SiC и 6H-SiC являются идеальными подложками для роста графена, так как они имеют гексагональную структуру. По этой причине, а также потому, что они имеются в продаже, было проделано огромное количество работ в этой области. По сравнению с ростом графена на гексагональном SiC, ограниченное внимание было уделено росту графена на 3C-SiC, который имеет кубическую структуру. Поверхность (111) этого кристалла изначально совместима с шестикратной симметрией графена.

Опубликованные работы были направлены на формирование графена на 3C-SiC, осаждённом на Si, но известно, что 3C-SiC, выращенный на Si, содержит большое количество структурных дефектов. Графен может быть использован для контактных слоёв на фотоэлементах, изготовленных на основе 3C-SiC.

При отжиге SiC-подложек поверхностная реструктуризация приводит к образованию ступеней и террас, которые могут оказывать влияние на однородность легирования (проводимость графена). Основным эффектом поверхностной реструктуризации является нагромождение ступенек, которое отличается в разных политипах SiC из-за разности в энергиях. Было проанализировано образование графена на 3C-SiC для сравнения на 4H- и 6H-SiC подложках с учётом нагромождения ступенек и начальной шероховатости поверхности подложки. При нагревании SiC подложки выше 1200 °C поверхность SiC подвергалась микроскопической реструктуризации путём формирования ступеней. Этот процесс, названный ступенчатым нагромождением, отличается от реконструкции поверхности и относится к морфологии поверхности. Нагромождение ступенек, которое управляется минимизацией энергии на различных террасах, является фундаментальным явлением в SiC.

Было предложено несколько моделей для механизма ступенчатого нагромождения при росте SiC. В случае сублимации, в частности, при образовании графена, происходит разложение SiC как бинарного соединения. При этом атомы Si покидают поверхность, поскольку имеют самое высокое давление паров, атомы C остаются и мигрируют по поверхности.

Поскольку 3C-SiC является подходящей подложкой для роста нитридных и особенно эпитаксиальных графеновых слоёв, также изучалось образование дефектов в слоях 3C-SiC толщиной ~ 1 мм, выращенных на неориентированных подложках 4H-SiC, с помощью механизма латерального расширения с использованием различных условий роста. На основе этого

метода был разработан двухэтапный процесс роста, обеспечивающий баланс между скоростью роста и количеством дефектов в слоях 3C-SiC. Было доказано, что двухэтапный процесс роста в сочетании с геометрически управляемым механизмом латерального расширения позволил сформировать 3C-SiC, который полностью покрыл поверхность подложки. Высокое кристаллическое качество выращенных слоёв 3C-SiC подтверждено с помощью измерений рентгеновской дифракции высокого разрешения и низкотемпературной фотолюминесценции.

Чаще всего и наиболее успешно проводятся эксперименты по созданию гетероструктур между кубическим и одним из гексагональных (nH-SiC) политипов карбида кремния. Такие гетероструктуры формируются путём эпитаксиального выращивания на подложке карбида кремния гексагонального политипа слоя 3C-SiC. Чтобы представить, как происходит встраивание кубической решётки в гексагональную, нужно посмотреть сверху на кубик, стоящий на одной из своих вершин. Проекция такого кубика на горизонтальную плоскость имеет форму шестиугольника. При этом растущая плёнка 3C-SiC будет иметь другую кристаллическую ориентацию, чем подложка nH-SiC: если подложка имела ориентацию (0001), то выращенный эпитаксиальный слой будет иметь ориентацию (111). Эти кристаллографические особенности эпитаксии плёнок 3C-SiC на подложках nH-SiC приводят к так называемому «псевдоморфному росту» (pseudomorphic growth), т.е. в плоскости роста постоянные решёток кубического и гексагональных политипов практически совпадают. Это свидетельствует о теоретической возможности получения близких к идеальным гетероструктур на базе политипов SiC [9]. В представленном докладе отражены основные исследования структуры кубического политипа 3C-SiC и разработка методов её получения.

2.1 Методы получения структур 3C-SiC

2.1.1 Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD)

В настоящее время большое внимание уделяется одному из политипов карбида кремния — карбиду кремния кубической модификации (3C–SiC). Это объясняется тем, что из всех политипов карбида кремния он получается при более низких температурах (1000-1700 °C). Кроме того, для его получения в виде моно- и поликристаллических плёнок может быть использован метод осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD). Особенно привлекательным является гетеропереход 3C–SiC/Si в связи с перспективой использования этой гетеропары для создания высокоэффективного широкозонного эмиттера в диодах и гетеротранзисторах на базе кремния. Получение поликристаллических плёнок карбида кремния методом CVD позволяет снизить температуру выращивания до 900-1300 °C. Снижение температуры роста способствует уменьшению плотности дислокаций, а также процессов автолегирования, но не позволяет избавиться от упругих напряжений, которые могут в дальнейшем при работе в высокотемпературных условиях вызвать структурные нарушения слоёв [10].

Технология получения композита описана в работе [11]. Процесс основан на реакции термического разложения летучих кремнийорганических соединений при высоких температурах. Скорость газа, проходящего через испаритель, измерялась реометром. Для регулирования и поддержания постоянной скорости газа использовались ротаметр типа РС-3А и маностат. Такой маностат позволяет поддерживать в системе скорость газового потока постоянной с точностью $\pm 0,05$ л/ч при максимальной скорости 25-30 л/ч. Для испарения МТХС применялся испаритель с постоянным уровнем. Температура испарения поддерживалась постоянной, для чего испаритель был помещён в термостатируемую ванну. Изменяя температуру МТХС и скорость газа-носителя, можно подавать в

реактор желаемое количество вещества и точно поддерживать скорость его подачи на протяжении опыта.

Было изучено влияние температуры разложения и концентрации МТХС на процесс образования и качество слоёв карбида кремния на углеродных волокнах войлока. В качестве несущего газа использовался гелий высокой чистоты. Разложение МТХС на поверхности трубки из углеродных волокон проводили при температуре от 1100 до 1500 °С. Скорость газового потока (гелия) через испаритель, выдерживаемый при комнатной температуре, составляла 4 и 10 л/ч. Предварительные опыты показали, что при всех приведенных условиях на поверхности углеродного войлока появляется осадок светло-серого цвета, при этом сам войлок становится более упругим.



Рисунок 8. Углеродная нить с SiC

На рисунке 8 показана фотография углеродного волокна с покрытием из карбида кремния (увеличение в 5770 раз). Это плотное сплошное покрытие, состоящее из мелких кристаллитов. Покрытие карбида кремния было образовано как на поверхностных, так и на внутренних углеродных волокнах. Толщина покрытия 1-3 мкм. При изменении концентрации МТХС и скорости газового потока на поверхности графитовых волокон наблюдалось появление отдельных образований. Таким образом, структура покрытия SiC в сильной степени зависит от параметров процесса — концентрации МТХС и общей скорости газового потока, а также взаимного расположения нагревателя, графитового экрана и трубки из углеродных волокон (подложки).

2.1.2 Преобразование 3C-SiC в структуру графена

Метод осаждения из газовой фазы, экспериментально представленный в работе [12], заключался в росте непреднамеренно легированных плёнок 3C-SiC толщиной до 1000 нм на осевых 150-миллиметровых подложках Si(100) в горизонтальном CVD-реакторе низкого давления с горячими стенками, изготовленном на заказ.

Рост проводился при 1000 °C с SiH₄ (99,9994 %) и C₂H₂ (99,9999 %) в качестве прекурсоров. Подложки Si были очищены в соответствии со стандартными процедурами очистки американской радиокорпорации (RCA) перед загрузкой в CVD-реактор низкого давления. Температура холостого хода реактора была установлена на уровне 600 °C. После загрузки Si подложек температура реактора повышалась с 600 до 1000 °C (скорость нарастания 5 °C/мин) в кислороде при давлении 30 Па. Цель заключалась в выращивании диоксида кремния, чтобы избежать загрязнения подложки Si возможными углеродными остатками в камере реактора.

