

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования «Национальный  
исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

ХАРЛАМОВ НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЛОЕВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ  
 $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Специальность 05.27.06

«Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и  
приборов электронной техники»

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Кузнецов Геннадий Дмитриевич

Москва, 2014

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
<b>Глава 1 Твердые растворы <math>(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x</math> и применение в электронике.....</b>	<b>11</b>
1.1 Кристаллическая структура карбида кремния, нитрида алюминия и их твердых растворов.....	11
1.2 Зонная структура и термодинамика образования твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	14
1.3 Возможные области применения гетерокомпозиций на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	20
1.4 Характеристика и методы получения подложек для изготовления электронных устройств на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	25
Выводы по главе 1 .....	34
 <b>Глава 2 Теоретическое обоснование получения слоев твердого раствора в системе SiC-AlN и устройств на их основе.....</b>	<b>36</b>
2.1 Критерии образования твердых растворов в системе SiC-AlN .....	36
2.2 Уточнение физико-химической модели образования твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	40
2.3 Моделирование параметров гетерокомпозиций и устройств на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ в среде SimWindows .....	47
Выводы по главе 2 .....	52
 <b>Глава 3 Получение наноразмерных слоев твердого раствора <math>(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x</math> на монокристаллическом кремнии магнетронным распылением .....</b>	<b>53</b>
3.1 Экспериментальная установка и технология получения пленок твердого раствора .....	53
3.2 Исходные материалы и методика подготовки подложек .....	58
3.3. Особенности ионного распыления материалов .....	61

3.4 Кинетические закономерности формирования слоев твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	68
3.5 Однородность распределения толщины и состава поверхности наноразмерных слоев твердого раствора при магнетронном распылении мишени по диаметру подложки .....	74
3.6 Экспериментальные возможности получения кристаллоориентированных слоев $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ на монокристаллической кремниевой подложке .....	77
3.7 Возможность контролируемого получения топологии многослойных гетероструктур на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	89
Выводы по главе 3 .....	93
 <b>Глава 4 Возможные области применения наноразмерных слоев твердых растворов и гетерокомпозиций <math>(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}</math>, полученных магнетронным распылением мишени .....</b>	
4.1 Диод Шоттки на основе гетероструктуры $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ .....	95
4.2 Ультрафиолетовые светодиоды на основе гетероструктур $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	99
4.3 Фотодиод на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .....	107
Выводы по главе 4 .....	122
 Общие выводы по работе .....	124
Список использованных источников .....	127
Приложение П-1 .....	137

## Введение

В настоящее время ведутся поиски путей существенного расширения возможности практического применения широкозонных полупроводников на основе карбида кремния (SiC) и его твердых растворов для повышения эффективности энергосбережения при исследовании и использовании силовых и оптоэлектронных устройств. Наиболее перспективным материалом на основе карбида кремния считаются твердые растворы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . В зависимости от состава твердого раствора могут быть созданы высокоэффективные устройства как силовой, так и оптоэлектроники. Благодаря уникальным свойствам карбида кремния, нитрида алюминия и их твердых растворов приборы на их основе имеют ряд преимуществ перед традиционными кремниевыми и нитридгалиевыми аналогами. Это касается прежде всего возможности использования их при повышенных температурах, уровнях радиации и в химически агрессивных средах [1-3].

Для силовых приборов это обеспечивает значительное снижение сопротивления в открытом состоянии и, следовательно, увеличение удельной мощности. Высокая теплопроводность (на уровне меди при комнатной температуре) позволяет использовать меньшие по размерам кристаллы, что делает эти приборы на основе p-n переходов (диоды, транзисторы и т.п.) перспективными для экстремальной электроники.

Для оптоэлектронных приборов применение твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  обеспечивает создание высокоэффективных устройств светодиодов с широким спектром излучения, в том числе в ультрафиолетовой области с длиной волны в максимуме спектра от 350 нм до, по крайней мере, 220 нм. Актуальной задачей является замена газоразрядных источников излучения (к примеру, ртутных и дейтериевых ламп) на твердотельные источники. Решаются практически важные задачи в спектрофотометрии, медицине, анализе состава газовых и жидких сред, оптической связи в космосе и ряде других областей [4,5].

Специфические трудности выращивания гетероэпитаксиальных пленок возникают при выборе подложки, технологии её изготовления и подготовки к процессу выращивания плёнки и это является одной из наиболее актуальных проблем в технологии приборов с использованием широкозонных полупроводников. В качестве подложек для эпитаксиальных структур используют сапфир, гексагональный карбид кремния, нитрид галлия и нитрид алюминия. Близкими к идеальным являются подложки из нитрида алюминия или нитрида галлия, но их массовое производство отсутствует. Использование подложек из сапфира и карбида кремния в промышленном производстве осложняется из-за их высокой себестоимости.

Получение совершенных пленок требует и создание технологии обработки поверхности, приближающуюся по конечному результату к атомарно гладкому состоянию. При использовании подложек с недостаточно гладкой поверхностью наблюдается объёмный рост, сопровождающийся поликристалличностью и большой дислокационной плотностью слоёв. Технологические приемы, обеспечивающие выращивание структурно совершенных пленок, является наименее разработанной стадией технологии.

В качестве таких подложек могут выступать «темплейты» - тонкие монокристаллические пленки твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , нанесенные в качестве буферного слоя на монокристаллический кремний. Технология выращивания монокристаллов кремния, резки пластин кремния и их травления хорошо освоены мировой электронной промышленностью. Именно поэтому проблема выращивания эпитаксиальных слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на кремнии является одной из важных задач современной полупроводниковой технологии.