Камера дегазировалась в течение 30 секунд при достижении 1000 °C, и в реактор вводился SiH₄ (со скоростью потока 1,5 сксм (стандартный кубический сантиметр в минуту)) на 15 мин для удаления диоксида кремния и последующего осаждения свежего слоя Si на поверхности подложек Si. После этого температура реактора охлаждалась до 750 °C в вакууме, затем вводился поток C₂H₂ (10 сксм) при давлении 2 Па для преобразования поверхности подложки Si в SiC от 750-900 °C с последующим повышением температуры от 900 до 1000 °C с непрерывным протеканием H₂ и C₂H₂ при давлении 40 Па. Затем эпитаксиальный рост 3C-SiC осуществлялся в виде цикла за циклом по методу эпитаксии с переменным источником (ASE, alternative supply epitaxy), каждый цикл состоял из следующих четырёх этапов: 1) Подача SiH₄ в течение 10-60 секунд с расходом в диапазоне 0,3-2,5 сксм; 2) Откачка в течение 5-30 секунд; 3) Подача C₂H₂ (0,8-10 сксм) в

течение 5-120 секунд; 4) Откачка в течение 5-30 секунд. Во время эпитаксиального роста не был задействован N_2 .

На основе данного метода был проведён эксперимент в другой работе [13]. Слой 3C-SiC (111) толщиной 250 нм был выращен на Si (111) методом эпитаксии с переменным источником. Образцы 3C-SiC/Si(111) обрабатывались предпочтительно на C-границе методом CVD, хотя из-за дефектов упаковки и дефектов на поверхности эта обработка не гарантируется. Полученные образцы были разрезаны до размера $(1,5 \times 12)$ мм² для измерений СТМ, очищены ультразвуком в течение 5 минут с изопропанолом, 2 минут деионизированной водой и затем высушены газом N_2 . Затем образцы были введены в систему CBV Omicron (базовое давление в диапазоне 10-11 мбар), оснащённую переменной температурой ХА СТМ. После дегазации в течение нескольких часов при 600 °С образцы отжигали 10' нагревом постоянным током при 1250 °С.

2.1.3 Метод сублимационной эпитаксии

Метод вакуумной сублимации в открытой ростовой системе, описанный в работе [14], позволил осуществить рост эпитаксиальных слоёв на Si-границе 6H-SiC подложек. Вертикальный кварцевый трубчатый реактор, имеющий рубашку с водяным охлаждением, был откачан до 10^{-6} Торр. Ростовая ячейка была помещена в этот реактор и нагрета внешней цилиндрической индукционной катушкой примерно до 2000 °С с использованием радиочастотного генератора, работающего на частоте 440 кГц. Температура измерялась на верхней крышке пирометром. В качестве источника пара использовался поликристаллический порошок SiC. Расстояние между подложкой и источником составляло около 5 мм. Непосредственно перед ростом эпитаксиального слоя проводилось сублимационное травление подложки для удаления слоя, изменённого при

механической полировке подложки. Температурный градиент между источником пара и подложкой был модифицирован путём изменения положения ячейки внутри ВЧ-индукционной катушки.

Получение низколегированных слоёв необходимо для уменьшения возможности неконтролируемого легирования растущего слоя с фоновыми примесями и структурными дефектами. Эти проблемы решались в экспериментах путём повышения чистоты источника роста. Оптимизация эпитаксиального роста может быть достигнута следующим образом:

1. Первый этап: увеличение вакуумного отжига каркаса для снижения концентрации фоновых примесей (азота и бора) в ростовой ячейке. Основными источниками этих примесей являются графит и источник паров. Таким образом, замена графита в качестве материала ячейки карбонизированным танталом позволила увеличить время отжига ростовой ячейки без потери кремния из источника пара.

2. Второй этап: уменьшение температурного градиента между источником и подложкой, что позволило проводить рост в условиях, приближенных к термодинамическому равновесию, с целью снижения образования структурных дефектов. В установке температурный градиент внутри ростовой ячейки формируется из градиента между источником и подложкой (расстояние от источника до подложки постоянно и равно 5 мм) и из градиента внутри поликристаллического источника (толщина источника 5 мм).

На основе метода сублимации в вакууме, описанного в [14], проводился рост эпитаксиальных слоёв 3C-SiC [15]. Для роста использовались подложки 6H-SiC, выращенные методом Лэли, либо коммерческие подложки производства фирмы CREE (США) с ориентацией (0001). Для определения C- или Si-границ подложки SiC проводится операция окисления.

Окисление проводили в отдельном реакторе в атмосфере влажного кислорода в течение 3 ч при температуре 1100 °С. Толщина окисла больше на С-границе SiC. Перед эпитаксией окисел стравливали во фтористоводородной кислоте, и далее проводилась стандартная операция отмывки в деионизованной воде и органических растворителях. В качестве источника для роста использовался коммерческий SiC с размером зёрен ~ 500 мкм. В ряде экспериментов в состав источника добавляли кремний (2 % от общей массы источника) с аналогичным размером зерна. Все эксперименты по росту проводились на подложках 6H-SiC, (0001)С-грань. Для роста были использованы графитовый и танталовый тигли. Было обнаружено, что скорость роста в графитовом тигле приблизительно на порядок выше и достигает 100–200 мкм/ч при температурах ~ (1700–1800) °С.

3 Оригинальная технология получения 3С на 6Н

В последние годы стал развиваться новый подход к росту 3C-SiC, пытающийся сочетать достоинства двух ранее разработанных технологий роста, без наследования их недостатков [16]. В рамках этого подхода плёнка 3C-SiC предварительно выращивалась на подложке кремния методом CVD. Такая плёнка имела большую плотность дислокаций, но не содержала двойниковых границ, так как происходил рост кубического эпитаксиального слоя на основе кубической подложки. Затем выращенная структура 3C-SiC/Si приклеивалась на подложку гексагонального SiC со стороны плёнки 3C-SiC, а подложка кремния была химически удалена. Полученная структура использовалась для дальнейшего роста слоя 3C-SiC методом CVD, но уже при значительно более высоких температурах (~ 1600 °С). Авторы этого подхода ожидали, что рост при более высоких температурах

позволит снизить плотность дислокаций по мере увеличения толщины эпитаксиального слоя. Действительно, удалось добиться некоторого улучшения структурного совершенства плёнок, но не настолько значительного, что соответствовало ожиданиям авторов проекта.

В ходе выполнения настоящей практической работы планируется её дальнейшее развитие, предложенное в одном из других проектов [16]. Преимуществом метода сублимационной эпитаксии, кроме высоких температур роста, является предростовое (*in situ*) сублимационное травление, которое позволяет получить атомарно гладкую поверхность [17]. Оба вышеуказанных преимущества могут оказаться решающими при создании качественной SiC гетерополитипной структуры с лучшим структурным совершенством слоя 3C-SiC. Целью дальнейшего развития экспериментальной части НКР было определение возможности использования сублимационной технологии для получения объёмных кристаллов 3C-SiC, на которых возможен рост графена.

В ростовых экспериментах использовалась установка сублимационной эпитаксии в вакууме [14], применявшаяся ранее для получения гомоэпитаксиальных слоёв SiC на основе подложек гексагонального политипа. Всего было проведено около двадцати экспериментов над десятью образцами, в которых были использованы исходные кусочки 3C и подложки 6H. Все образцы были подвергнуты двум стадиям экспериментов: термотравление кусочков 3C на 6H и рост с источником. Перед проведением экспериментов по термотравлению с целью испарения слоёв кремния (Si) была применена стандартная процедура отмывки образцов в хим. реактивах, результатом стали тонкие слои 3C, установившие прочную адгезию с подложками 6H; слой 3C разложился после процесса термотравления Si. Средний температурный диапазон составил 1545 °C, а давление вакуума $1.7 \cdot 10^{-5}$.

3.1 Описание установки эпитаксиального роста SiC сублимационным методом

Для проведения экспериментов по росту кубического политипа карбида кремния применялся метод сублимационной эпитаксии в вакууме.

Достоинства:

1. Эпитаксия проводится при $T=1800-2300$ К, что соотносится с "естественными" условиями роста кристаллов SiC (при 2500-2800 К наблюдалось самозарождение кристаллов SiC на стенках графитовой печи) и приводит к высокому снижению вероятности образования дефектов структуры [18]

2. Метод "*in situ*" позволяет проводить сублимационное травление перед процессом роста для получения атомарно гладкой поверхности [19], что приводит к появлению совершенной границы раздела между эпитаксиальными слоями

3. Рост осуществляется в атмосфере высокого вакуума, что приводит к уменьшению неконтролируемого легирования и его влияния на процесс гетерополитипной эпитаксии

Схема установки представлена на рисунке 9. Для роста использовался вертикальный водоохлаждаемый реактор из кварцевого стекла. Ростовую ячейку помещают в реактор. Внутри графитовой арматуры реактора также находится тигель, арматура при нагреве создаёт градиент температур в тигле, который показан на рисунке 10.

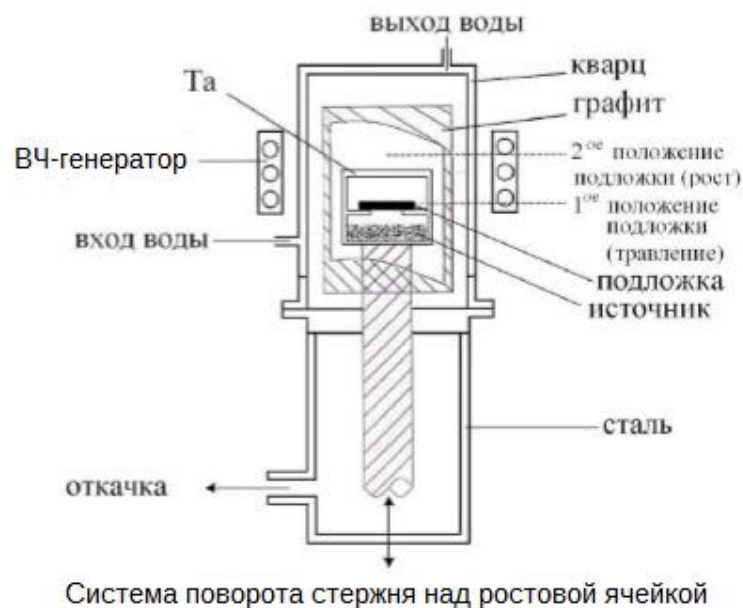


Рисунок 9 – Схема установки для эпитаксиального роста карбида кремния

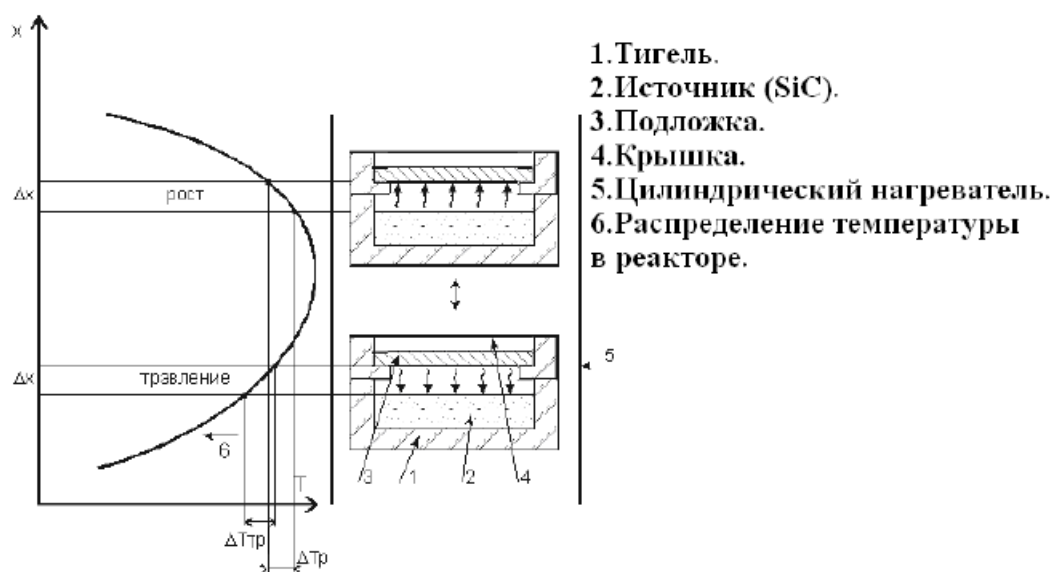


Рисунок 10 – Схематическое изображение метода роста сублимацией в вакууме

Откачка реактора при помощи системы вакуумных насосов производится для уменьшения концентрации бесконтрольных примесей в эпитаксиальном слое. Система включает в себя один или несколько криосорбционных насосов (зависит от объёма используемого реактора) и

один магниторазрядный насос. Сначала реактор откачивают до вакуума 10^{-4} мм.рт.ст с помощью криосорбционного насоса, затем реактор будет откачивать магниторазрядный насос до вакуума $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст. После того, как будет достигнут необходимый вакуум, начнётся нагрев графитовой арматуры. Он будет осуществляться с помощью высокочастотного генератора с частотой 460 кГц. Она будет обеспечивать глубину проникновения электромагнитного излучения ~ 2 мм и считается оптимальной для нагревателя с толщиной стенки 2 мм. Частота также обеспечивает хорошее согласование генератора с нагрузкой.

Ширина индуктора 100 мм. Изменение температуры внутри реактора возможно при помощи изменения напряжения анода лампы. Рост SiC происходит при $T=1500-1800$ °С. Большой температурный диапазон обусловлен за счёт различных условий роста для разных политипов.

Регулировка градиента температуры внутри ростовой ячейки возможна с помощью подъёмного механизма, который также перемещает тигель. Если температура источника окажется ниже температуры подложки, будет происходить травление поверхности последней. Если наоборот, то будет происходить испарение атомов с поверхности горячего источника и их осаждение на более холодной подложке, что повлечёт за собой образование эпитаксиальной плёнки. После роста возможно травление поверхности эпитаксиального слоя для его улучшения.

3.2 Метод термотравления поверхности 3C-SiC на Si

В термотравлении применялась плёнка 3C-SiC, которая была выращена CVD-методом на подложке Si. Такая плёнка имела большую плотность

дислокаций, но не содержала двойниковых границ [20], поскольку происходил рост кубического эпитаксиального слоя на основе кубической подложки. После этого выращенная структура 3C-SiC/Si приклеивалась на подложку гексагонального SiC со стороны плёнки 3C-SiC (рис. 11), а подложка Si удалялась химическим путём (термотравление, в ходе которого происходит испарение слоёв Si). Получившаяся структура затем использовалась для дальнейшего роста слоя 3C-SiC методом сублимации в вакууме, но при высоких температурах ($\sim 1800^\circ\text{C}$).