Перспективные полупроводниковые приборы, создаваемые на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , - это в первую очередь многослойные гетерокомпозиции с точно заданными составом, структурой и электрофизическими параметрами. При этом необходимо иметь возможность получения структуры с четкими границами слоёв. Существующие на

сегодняшний период основные методы получения пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  – сублимация и жидкофазная эпитаксия - имеют ряд существенных недостатков. Для сублимационного метода характерны такие недостатки как весьма высокая температура процесса (более 2000 °C), относительно низкая воспроизводимость состава твердого раствора. Метод жидкофазной эпитаксии имеет присущие ему недостатки, включая значительную трудность в подборе легирующей примеси, управление степенью легирования и геометрическими параметрами растущего слоя (толщина, равномерность).

Произведенный анализ опубликованных в последнее время работ позволяет рассматривать метод ионного распыления мишеней нужного состава для формирования слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  как для создания дешевых и качественных подложек (темплейтов), так и для создания гетероструктур для оптоэлектронных и силовых приборов. Необходимо отметить, что с применением ионно-плазменных процессов достигаются следующие результаты:

- ионная очистка исходной подложки перед эпитаксией;
- ионная полировка поверхности подложки перед эпитаксией, достигающая выше, чем 14 класс шероховатости;
- получение эпитаксиального, в том числе наноразмерного слоя твердого раствора заданного состава с контролируемой скоростью;
- получение омического контакта к полученной структуре;
- возможность обеспечения непрерывного и неразрушающего контроля состава поверхности за счет регистрации интегрального сигнала вторичных электронов, возникающий при ионном воздействии на поверхность.

Все процессы реализуются в вакууме без его разрыва, то есть в едином технологическом цикле. Используется стандартное вакуумное оборудование, широко применяемое в электронике, включая различного типа ионные источники с энергией ионов до 5 кэВ [6-8].

Целью настоящей работы является физико-технологическое обоснование возможности получения гетероструктур на основе кристаллоориентированных

наноразмерных слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на монокристаллической подложке кремния с применением ионно-плазменных процессов.

В соответствии с целью диссертационной работы при проведении теоретических и экспериментальных исследований решались следующие задачи:

- установление кинетики низкотемпературного получения наноразмерных слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  магнетронным распылением мишени;
- получение кристаллориентированных слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на монокристаллическом кремнии с применением принципов эпитаксии и эндотаксии при магнетронном распылении мишени;
- исследование структурных и электрофизических параметров гетерокомпозиции  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}$ ;
- выявление особенностей механизма магнетронного распыления однородной компактной мишени и обоснование физико-химической модели образования слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при низкой температуре;
- обоснование применения гетерокомпозиций (темплейтов)  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}$  для диодных и оптоэлектронных устройств.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Технологический процесс магнетронного распыления однородного многокомпонентного материала на основе твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  позволяет формировать наноразмерные слои состава, аналогичного составу мишени, и с различной кристаллической структурой при температуре до  $1000^\circ\text{C}$ ;
- Магнетронное формирование твердого раствора с различной кристаллической структурой обеспечивает получение гетерокомпозиций (темплейтов)  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}$  при использовании принципов эндотаксии и эпитаксии;
- Кластерная модель магнетронного распыления и модель изоморфного ионного замещения при формировании наноразмерных слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  позволяет обосновать выбор параметров технологического процесса, обеспечивающего заданную кинетику, структуру и свойства;

- Экспериментально и теоретически обоснована возможность создания электронных устройств на основе гетероструктур (темплейтов) монокристаллический кремний-твердый раствор  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

Научная новизна работы заключается в следующем:

- показана возможность формирования монокристаллических слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  толщиной до 100 нм на монокристаллической кремниевой подложке с ориентацией (111) при температуре 800-1000 °С магнетронным распылением однородной компактной мишени со скоростью до 0,1 нм/с;

- установлена возможность использования принципов эндотаксии для получения монокристаллических слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  толщиной до 60 нм на монокристаллическом кремнии с ориентацией (111) при температуре отжига микрокристаллического слоя 800-900 °С в течении 30-40 минут в атмосфере аргона;

- показана целесообразность использования кластерной модели магнетронного распыления твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  для прогнозирования кинетики роста слоя;

- проведено физико-химическое обоснование возможности получения непрерывного ряда твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при низкой температуре с учетом межатомного взаимодействия при различном химическом составе;

- созданы модели светодиода с дальним ультрафиолетовым излучением и различным числом квантовых ям, фотодиода и диода Шоттки на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .

Практическая значимость работы:

- Разработан технологический процесс ионно-плазменного получения гетероструктур (темплейтов) монокристаллический кремний - монокристаллический наноразмерный слой твердого раствора  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  с применением магнетронного распыления однородной мишени аналогичного состава со скоростью до 0,1 нм/с при энергии ионов до 500 эВ, плотности ионного потока аргона до 8 мА/см<sup>2</sup> и температуре до 1000 °С;



- рекомендованы технологические режимы (температура, энергия ионов, плотность потока ионов, рабочая газовая среда) формирования как поли-, так и монокристаллических слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  толщиной до 100 нм на монокристаллическом кремнии. Для получения гетероструктуры (темплейта) монокристаллический кремний-монокристаллический слой твердого раствора может использоваться магнетронное распыление однородной компактной мишени в условиях как эпитаксии, так и эндотаксии;

- показана возможность использования разработанного технологического процесса для создания ультрафиолетовых светодиодов, фотодиодов и диодов Шоттки на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , в том числе на базе темплейтов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}$ .

#### Апробация работы:

Основные теоретические и экспериментальные результаты диссертации отражены в работах, опубликованных в ведущих отечественных изданиях, в материалах докладов международных и всероссийских конференций и семинаров и докладывались на международной научно-технической конференции «Микро-нанотехнологии в электронике» (Приэльбрусье, Россия, 2009 г.), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Физика полупроводников и наноструктур, полупроводниковая опто- и наноэлектроника» (Республика Дагестан, г. Махачкала, 2009 г.), X Юбилейной международной научной конференции "Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии" (Ставрополь, 2010г), IV Международной конференции по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века» (Москва, 2010 г.), III Международной научно-технической конференции "Микро- и нанотехнологии в электронике" (Нальчик, 2010 г.), II Всероссийская научно-техническая конференция «Состояние и перспективы развития полупроводниковой техники» (Республика Дагестан, г. Махачкала, 2012 г.), XI Международная научная конференция "Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии" (Ставрополь, 2012 г.), IX Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические

системы для материаловедения и наноматериалов», (Астрахань, 2012 г.), VI Международной научно-технической конференции «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014 г.).