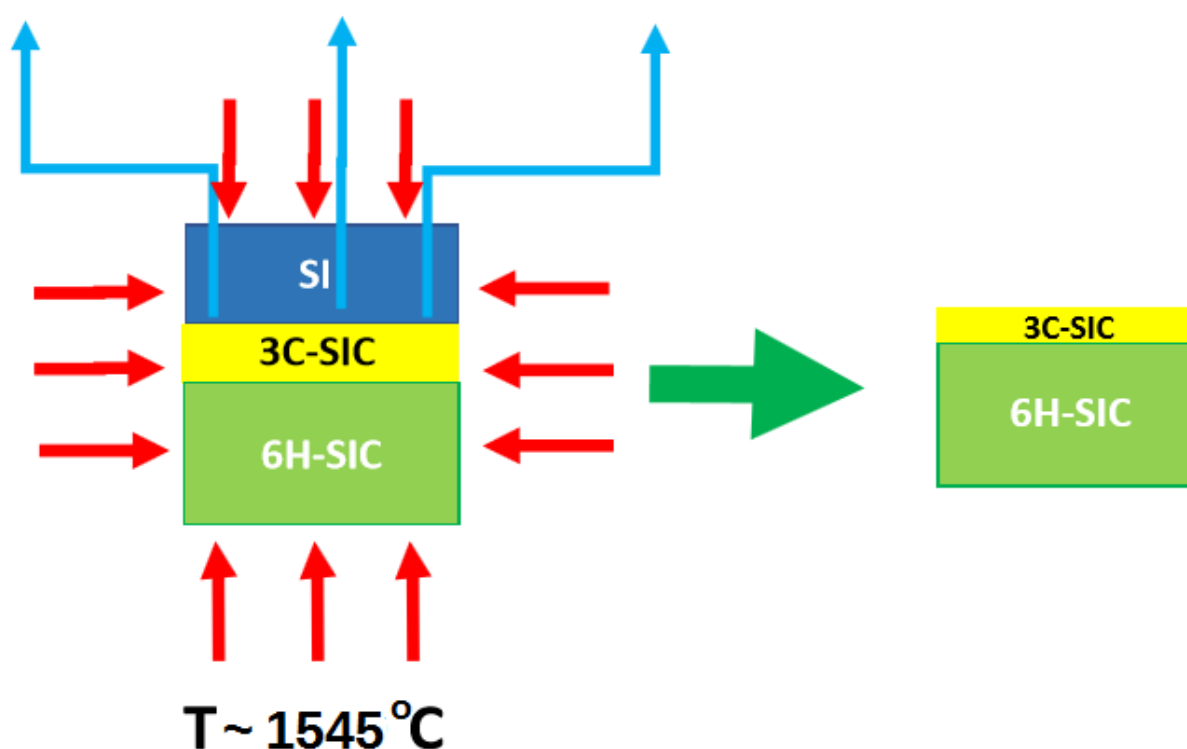


Рисунок 11 – вариант переноса слоя 3C-SiC на подложку 6H-SiC для дальнейшего “разращивания” слоя 3C-SiC

3.3 Метод роста с источником

Перед ростом в источнике была проведена процедура хим. травления остатков Si с подложек после термотравления с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой в азоте. Удаление остатков кремния

позволило поместить подложки лицевой стороной вниз в крышечке тигля. Средний температурный диапазон составил 1740 °С, а давление вакуума $4.4 \cdot 10^{-6}$. В качестве источника роста применялся порошок голубого цвета β -SiC с комочками от сплавов, который засыпался внутрь тигля, оставляя свободный промежуток между собой и лицевой стороной подложки.

Примерная схема устройства тигля показана на рисунке 12.

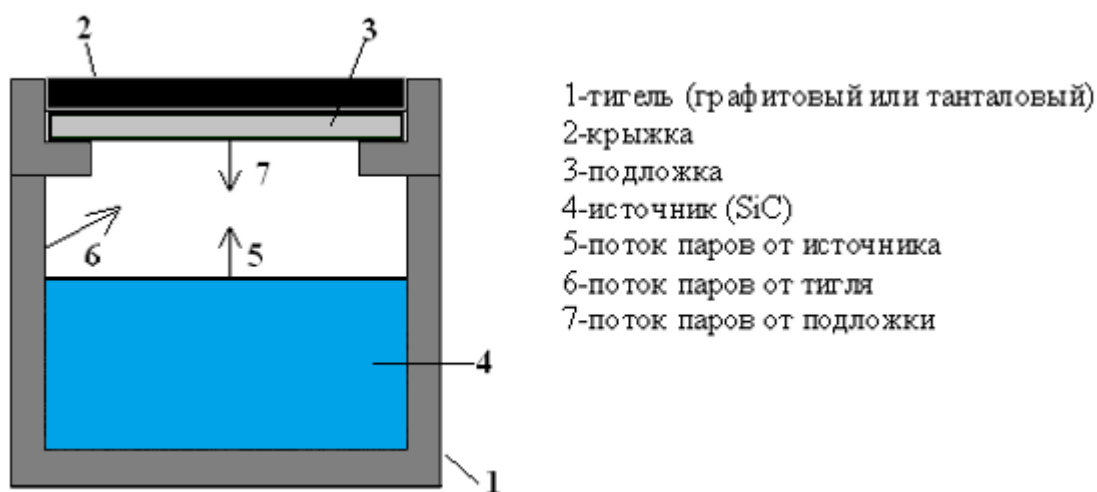
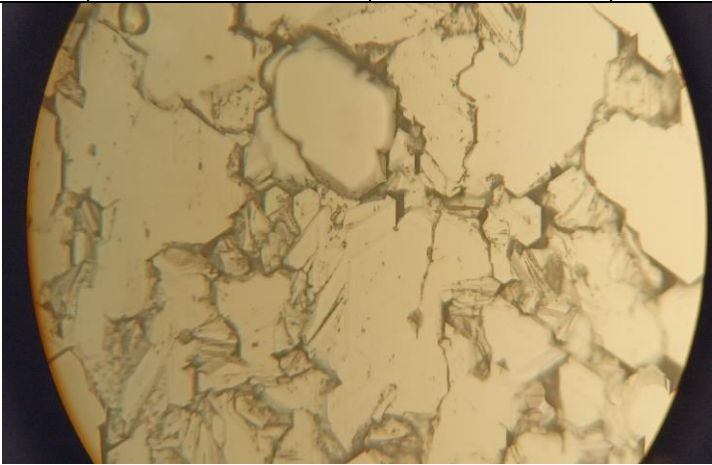


Рисунок 12 – Схема рабочего тигля и направления газовых потоков для ростовой ячейки

После всех экспериментов образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифрактометрии и люминесценции, наилучшие спектры и результаты которых представлены в таблицах ниже (3а и б). Также в таблицах присутствуют фотографии поверхности образцов под лабораторным микроскопом.

Таблица 3(а) – данные исследований рентгеновской дифрактометрии и люминесценции для слоёв 3С на 6Н

Номер эксперимента	Тип процесса	Предростовая подготовка	Темп. при поднятии стержня над ростовой ячейкой, °С	Вакуум при темп. роста, торр	Рез-т
РТ-17	рост с источником	хим. травление остатков Si после термотравления, промывка дистиллированной водой, сушка в азоте под высоким давлением	1740 °С	$2.1 \cdot 10^{-6}$	слой 3С на подложке 6Н
 <p>50х увеличение</p>					