Опубликовано 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

## Глава 1 Твердые растворы $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ и применение в электронике

### 1.1 Кристаллическая структура карбида кремния, нитрида алюминия и их твердых растворов

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования кристаллов карбида кремния ( $\text{SiC}$ ), широкозонного полупроводника с преимущественно ковалентным типом химической связи установили, что  $\text{SiC}$  может иметь различную кристаллическую структуру — кубическую  $\beta\text{-SiC}$ -структуру ( $3\text{C—SiC}$ ), стабильную до приблизительно  $2000^\circ\text{C}$ , а также гексагональную и ромбоэдрическую  $\alpha\text{-SiC}$ -структуру ( $2\text{H—SiC}$ ,  $4\text{H—SiC}$ ,  $6\text{H—SiC}$  и  $n\text{H—SiC}$ ,  $15\text{ R}$ ,  $21\text{ R}$  и др.), стабильную при более высоких температурах [9].

Свойства основных политипов карбида кремния представлены в таблице 1.1., их структуры показаны на рисунке 1.1.

Таблица 1.1 - Свойства основных политипов карбида кремния

Политип	3C ( $\beta$ )	4H	6H ( $\alpha$ )
Кристаллическая структура	Кубич.	Гексагон.	Гексагон.
Постоянные решётки (Å)	4,35	3,0; 10,0	3,0; 15,1
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	3,21	3,21	3,21
Ширина запрещенной зоны (эВ)	2,36	3,23	3,05
Теплопроводность (Вт/см·К)	3,6	3,7	4,9

Альфа карбид кремния ( $\alpha\text{-SiC}$ ) является наиболее часто встречающимся политипом. Этот политип образуется при температуре свыше  $1700^\circ\text{C}$  и имеет гексагональную решётку, кристаллическая структура типа вюрцита.

Бета-модификация ( $\beta\text{-SiC}$ ), с кристаллической структурой типа цинковой обманки (аналог структуры алмаза), образуется при температурах ниже  $1700^\circ\text{C}$ . До недавнего времени бета-форма имела сравнительно небольшое коммерческое использование, однако, в настоящее время в связи с использованием его в качестве гетерогенных катализаторов интерес к ней увеличивается. Нагревание бета-формы до температур свыше  $1700^\circ\text{C}$  способно приводить к постепенному переходу кубической бетаформы в гексагональную ( $2\text{H}$ ,  $4\text{H}$ ,  $6\text{H}$ ,  $8\text{H}$ ) и

ромбическую (15R). При повышении температуры и увеличении времени процесса все образующиеся формы переходят в конечном итоге в гексагональный альфа-политип 6H [9].

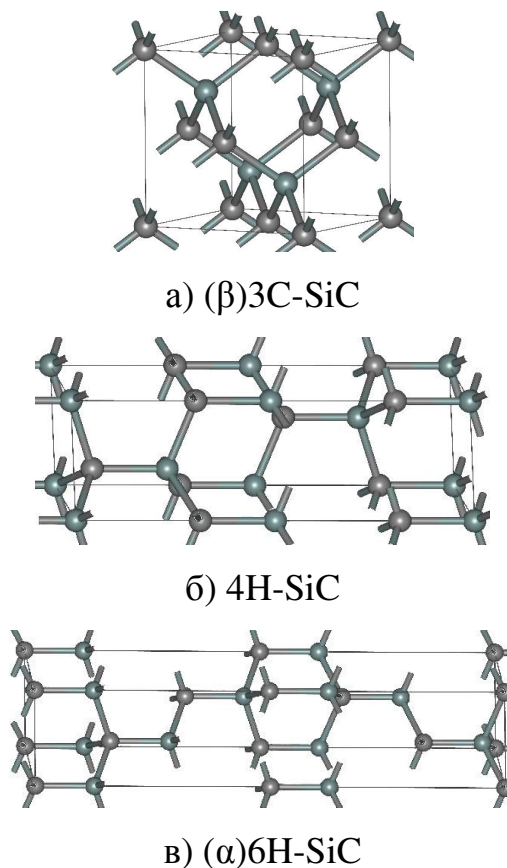


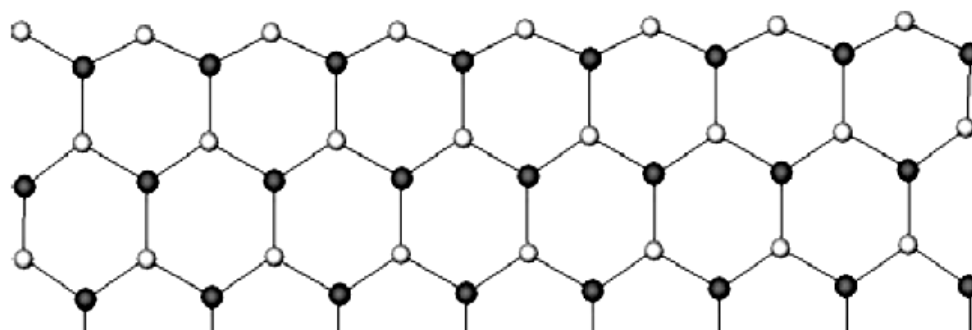
Рисунок 1.1 - Структуры основных политипов SiC

Структурные отличия политипов определяются только порядком чередования и периодом повторяемости слоёв в направлении кристаллографической оси Z, типом примитивной элементарной ячейки, а также степенью гексагональности. Степень гексагональности определяется как отношение числа гексагональных слоёв (т. е. слоёв, окружённых одноимёнными слоями) к общему числу слоёв в элементарной ячейке, выраженное в процентах.

Нитрид алюминия – материал с ковалентными связями, имеющий гексагональную кристаллическую структуру, которая является аналогом структуры сульфида цинка, известной как вюрцит. Материал устойчив к очень

высоким температурам в инертных атмосферах. Анализ литературных источников показывает, что благодаря кристаллохимической близости SiC с AlN возможно получение твердых растворов с плавающей шириной запрещенной зоны – варизонные структуры. Согласно последним исследованиям, твердые растворы на основе карбида кремния и нитрида алюминия  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  образуют непрерывный ряд с плавным изменением ширины запрещенной зоны от 3,25 до 6,2 эВ и постоянной решетки от  $a = 3,076 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,048 \text{ \AA}$  при  $x = 0$  до  $a = 3,114 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,986 \text{ \AA}$  при  $x = 1$ . Переход от непрямоугольной к прямоугольной структуре происходит при  $x \geq 0,3$ . В настоящее время также решена проблема управления составом и типом электропроводности этих твердых растворов при их сублимационной эпитаксии. Благодаря высокой теплопроводности, механической, химической и радиационной стойкости они перспективны для приборных структур. Близость параметров решеток и коэффициентов температурного расширения SiC и  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , а также идентичность технологии синтеза позволяют получать пленки  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с малым числом дефектов.

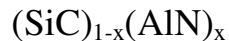
Твердые растворы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  имеют структуру вюрцита и, как правило, встречаются в фазе 2Н. Схематическое изображение структуры твердого раствора показано на рисунке 1.2.



● - Si или Al, ○ - C или N

Рисунок 1.2 - Схематическое изображение структуры твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

## 1.2 Зонная структура и термодинамика образования твердых растворов



Гетеровалентные псевдобинарные твердые растворы отличаются от ограниченных твердых растворов примесей в полупроводниках некоторыми специфическими свойствами, которые приводят к целому ряду структурно-термодинамических особенностей. Одно из важнейших следствий - определяющая роль ассоциаций, которые необходимо учитывать при энергетическом анализе условий образования и стабильности этих растворов. Другим важным следствием является изменение параметров кристаллической и зонной структуры.

Почти полное отсутствие экспериментальных данных о зонной структуре, теплотах смешения и методах их теоретической оценки, затрудняют построение общей модели взаимодействия атомов в псевдобинарных растворах  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .

Характер большинства электрофизических, и даже многих не энергетических свойств твердых тел, обусловлен особенностями движения электронов проводимости. Поэтому для глубокого понимания тех или иных явлений в твердых телах определение зонной структуры является одной из первоочередных задач. К тому же, знание структуры зон делает возможным прямое вычисление сложных физических характеристик вещества. Речь идет об оптических свойствах, фононных спектрах и даже о весьма малых добавках к энергиям связи, зависящих от типа кристаллической структуры.

Для конкретных расчетов зонной структуры твердых тел используют несколько методов, отличающихся друг от друга различным выбором вида потенциала при решении уравнения Шредингера. Наиболее часто используемыми методами расчета зонной структуры являются [10-12]:

- а) метод линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО - метод)
- б) метод функций Грина (Корринга-Кона-Ростокера или ККР-метод);
- в) метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ-метод);

- г) метод эмпирического псевдопотенциала (ЭПП);
- д) метод, основанный на диэлектрической теории полупроводников.

Выбор того или иного метода расчета необходимо связывать со спецификой исследуемой системы. Если физические свойства системы обусловлены энергетическими состояниями внутренних электронов (например, 3d-металлов), то предпочтительнее пользоваться методами сильной связи, в частности, ЛКАО - методом. Для кристаллов с направленными химическими связями, не обладающими плотной упаковкой, к которым относятся многие полупроводники, предпочтительнее методы, учитывающие, что потенциал между атомами почти постоянен, и сильно увеличивается непосредственно при приближении к самому атому. Сюда можно отнести (ОПВ) и (ЭПП) методы.

Диэлектрическая двухзонная теория бинарных полупроводниковых соединений типа  $A^N B^{8-N}$ , впервые была предложена Филипсом [13]. Она не дает такой полной информации о волновых функциях электронов, о матричных элементах или о симметрии кристаллов, как другие методы (ЛКАО, ОПВ). В диэлектрической теории как и в методе эмпирического псевдопотенциала используются собственные вектора для кристаллического потенциала, которые подбираются эмпирически для данного типа химической связи. Однако необходимо отметить, что в случае диэлектрической теории полупроводников требуется эмпирических данных в 3 раза меньше, чем в ЭПП. Правда, диэлектрическая теория не дает полной картины зонной структуры во всей зоне Бриллюэна, как ЭПП, а лишь в точках высокой симметрии. Однако для решения большинства задач подобная картина зонной структуры вполне приемлема. Наконец, диэлектрическая теория может предсказать и просто описать изменение зонной структуры твердых растворов полупроводниковых соединений в зависимости от состава [14]. Все это, в сочетании с простотой данной теории, и обуславливает ее выбор при расчете зонной структуры гетеровалентных псевдобинарных твердых растворов  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ .

В основе диэлектрической теории бинарных полупроводников  $A^N B^{8-N}$  лежит соответствие между видом связей в полупроводниках и их зонной

структурой. Согласно этой теории предполагается [13,15], что величина  $E_q$  разделяется на две части: симметричную часть кристаллического потенциала или ковалентную запрещенную зону  $E_h$  и антисимметричную часть или ионную запрещенную зону  $C$ , т.е.

$$E_q = E_h + C, \quad (1.1)$$

$$|E_q|^2 = E_h^2 + C^2. \quad (1.2)$$

Для элементарных кристаллов, таких как  $C$ ,  $Si$ ,  $Ge$  величина ионной составляющей запрещенной зоны  $C = 0$  и, таким образом,  $E_q = E_h$ .