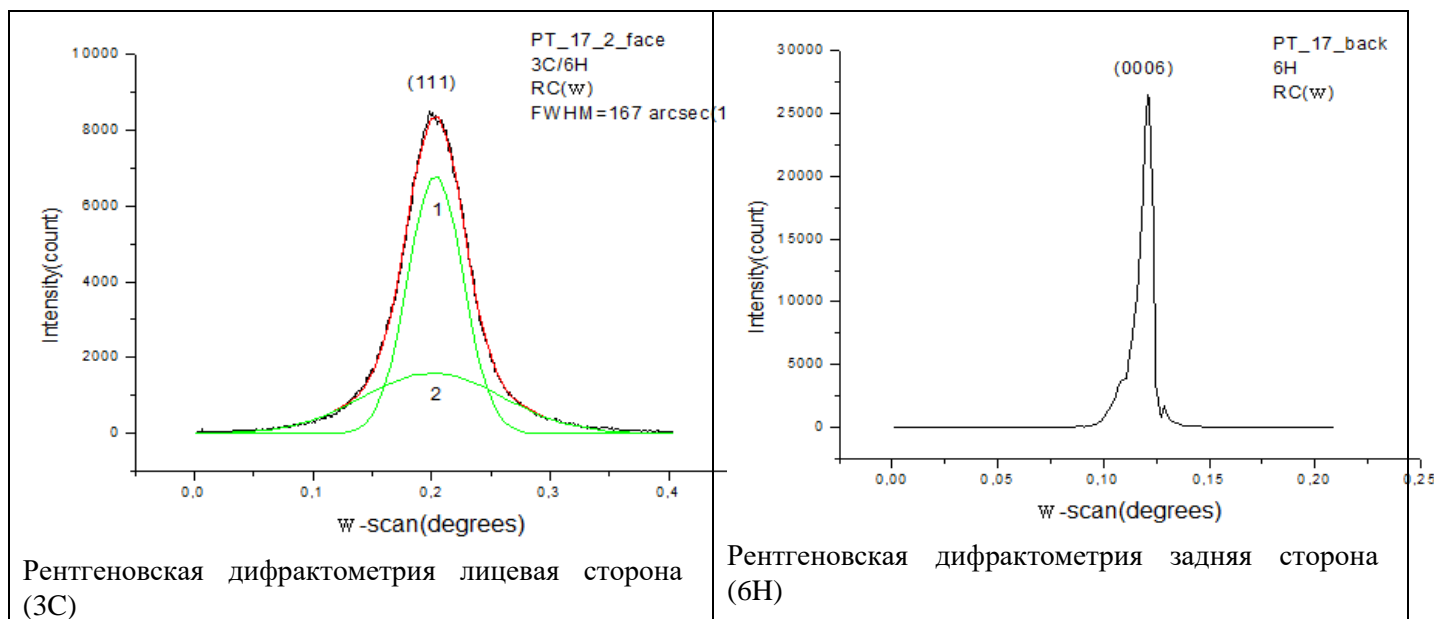
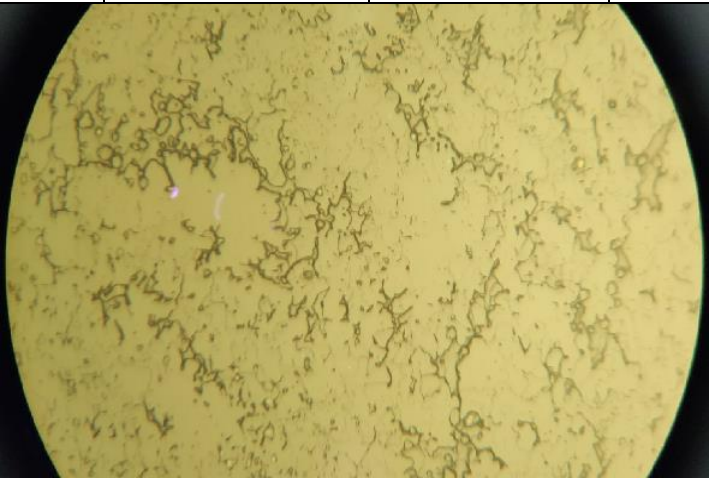
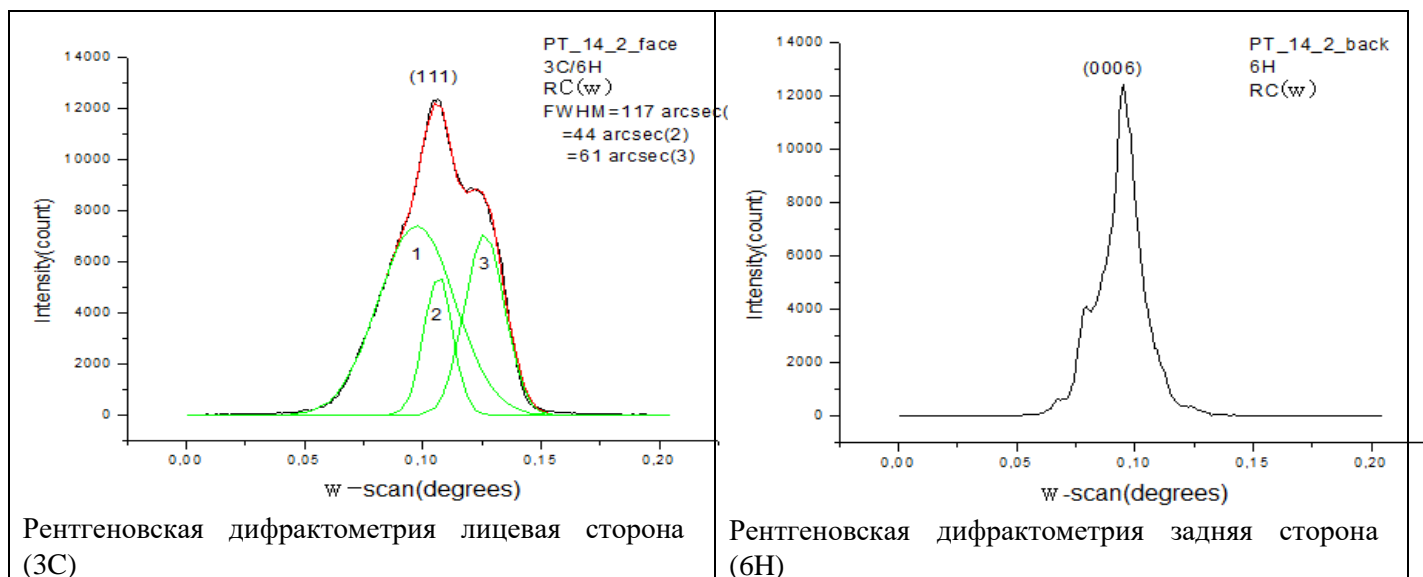


Таблица 3(б) – данные исследований рентгеновской дифрактометрии и люминесценции для слоёв 3C на 6H

Номер эксперимента	Тип процесса	Предростовая подготовка	Темп. при поднятии стержня над ростовой ячейкой, °C	Вакуум при темп. роста, торр	Рез-т
PT-14	термотравление	отмывка в химических реактивах, промывка дистиллированной водой, сушка в азоте под высоким давлением	1740 °C	$4.4 \cdot 10^{-6}$	слой 3C на подложке 6H
 <p>50x увеличение</p>					



Характеризация подложек 6H с выращенными на них слоями 3C показала, что наилучшими результатами обладают образцы с маркировками РТ-17 и РТ-14. Графики рентгеновской дифрактометрии, полученные с лицевой стороны подложек, показали низкие значения полуширины кривой качания ($\text{FWHM} = 167 \text{ arcsec}$ для РТ-17 и 117 arcsec для РТ-14), что указало на удовлетворительное структурное совершенство выращенных поверхностей.

В дополнение к данной характеристизации проводилась самостоятельная проверка подложек при использовании фотolumинесцентного микроскопа «Люмам И2». Перед осмотром в микроскопе образец помещался в специальную формочку, внутри которой находилась металлическая подставка. Внутри формочки в малом количестве заливался жидкий азот, не достигая её краёв, чтобы усилить видимость излучения. Свечение, исходящее от микроскопа, показало красный оттенок на поверхности подложки, которое свидетельствовало о получившемся политипе 3C, а

вокруг него было видно голубое излучение, указывавшее на политип 6H. Микроскоп «Люам И2», работа которого основана на УФ-излучении, позволил совершить характеризацию однородности образцов, а также идентификацию политипов выращенных слоёв.

4 Метод прямого сращивания при переносе гетероэпитаксиального 3C-SiC/Si на 6H-SiC

Основной проблемой технологии 3C-SiC является отсутствие методов "объёмного" выращивания монокристаллического материала, необходимого для изготовления подложек для гомоэпитаксии 3C-SiC. Может показаться, что в этом случае естественное решение это использование в качестве подложек существующих пластин SiC гексагональных политипов. Однако достижение высококачественной гомоэпитаксии 3C-SiC на 4H- и 6H-SiC проблематично из-за разницы в типах кристаллических решёток. В то же время кубический SiC можно выращивать на широко доступных кремниевых пластинах с аналогичной сингонией. Однако в настоящее время такие гетероэпитаксиальные технологии ещё не достигли качества кристаллов, приемлемых для производства электронных устройств. Здесь необходимо решить две основные проблемы. Во-первых, это уровень

внутренних напряжений, вызванных несоответствием параметров решётки 3C-SiC (4,36 Å) и Si (5,43 Å). Несоответствие является причиной формирования сильно дефектного зародышевого слоя, приводящего к образованию широкого спектра протяжённых дефектов. Электрическая активность этих дефектов является доминирующей проблемой, которая отрицательно влияет на эффективность электронных устройств на основе 3C-SiC. Вторая проблема связана с наличием термоупругих напряжений, возникающих из-за разницы в коэффициентах теплового расширения Si и 3C-SiC, которая составляет 8 %. В результате часто наблюдается растрескивание эпитаксиальных слоёв при их охлаждении с температуры роста до комнатной. Трещины определяют значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоёв. Комплексным решением проблем, упомянутых выше, может стать разработка альтернативной подложки (темплэйта) с использованием метода переноса уже выращенного затравочного слоя 3C-SiC на подложку носителя, которая была бы близка к слою по параметрам решётки и коэффициентам теплового расширения. Отмечено, что такие технологии переноса (“склеивание пластин”/“wafer bonding”) широко используются в эпитаксиальных технологиях и устройствах для материалов, у которых нет подходящей подложки [21-24]. На основе результатов оригинальной технологии получения 3C на 6H, описанных в предыдущем разделе, была предпринята попытка разработки темплэйта путём прямого склеивания эпитаксиальных слоёв 3C-SiC, выращенных методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на кремниевых подложках и монокристаллических пластинах 6H-SiC, для которых параметр несоответствия решётки с 3C-SiC не превышал 0,3 %; эти два политипа также имеют близкие коэффициенты теплового расширения. Эффективность предложенного подхода к переносу подтверждается результатами сублимационной гомоэпитаксии на полученных темплэйтах 3C-SiC/6H-SiC.