Представление  $E_h$  как функции от ковалентного радиуса (который равен половине межатомного расстояния) соответствует действительно наблюдаемой картине, т.к. и симметричный форм-фактор псевдопотенциала является величиной постоянной для кристаллов, в которых имеет почти одинаковую величину, например, для ряда  $Ge$ ,  $GaAs$ ,  $ZnSe$ ,  $CuBr$ .

Для частично ионных кристаллов, таких как  $GaAs$ ,  $SiC$ ,  $BeO$  и ряда других, в которых  $C \neq 0$ , этот параметр удобнее оценить из разности экранирующих потенциалов, зная что взаимодействие двух ионных остовов элементов в кристалле экранировано их электронными облаками. Эта разность экранирующих потенциалов оценивается в точках "соприкосновения" элементов, т.е. на расстоянии их ковалентного радиуса. Отсюда:

$$C(A, B) = b \left( \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} \right) e^{-\frac{K_S r_{AB}}{2}}, \quad (1.3)$$

где  $Z_A$  и  $r_A$  - валентность и ковалентный радиус элемента  $A$  (при нормальном давлении) [13];

$K_S$  - линейризованное волновое число экранировки Томаса-Ферми, которое, в свою очередь, определяется из выражения:



$$K_S = 4K_F / (\pi a_0)^{1/2}, \quad (1.4)$$

где  $K_F^3 = 3\pi^2 N$  - волновое число Ферми для всех валентных электронов в кристалле ( $N = 8$  электронов в единице элементарной ячейки);

$a_0$  - первый борковский радиус электрона, равный 0,529 нм.

В (1.4)  $a_0$  есть расстояние между А и В. Параметр введен в уравнение для учета того факта, что линейризованный экранирующий фактор Томаса-Ферми, взятый в длинноволновом приближении, оказывается переоцененным на коротких расстояниях. Для кристаллов со структурой алмаза, вюрцита и цинковой обманки экспериментально был найден параметр  $b = 1,5 \pm 10\%$  [15].

Подобным методом невозможно оценить зонную структуру кристаллов по всей зоне Бриллюэна, но он позволяет в точках высокой симметрии определить некоторые важные параметры.

Помимо бинарных полупроводников  $A^N B^{8-N}$  на основе диэлектрической теории полупроводников, могут быть проведены также оценки зонных параметров гетеровалентных псевдобинарных твердых растворов. В сплавах типа  $(AB)_x(CD)_{1-x}$  предполагается, что длина связей, а также параметры  $C$  и  $D_{cp}$  изменяются с изменением состава по линейному закону от значений соответствующих  $(AB)$  до значений, которые имеют  $(CD)$ . В отличие от этого, значения энергий запрещенных зон  $E_{qi}$  не являются линейной функцией от состава. Изменение величин энергий запрещенных зон компонентов, с изменением состава твердого раствора можно аппроксимировать выражением, которое вытекает из "золотого правила" Ферми [14]:

$$E_i(x) = E_i^0(x) - x(1-x)C_e, \quad (1.5)$$

где  $E_i(x)$  - энергия  $i$ -той запрещенной зоны при составе  $x$ ;

$E_i^0(x)$  - энергия  $i$ -ой запрещенной зоны, вычисленной в приближении виртуального кристалла. В таком приближении энергия аппроксимируется параболической зависимостью от мольного состава  $X$ :

$$E_i^{\circ}(x)=a_i+b_ix+C_i^{\circ}X^2, \quad (1.6)$$

где  $a_i$  и  $b_i$  задаются краевыми значениями  $X$  для соединений (AB) и (CD).

Подставляя (1.5) в (1.6), получаем параболическую зависимость изменения запрещенных зон энергии  $E_i(x)$  от состава твердого раствора:

$$E_i(x)=a_i+b_ix+c_ix^2, \quad (1.7)$$

где  $c_i=c_i^{\circ}+c_e$  - общий параметр прогиба энергии  $E_i(x)$  отношению к линейной интерполяции в точке  $X = 0,5$ .

Этот параметр, возникающий при смешивании двух соединений из-за разупорядочения кристаллической решетки, разделен на две части. Одна часть, собственный параметр прогиба  $C_i^{\circ}$ , подсчитывается в приближении виртуального кристалла, а другая часть - несобственный параметр прогиба  $C_e$  возникает благодаря периодичной структуре образовавшегося твердого раствора, которая оценивается по формуле:

$$C_e = \frac{1}{\delta E(C_{A-C}^2 + C_{BD}^2)}, \quad (1.8)$$

где  $C_{A-C}$  - разность линейно экранированных ионных потенциалов компонентов А и С.

Параметр  $\delta E$  находится из сравнений с экспериментальными данными для известных полупроводниковых твердых растворов. Для гомеовалентных твердых растворов  $\delta E \approx 0,98$  эВ, а для гетеровалентных соединений, к которым относятся псевдобинарные твердые растворы типа SiC- $A^{III}N$ , величина  $\delta E \approx 4$  эВ.

Применение диэлектрической теории полупроводников, непосредственно к твердым растворам на основе  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$  сталкивается с рядом трудностей, связанных, в первую очередь, с отсутствием многих необходимых параметров

зонной структуры компонентов твердых растворов. Расчет же отсутствующих параметров по диэлектрической теории при сравнении с экспериментом дает неточные результаты.

В связи с этим, для удовлетворительного согласия теоретических предсказаний с экспериментальными значениями межзонных переходов, необходима переоценка некоторых коэффициентов и масштабных параметров, используемых в расчетах по диэлектрической теории полупроводников. Прежде всего, это касается коэффициентов и степенных показателей, необходимых для расчета ковалентной  $E_h$  и ионной  $S$  энергий, определяющих значения энергий запрещенных зон, а также их структуру.

Расчет термодинамических параметров твердых растворов наряду с зонными представляется важным в связи с определением условий их получения. Знание таких величин, как энтальпия и энтропия твердого раствора, позволяют прогнозировать возможные пути получения, области смешивания и взаимной растворимости компонентов, интервал температур существования.

Расчет термодинамических параметров твердых растворов  $\text{SiC-AlN}$  проводится как в рамках диэлектрической теории полупроводников, так и на основе кристаллоэнергетической модели гетеровалентных твердых растворов. Классической считается фазовая диаграмма, предложенная Зангвилем и Рухом [16]. Рассчитанные ими значения критической температуры для твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  предполагают наличие возможности образования твердых растворов только при температурах выше 2000 К или же исключительно при малых концентрациях одной из компонент (при  $x \rightarrow 0$  и  $x \rightarrow 1$ ). Современные методы получения твердых растворов показали возможность образования таковых во всем диапазоне  $x$  и при гораздо более низких температурах. В связи с этим возникает необходимость согласования экспериментальных и теоретических данных и уточнения фазовой диаграммы.

### 1.3 Возможные области применения гетерокомпозиций на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

Стремительное развитие современной электроники, атомной промышленности, ядерной энергетики, военной и космической техники предъявляет высокие требования к свойствам электронных приборов и устройств в условиях повышенной температуры, уровне радиации и химической активности. Приборы на основе традиционных полупроводниковых материалов (Si, Ge, AsGa и т.д.) не способны удовлетворить комплексу этих требований. Благодаря уникальным свойствам твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , приборы на их основе имеют ряд преимуществ перед традиционными кремниевыми и арсенидогаллиевыми аналогами (таблица 1.2) [1,17].

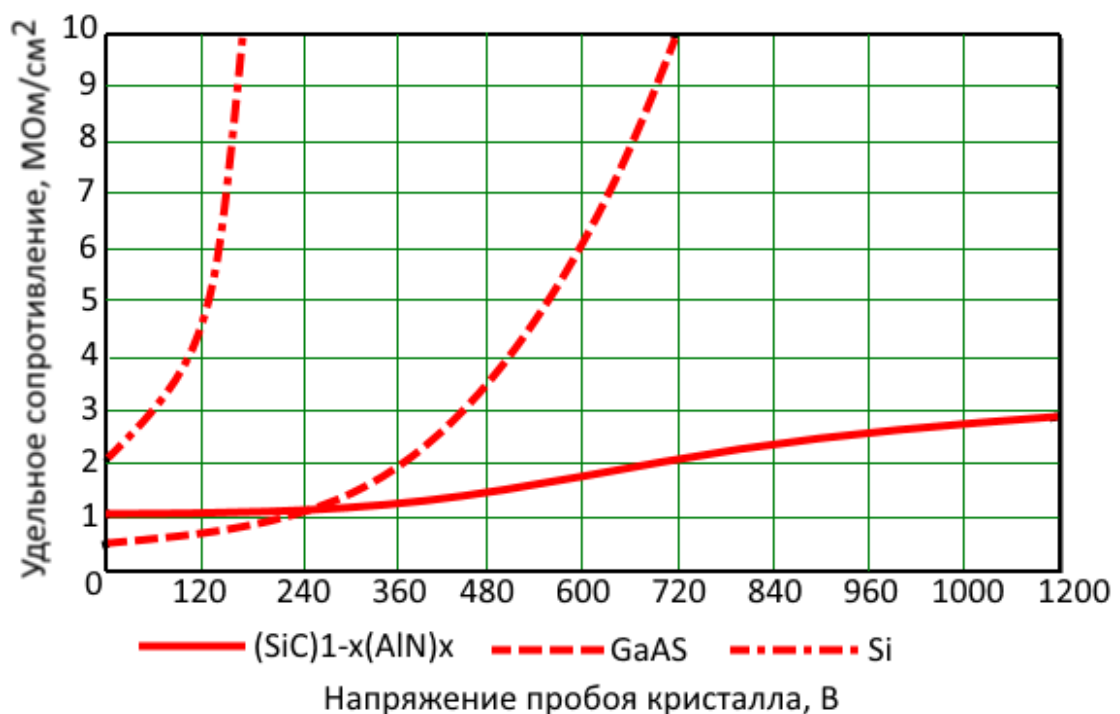
Во-первых, это увеличение температурного диапазона эксплуатации  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  приборов (теоретически до 1000 °C), а также возможность создания приборов, излучающих во всем диапазоне видимого света вплоть до ультрафиолета.

Во-вторых, это значительное снижение сопротивления в открытом состоянии и, следовательно, увеличение удельной мощности прибора (рисунок 1.3).

В-третьих, высокая теплопроводность карбида кремния (на уровне меди) в сочетании с меньшим сопротивлением в открытом состоянии и большей плотностью тока позволяет использовать меньшие по размерам кристаллы, что делает SiC-приборы перспективными для силовой электроники.

Таблица 1.2 - Свойства полупроводниковых материалов

Наименование параметра	Si	GaAs	6H-SiC	$(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$
Ширина запрещенной зоны, эВ	1,12	1,5	3,02	3,02-6,2
Подвижность электронов, $\text{м}^2/\text{с}\cdot\text{В}$	1400	9200	360	280
Подвижность дырок, $\text{см}^2/\text{с}\cdot\text{В}$	450	400	50–70	30–50
Критическая напряженность электрического поля, МВ/см	0,25	0,3	3–4	4–12
Теплопроводность, Вт/(см·К)	1,5	0,5	3–5	5-15
Температура Дебая, К	640	400	1430	$\geq 1800$

Рисунок 1.3 – Зависимость удельного сопротивления ( $R_{\text{он}}$ ) от пробивного напряжения

Отмеченные особенности свойств  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ -материалов оказывают влияние на конструктивно-технологические решения при использовании технических средств нового поколения.