4.1 Экспериментальная часть

Для экспериментов по склеиванию использовались выращенные методом CVD структуры (001)3C-SiC/Si с эпитаксиальным слоем толщиной 40 мкм и монокристаллические пластины (0001) 6H-SiC (производство Nitride Crystals, LLC). Склеивание осуществлялось при температуре $T = 1300-1550$ °C в вакууме без каких-либо вязких слоёв и внешнего механического давления. Следующим этапом после склеивания было удаление кремния с помощью жидкого травителя. Гомоэпитаксиальные слои 3C-SiC выращивали на полученных темплэйтх методом сублимации при $T = 1700-1800$ °C в вакууме $4.4 \cdot 10^{-6}$ Торр. Толщина слоёв составила 10-15 микрон. Структурная характеристика была проведена с помощью рентгеновской дифрактометрии (XRD) и рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре были получены в геометрии обратного рассеяния с использованием открытого спектрометра. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG-лазер с длиной волны 532 нм. Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром 1 мкм с помощью конфокального микроскопа.

4.2 Характеризация полученных результатов исследований

На рисунке 13 (а, б) показана технологическая схема склеивания и фотографии обработанных экспериментальных образцов.

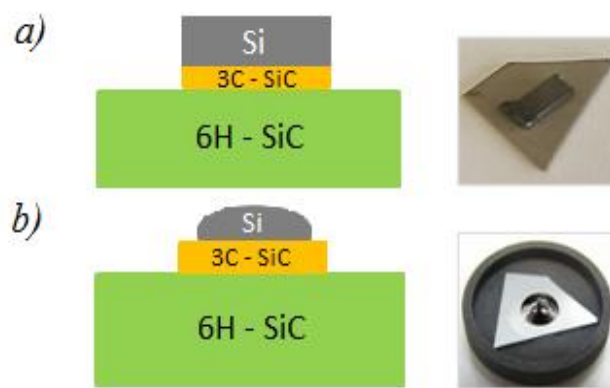


Рисунок 13 – Схема процесса склеивания (слева) и фотографии образцов (справа): (а) до отжига, (б) после выгрузки из камеры отжига

Было обнаружено, что перенесенные CVD-слои имели сильный механический контакт с пластинами SiC, когда температура отжига превышала температуру плавления Si ($1400\text{ }^{\circ}\text{C}$). Отжиг в этих условиях приводит к превращению кремниевой подложки в каплевидный отросток расплава Si, как показано на фотографии на рисунке 13(b). Перед использованием склеенных структур 3C-SiC/6H-SiC в качестве подложки для последующей сублимационной гомоэпитаксии, затвердевший отросток Si удаляли травлением в смеси фтористоводородной (HF) и азотной (HNO_3) кислот в соотношении 1:3, что не оказало травящего воздействия на лежащий под отростком слой карбида кремния.

Структурная характеристика показала, что наилучшее качество было достигнуто для сублимационных эпитаксиальных слоёв, выращенных на склеенной подложке, образованной при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рентгеновские кривые качания, полученные на гомоэпитаксиальных слоях, выращенных методом сублимации на подложке с перенесённым CVD-слоем, имели полную ширину на уровне половины высоты (FWHM) в диапазоне 120-170 угловых секунд, тогда как кривые качания с $\text{FWHM} = 300$ угловых секунд были отмечены на исходном гетероэпитаксиальном 3C-SiC, выращенным методом CVD на подложке Si. Основываясь на данных рентгеновской дифрактометрии, можно сделать два основных вывода:

1) Качество сублимационной эпитаксии 3C-SiC на комбинированных подложках находится на уровне эпитаксии кубического карбида кремния методом химического осаждения паров (CVD);

2) Несмотря на то, что перенесённый слой имел ориентацию (001), его разрастание продолжалось в направлении [111]. Чтобы прояснить последнее несоответствие, можно рассмотреть данные, полученные с помощью оптической микроскопии (рисунок 14 (а, b)). Микрофотография обратной стороны CVD-слоя 3C-SiC, перенесённого на SiC-пластину, показана на рисунке 14(а).

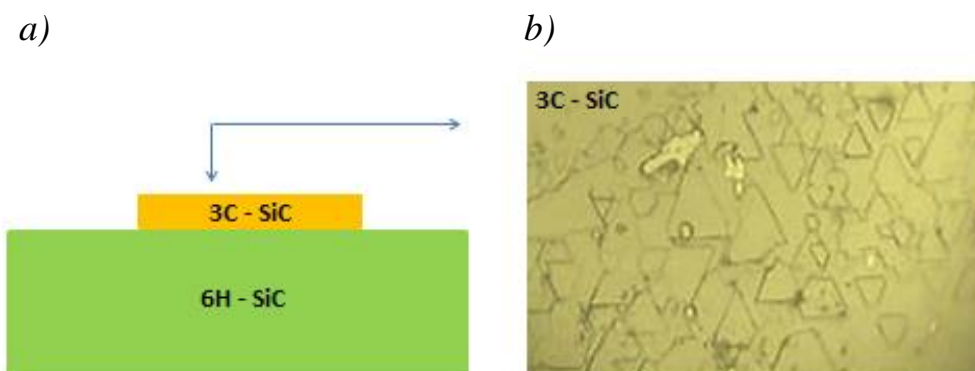
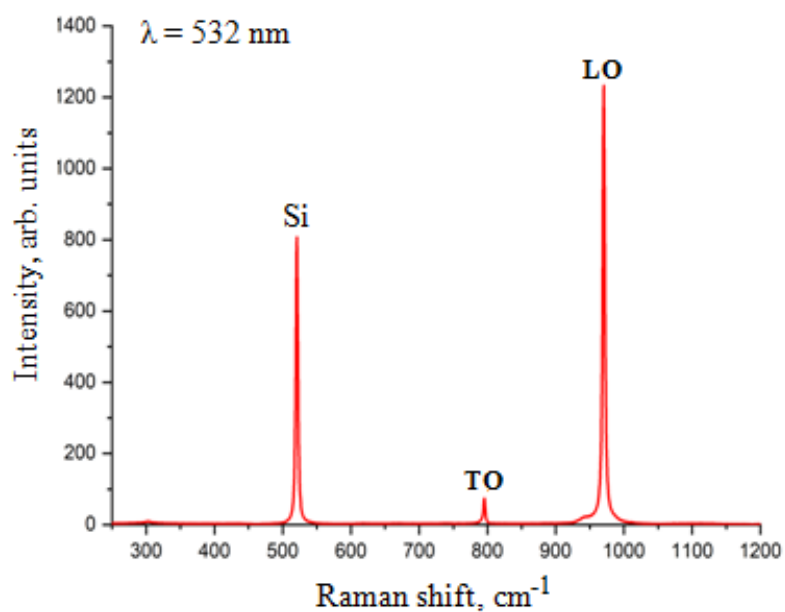


Рисунок 14 – Результат оптической микроскопии: пояснительная схема к исследуемому образцу (а); вид обратной стороны слоя 3C-SiC, перенесённого на пластину 6H-SiC ($\times 500$) (b)

Можно увидеть островкообразный характер структуры, сформировавшейся на начальной стадии роста 3C-SiC на кремниевой подложке. Структура образована небольшими беспорядочно распределёнными треугольными островками, которые являются кристаллографическими двойниками, лежащими в плоскости (001). На основании этого наблюдения и результатов рентгеновской дифрактометрии можно предположить, что исходная островкообразная микроструктура развивается в микроструктуру с различной ориентацией островков в соответствии с моделью ван дер Дрифта саморегуляции роста кристаллов из газовой фазы на подложке со случайно ориентированными образующимися островками. Правила отбора, предложенные в модели, определяют прекращение роста в направлении медленно растущих ориентаций, и развитие предпочтительных ориентаций с максимальной скоростью роста. В случае кубических кристаллов эти закономерности определяют переход роста от направления $[100]$ к направлению $[111]$ [25].

4.3 Спектры комбинационного рассеяния

a)



b)

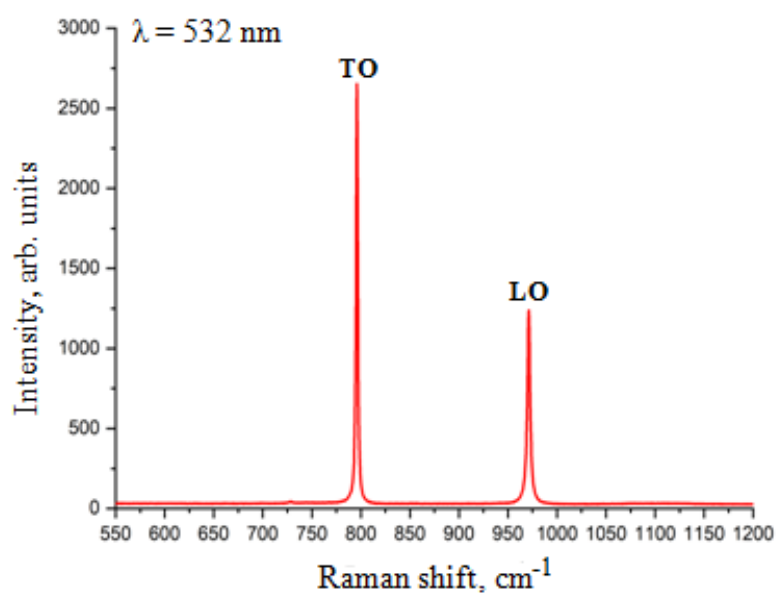


Рисунок 15 – Измеренные спектры комбинационного рассеяния света (КРС): на исходном образце 3C-SiC/Si (a); на слое, выращенном сублимацией на перенесённом затравочном слое 3C-SiC (b)

Результаты, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа, были полностью подтверждены результатами исследований методом

рамановской спектроскопии исходных 3C-SiC слоёв, выращенных методом CVD, и тех, которые были выращены на комбинированных подложках. Рамановские исследования используются в технологиях SiC в качестве основного метода диагностики для определения политипа экспериментальных образцов, наличия в них политипных включений и признаков политипных преобразований. Известно, что в спектрах КРС для 3C-SiC имеются две характерные линии, соответствующие поперечной оптической моде (TO) на частоте $796,2\text{ см}^{-1}$ и продольной оптической моде (LO) на частоте $972,7\text{ см}^{-1}$ [26, 27]. На рисунке 15 показаны спектры КРС для слоя 3C-SiC, выращенного методом CVD на Si, и слоя на склеенной подложке, выращенного методом сублимации.

Оба спектра содержат узкие пики фононных мод TO и LO на частотах $\sim 794\text{ см}^{-1}$ и $\sim 968\text{ см}^{-1}$, соответственно. Это подтверждает, что слои соответствуют чистой кубической фазе высокого качества. Спектр слоя, выращенного методом CVD, дополнительно содержит пик при 520 см^{-1} , соответствующему кремниевой подложке. Наблюдавшееся изменение отношения интенсивности фононных пиков LO и TO подтверждает явление изменения ориентации с [001] на [111] для CVD-слоя и слоя, выращенного методом сублимационной эпитаксии, соответственно.

5 Выводы из экспериментов и теоретических работ и заключение

1. При росте структуры графена на 4H-SiC наилучшие показатели были обнаружены у образца с маркировкой EG-100. Температурный режим, при котором проводился процесс, отличался наименьшим временем роста (5 мин) и нагрева образца (4 мин), наибольшей скоростью роста (450 °C/мин) и количеством двухслойного графена 10-15 %.

Сравнение спектров, снятых с определённого участка образца, показало незначительные отличия между отдельными точками, что предполагает равномерное покрытие SiC-подложки графеном после роста методом термодеструкции. Отношение интенсивностей I_D/I_G находится в промежутке от 0.1 до 0.2, что означает высокое структурное совершенство полученной графеновой плёнки.

Несущественные различия в структурном совершенстве подложек не влияют на качество полученного графена. Более высокий процент участков двухслойного графена на поверхности 4H-SiC, в сравнении с остальными, связан либо с качеством полировки поверхности подложки, либо с её небольшой локальной неоднородностью.

2. Методы получения 3C-SiC можно подразделить на несколько групп:

- 1) Метод осаждения из газовой фазы (CVD) [11]
- 2) Метод сублимационной эпитаксии [15]

Перечисленные методы были рассмотрены в обзоре [14]. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки. Так, основная трудность в методе сублимационной эпитаксии заключается в возникновении множества областей двойникования на начальном этапе эпитаксиального роста.

Большая толщина полученных слоёв, низкая плотность двойников и однородность электрических параметров показывают, что данные слои

могут быть использованы как подложки для формирования приборных структур на основе 3C-SiC.

Получение поликристаллических плёнок карбида кремния методом CVD позволяет снизить температуру выращивания до 900-1300 °C. Снижение температуры роста способствует уменьшению плотности дислокаций, а также процессов автолегирования, но не позволяет избавиться от упругих напряжений, которые могут в дальнейшем при работе в высокотемпературных условиях вызвать структурные нарушения слоёв. Однако рост 3C-SiC с использованием метода CVD обычно достигается при температурах подложки около 1350 °C или выше, что очень близко к температуре, при которой Si плавится и вызывает перераспределение легирующих примесей в подложке Si и накопление напряжения теплового рассогласования в гетероструктуре SiC/Si. Вся эта информация позволяет сделать вывод о том, что данный метод роста 3C-SiC является наименее эффективным.

3. Основным результатом является отработка технологии получения структурно-совершенных эпитаксиальных слоёв 3C-SiC на подложках 6H-SiC. Другим важным результатом является измерение параметров эпитаксиальных слоёв 3C-SiC с высоким структурным совершенством. Основная область применения 3C-SiC это силовая электроника. Преимущества карбида кремния как материала заключаются в высокой радиационной, химической и термической стойкости, что позволяет использовать приборы на основе 3C-SiC в оборудовании атомных станций, авиационной и космической технике, химической и добывающей промышленности.

Характеризация подложек 6H с выращенными на них слоями 3C показала, что наилучшими результатами обладают образцы с маркировками

PT-17 и PT-14. Графики рентгеновской дифрактометрии, полученные с лицевой стороны подложек, показали низкие значения полуширины кривой качания ($\text{FWHM} = 167 \text{ arcsec}$ для PT-17 и 117 arcsec для PT-14), что указало на удовлетворительное структурное совершенство выращенных поверхностей. Политип 3C характеризовался красным свечением, а политип 6H голубым. На данных образцах пока ещё не проводился рост структуры графена, это одна из будущих задач настоящей научной работы.