Благодаря этому на базе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  могут быть созданы следующие электронные устройства [17-20]:

## 1 Светодиоды

Для оптоэлектронных приборов применение твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  обеспечивает создание высокоэффективных устройств светодиодов с широким спектром излучения, в том числе в ультрафиолетовой области с длиной волны в максимуме спектра от 350 нм до, по крайней мере, 240 нм. В настоящее время рядом ведущих зарубежных фирм: Cree (США), Lumileds (США), NASA (Glen Research Center, США), Siemens, Osram Opto Semiconductor, Hitachi, Toshiba, Nokia проводятся исследования и разработки светодиодов, излучающих в ультрафиолетовой области спектра (УФИД) с длиной волны в максимуме спектра от 400 нм (ближняя ультрафиолетовая область) до 240 нм (дальняя ультрафиолетовая область). Конечная цель этих работ - замена газоразрядных источников излучения (к примеру, ртутных и дейтериевых ламп) на твердотельные источники. По сути дела, повторяется хорошо известная ситуация для видимой области спектра – замена ламп накаливания на полупроводниковые светодиоды. Решаются практически важные задачи в спектрофотометрии, медицине, анализе состава газовых и жидких сред, оптической связи в космосе и ряде других областей.

## 2 Диоды Шоттки

Основными преимуществами  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  диодов Шоттки являются:

- очень малое (практически нулевое) время восстановления основных носителей заряда при переключениях;
- более высокое напряжение пробоя, чем у кремниевых приборов;
- высокая температура функционирования (до 175 °С);
- высокая частота переключения (до 500 кГц), что позволяет уменьшить фильтр электромагнитных помех и размеры других пассивных компонентов;
- уменьшение или исключение активных или пассивных демпферных цепей.

Сопротивление перехода в прямом смещении у диодов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  Шоттки увеличивается с ростом температуры благодаря снижению подвижности электронов при повышенных температурах. При увеличении температуры ток

уменьшается при том же значении прямого напряжения, что позволяет соединять диоды параллельно, при этом не возникает неравномерного распределения токов [21].

Во время переходного процесса при выключении ток обратного восстановления у  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  диода Шоттки отсутствует. Однако имеется небольшой ток смещения, требуемый для перезарядки емкости перехода Шоттки, который не зависит от температуры, тока и скорости нарастания тока  $di/dt$ . При этом у кремниевого FRED-диода имеется большой заряд обратного восстановления, который быстро увеличивается с ростом температуры, прямого тока и обратной скорости нарастания тока  $di/dt$ , что увеличивает потери на переключение и приводит к огромным нагрузкам на ключевом элементе или диоде в типичных импульсных схемах силовой электроники (корректоры коэффициента мощности или силовая часть привода).

Диоды Шоттки на базе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  могут применяться в импульсной силовой электронике: в схемах корректоров коэффициента мощности (ККМ), в приводах электродвигателей и др. Их использование в схемах ККМ на высоких частотах позволяет достичь к.п.д. устройства до 95%, тогда как эффективность ККМ с использованием кремниевых приборов резко падает с повышением частоты.

### 3 Мощные диоды на основе p-n-перехода

Широкое распространение диод Шоттки получил благодаря малому времени обратного восстановления. Однако для мощной электроники необходимы приборы на основе p-n-перехода, поскольку при кратковременном превышении обратного смещения величины напряжения пробоя диода на основе p-n-перехода полностью восстанавливает свои свойства при условии, что мощность на нем не превысила максимального значения.

Обратный ток в  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  диодах очень мал и находится за пределами чувствительности измерительной аппаратуры. Заметный обратный ток проявляется лишь при температурах выше 600 К.

При комнатной температуре время жизни неравновесных носителей заряда  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  p-n-диода может достигать порядка 1 мкс, что обеспечивает глубокую модуляцию базы диодов, рассчитанных на обратное напряжение до 10 кВ [22, 23].

#### 4. Фотоприемники УФ-диапазона.

Благодаря высокому практическому интересу к оптоэлектронным приборам УФ-диапазона к началу XXI века сформировалось направление «ультрафиолетовая фотоэлектроника». Причиной этого стала острая потребность в приборах данного класса для решения прикладных задач в таких областях, как медицина, экология, астрономия, а также в ряде военных и аэрокосмических приложений.

Фотоприемные устройства для УФ-области спектра должны обладать малыми темновыми токами, высокой чувствительностью, быстродействием, а также стабильностью эксплуатационных параметров. Спектральная чувствительность таких фотодетекторов определяется многими факторами, главный из которых – ширина запрещенной зоны используемого полупроводника. С этой точки зрения наиболее перспективны материалы с шириной запрещенной зоны более 3 эВ. На основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  могут быть разработаны фотоприемники, работающие в диапазоне длин волн 180–400 нм. Несмотря на то что на данный момент времени приоритетными материалами УФ-фотоэлектроники являются GaN и AlN–GaN, твердые растворы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  могут занять свою нишу в следующих областях:

- высокотемпературная УФ-фотоэлектроника;
- контроль излучения мощных УФ-эксимерных лазеров, УФ-ламп и других источников (фотодетекторы на основе  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  наиболее стабильны при длительной засветке УФ-излучением);
- регистрация бактерицидного УФ-излучения;
- контроль возгорания, детекторы пламени, датчики электрической искры.

К наиболее часто используемым типам УФ-фотоприемников относятся фотодиоды с мелким p–n-переходом, гетерофотодиоды с широкозонным окном, а



также поверхностно-барьерные структуры: диоды Шоттки, МДП-структуры с туннельно прозрачным диэлектриком. Фотодиоды с барьером Шоттки обладают рядом преимуществ по сравнению с обычными фотодиодами, у которых потенциальный барьер, разделяющий носители заряда, находится в объеме полупроводника. Повышенная УФ-чувствительность связана с тем, что возбуждаемые коротковолновым излучением носители заряда разделяются электрическим полем у самой поверхности, т.е. непосредственно в области поглощения квантов высоких энергий. В сравнении с биполярными фотоприемниками, фотодиоды с барьером Шоттки отличаются высоким быстродействием.

Спрос на приборы и изделия, основанные на широкозонных полупроводниках, имеет устойчивую тенденцию к росту. За последние пять лет рынок SiC приборов увеличился в три раза, что свидетельствует о перспективности исследований и разработок, проводимых в области твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  [24, 25].