4. Было показано, что перенос гетероэпитаксиальных слоёв 3C-SiC, выращенных методом CVD, на пластину 6H-SiC позволяет создавать комбинированные структуры 3C-SiC/6H-SiC, пригодные для использования в качестве подложек для высококачественной гомоэпитаксии карбида кремния кубического политипа. Было обнаружено, что температура склеивания, превышающая температуру плавления Si, является критическим параметром для получения хорошего механического контакта между перенесёнными слоями 3C-SiC и пластинами-носителями 6H-SiC. Интерпретация наблюдаемого явления изменения кристаллографической ориентации выращенных слоёв относительно перенесённых требует дополнительного исследования.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

П/И – полуизолятор

МТХС – метилтрихлорсилан

НОРГ – высокоориентированный пиролитический графит

CVD – метод химического осаждения паров

СТМ – сканирующий туннельный микроскоп

ВЧ – высокочастотный

FWHM – full width at half maximum (полная ширина на уровне половины высоты)

УФ – ультрафиолет

КРС – комбинационное рассеяние света

XRD – метод рентгеновской дифрактометрии

Список литературы, упомянутой в докладе:

- 1 Сайт компании-производителя установки – Режим доступа: www.freal.ru
- 2 Паспортные данные форвакуумного насоса – Режим доступа: http://www.gidromeh.ru/assets/files/passport-_AVPR.pdf
- 3 Сайт компании-производителя турбомолекулярного насоса – Режим доступа: <http://www.kyky.su/f100100e.php>
- 4 Сайт компании-производителя системы охлаждения – Режим доступа: www.ruscold.ru
- 5 Паспортные данные расходомера газа – Режим доступа: http://www.eltochpribor.ru/pdf/Data_rrg10.pdf
- 6 Сайт компании-производителя пирометра – Режим доступа: <http://www.ruscastings.ru/work/168/172/194/1686>
- 7 Panchal, V., Pearce, R., Yakimova, R., Tzalenchuk, A., Kazakova, O. Standardization of surface potential measurements of graphene domains / V. Panchal, R. Pearce, R. Yakimova, A. Tzalenchuk, O. Kazakova // Scientific Reports. – 2013. – N 3. – С. 2597.
- 8 Filleter, T., Emtsev, K.V., Seyller, Th., Bennewitz, R. Local work function measurements of epitaxial graphene / T. Filleter, K.V. Emtsev, Th. Seyller, R. Bennewitz // Applied Physics Letters. – 2008. – N 93. – С. 133117.
- 9 Лебедев, А., Сбруев, С. SiC-электроника. Прошрое, настоящее, будущее / А. Лебедев, С. Сбруев // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука, Технология, Бизнес. – 2006. – N 5. – С. 28-41.
- 10 Орлов, Л. К. Особенности и механизмы роста плёнок кубического карбида кремния на кремнии / Л. К. Орлов, Э. А. Штейнман, Т. Н. Смыслова, Н. Л. Ивина, А. Н. Терещенко // ФТТ. – 2012. – Т. 54, вып. 4. – С. 666-672.

- 11 Александров, П. А. Получение и структурные исследования нанокompозита на основе 3C-SiC / П. А. Александров, Н. Е. Белова, К. Д. Демаков, Л. М. Иванова, Ю. Ю. Кузнецов, Н. В. Степанов, С. Г. Шемардов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез. – 2007. – Вып. 1. – С. 68-75.
- 12 Wang, Li., Dimitrijević, S., Han, J., Iacopi, A., Hold, L., Tanner, Ph., Harrison, H. B. Growth of 3C-SiC on 150-mm Si(100) substrates by alternating supply epitaxy at 1000 °C / Li. Wang, S. Dimitrijević, J. Han, A. Iacopi, L. Hold, Ph. Tanner, H. B. Harrison // Thin solid films. – P. 1-16. – 2011.
- 13 Yopta, B., Placidi, E., Hogan, C., Mishra, N., Iacopi, F., Motta, N. The transition from 3C-SiC (111) to graphene captured by Ultra High Vacuum Scanning Tunneling Microscopy / B. Gupta, E. Placidi, C. Hogan, N. Mishra, F. Iacopi, N. Motta // Carbon. – P. 378-385. – N 91. – 2015.
- 14 Savkina, N. S., Lebedev, A. A., Davydov, D. V., Strel'chuk, A. M., Tregubova, A. S., Raynaud, C., Chante, J.-P., Locatelli, M.-L., Planson, D., Milan, J., Godignon, P., Campos, F. J., Mestres, N., Pascual, J., Brezeanu, G., Badila, M. Low-doped 6H-SiC n-type epilayers grown by sublimation epitaxy / N. S. Savkina, A. A. Lebedev, D. V. Davydov, A. M. Strel'chuk, A. S. Tregubova, C. Raynaud, J.-P. Chante, M.-L. Locatelli, D. Planson, J. Milan, P. Godignon, F. J. Campos, N. Mestres, J. Pascual, G. Brezeanu, M. Badila // Materials science & engineering B. P. 50-54. – N. B77. – 2000.
- 15 Лебедев, А. А., Зеленин, В. В., Абрамов, П. А., Богданова, Е. В., Лебедев, Нельсон, Д. К., Разбирин, Б. С., Щеглов, М. П., Трегубова, А. С., Suvaarvi, M., Yakimova, R. Исследование толстых эпитаксиальных слоёв 3C-SiC, полученных методом сублимации на подложках 6H-SiC / А. А. Лебедев, В. В. Зеленин, П. А. Абрамов, Е. В. Богданова, С. П. Лебедев, Д. К. Нельсон, Б. С. Разбирин, М. П. Щеглов, А. С. Трегубова,

M. Suvajarvi, R. Yakimova // Физика и техника полупроводников. том 41. – вып. 3. – 2007.

16 Schuh, P., Schöler, M., Wilhelm, M., Syväjärvi, M., Litrico, G., La Via, F., Mauceri, M., Wellmann, P.J. // Journal of Crystal Growth, – 478. – 2017, p. 159–162

17 Vodakov, Yu.A., Mokhov, E.N., Ramm, M.G., Roenkov, A.O. Epitaxial growth of silicon carbide layers by sublimation “sandwich-method” / Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.O. Roenkov // Krist. & Tekhnic. – 14 – 729 – 1979.

18 П.В. Булат, А.А. Лебедев, Ю.Н. Макаров. Исследование возможности выращивания объемных кристаллов карбида кремния политипа 3С для силовых приборов. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2014, Номер: 3 (91), – С. 64-69.

19 М.Г. Мынбаева, А.А. Лаврентьев, К.Д. Мынбаев. Формирование структур графит/SiC методом термического разложения карбида кремния // Физика и техника полупроводников, – 2016, том 50 (1), – С. 138-142.

20 Андреев А.Н., Смирнова Н. Ю., Трегубова А.С., Щеглов М. П., Челноков В.Е. Структурное совершенство эпитаксиальных слоёв 3С-SiC, выращенных методом вакуумной сублимации на подложках 6Н-SiC // Физика и техника полупроводников, 1997, – том 31 (3), – С. 285.

21 Christiansen, S.H., Singh, R., Gosele, U. Wafer direct bonding: From Advanced Substrate Engineering to Future Applications in Micro/Nanoelectronics / S.H. Christiansen, R. Singh, U. Gosele // in proceedings of the IEEE . – 2000. – 94 (12). – P. 2060 – 2106.

22 Wang, C., Xu, J., Guo, S., Kang, Q., Wang, Y., Wang, Y., Tian, Y. Method for Direct Bonding of Single-Crystalline SiC to Si, SiO₂ and Glass

- using VUV Irradiation / C. Wang, J. Xu, S. Guo, Q. Kang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Tian // *Applied Surface Science*. – 2019. – N **471**. – P. 196-204.
- 23 Kang, Q., Wang, C., Niu, F., Zhou, S., Xu, J., Tian, Y. Single-Crystalline SiC Integrated onto Si-based Substrates via Plasma-Activated Direct Bonding / Q. Kang, C. Wang, F. Niu, S. Zhou, J. Xu, Y. Tian // *Ceramics International*. – 2020. – N **46**. – P. 22718-22726.
- 24 Xu, J., Wang, D., Li, J., Cheng, Y., Wang, C., Tian, Y. Fabrication of SiC/Si, SiC/SiO₂ and SiC/Glass Heterostructures via VUV/O₃ Activated Direct Bonding at Low Temperature / J. Xu, D. Wang, J. Li, Y. Cheng, C. Wang, Y. Tian // *Ceramics International*. – 2019. – N **45**. – P. 4094-4098.
- 25 van der Drift, A. // *Philips research reports*. – 1967. – N **22**. – P. 196-204.
- 26 Okumura, H., Sakuma, E., Lee, J.H., Mukaida, H., Misawa, S., Endo, K., Yoshida, S. Raman scattering of SiC: Application to the identification of heteroepitaxy of SiC polytypes / H. Okumura, E. Sakuma, J. H. Lee, H. Mukaida, S. Misawa, K. Endo, S. Yoshida // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – **61** (3). – P. 1134-1136.
- 27 Nakashima, S., Harima, H. Raman Investigation of SiC Polytypes Physics Status / B. Gupta, E. Placidi, C. Hogan, N. Mishra, F. Iacopi, N. Motta // *Solidi A*. – 1997. – **16** (2). – P. 39-64.