#### 1.4 Характеристика и методы получения подложек для изготовления электронных устройств на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

В области оптической и силовой (в том числе и быстродействующей) электроники высокий интерес представляют эпитаксиальные структуры на основе широкозонных полупроводниковых материалов. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими характеристиками обуславливают огромные перспективы использования этих материалов для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения. В СВЧ-электронике повышенной мощности доминируют композиции GaN/AlN/SiC. В оптоэлектронике лидируют структуры GaAlN/SiC, обеспечивающие работу в УФ-области спектра. Для микросистемной техники важны такие свойства

(SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub>, как твердость и теплопроводность, а также наличие пьезоэффекта у чистого нитрида алюминия [25, 26].

Реализация высоких потенциальных возможностей этих материалов тормозится из-за отсутствия качественных эпитаксиальных слоев данных материалов. Для того, что бы получить данные материалы необходимо иметь подложки, у которых бы параметры решеток не только отличались бы менее чем на 5%, но и сам процесс производства таких подложке был бы рентабельным. Это означает, что подложки должны быть достаточно дешевыми, а их изготовление должно быть технологичным.

Можно выделить ряд технических требований, предъявляемых к подложкам для устройств на основе современных широкозонных полупроводников и определяющих эффективность создания на их основе широкой номенклатуры электронно-компонентной базы [27]:

- диаметр не менее 50 мм и до, по крайней мере, 100 мм;
- толщина  $350 \pm 50$  мкм;
- структурная политипная однородность (относится к твердым растворам, имеющим несколько политипных модификаций);
- возможность получения различных типов проводимости;
- плотность дислокаций менее  $10^3 \text{ см}^{-2}$ .

Дополнительные требования к подложке могут выдвигаться в отношении качества ее предэпитаксиальной подготовки.

Максимальный размер коммерчески доступных подложек карбида кремния гексагональных модификаций 4Н- и 6Н в настоящее время ограничен 4 дюймами. При выполнении совокупности вышеуказанных требований стоимость монокристаллической подложки SiC на сегодня составляет порядка \$2000. Стоимость же кремниевой подложки аналогичного диаметра составляет \$100, что более чем на порядок ниже. Объем же мирового рынка устройств на базе карбида кремния и его твердых растворов составляет 4млн.\$/год и может вырасти более чем в 50 раз при условии значительного снижения их стоимости подложечного материала [28].

Выращивание монокристаллов карбида кремния – достаточно сложная техническая задача. Главной проблемой является отсутствие у него жидкой фазы при реально достижимых давлениях, а также высокие температуры синтеза [29–31].

Наиболее распространенным методом синтеза является метод сублимации. Он применяется как для получения абразивного материала, так и для выращивания монокристаллов, предназначенных для полупроводниковой электроники. Метод основан на переносе материала от горячего источника к затравке, находящейся при более низкой температуре. В качестве источника используется шихта (измельченный карбидокремниевый порошок). Температуры сублимационного роста находятся в диапазоне 1800–2600 °С.

Особенно активно работы по получению карбидокремниевых монокристаллов велись в СССР при Ленинградском электротехническом институте (ЛЭТИ). Данный метод выращивания карбида кремния в виде объемного монокристалла-слитка назван «методом ЛЭТИ». Метод позволяет осуществлять сравнительную управляемость процесса образования кристаллов, постепенным увеличением скорости их роста [32].

«Метод ЛЭТИ», основан на следующих положениях:

- классическая схема конденсации пересыщенного пара на монокристалл-затравку (для управления процессом зародышеобразования);
- ограничение на начальном этапе кристаллизации скорости роста за счет реализации данной стадии в атмосфере инертного газа (для подавления спонтанного зарождения и образования поликристалла);
- откачка инертного газа из камеры вплоть до вакуума (для обеспечения постепенного увеличения скорости роста до нескольких миллиметров в час).

В качестве затравок на начальной стадии разработок использовались монокристаллы Лели, а в качестве источника – поликристаллический карбид кремния, предварительно синтезированный из кремния и углерода полупроводниковой чистоты.

При использовании «метода ЛЭТИ» в дальнейшем удалось вырастить кристаллы диаметром до 4 дюймов (примерно 100 мм) (рисунок 1.4). Следует заметить, что в настоящее время метод ЛЭТИ является по сути единственным промышленно применяемым способом синтеза монокристаллического карбида кремния. Так в незначительно модифицированном виде данный метод используется мировым лидером, фактически монополистом на рынке монокристаллического SiC, американской компанией Cree [33, 34].

Недостатками сублимационных методов являются неуправляемое зарождение кристаллов и дендритный характер их роста, что приводит к разбросу электрических и структурных параметров кристаллов, выращенных в одном процессе. Кроме того, высокие температуры выращивания (до 2600 °C) создают серьезные трудности для стабилизации режимов роста, прежде всего вследствие существенного дрейфа параметров графитового нагревателя при этих температурах.



а – слитки SiC (вид сверху и сбоку); б – подложки SiC

Рисунок 1.4 - Монокристаллы SiC диаметром 75 мм, выращенные методом ЛЭТИ

Одной из важных проблем является уменьшение плотности дефектов в выращиваемых монокристаллах и, в частности, уменьшение плотности микропор, что имеет огромное значение при создании силовых приборов. Факторов, влияющих на качество выращиваемых кристаллов достаточно много. И одним из

немаловажных является качество поверхности затравки. Особенности основного на настоящий момент метода получения объемных монокристаллов карбида кремния – метода ЛЭТИ – таковы, что исключить влияние затравки на растущий кристалл, путем, например, уменьшения ее размера, невозможно. Диаметр растущего монокристалла определяется диаметром затравки и его разрачивание в процессе кристаллизации возможно лишь в небольших пределах.

Метод получения подложек SiC относятся к росту объемных монокристаллов SiC, которые, хотя и могут быть получены большого диаметра и высокого уровня качества, но имеют весьма высокую себестоимость [35, 36].

Для развития промышленных технологий ключевую роль играет интеграция твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  в кремниевую электронику, поэтому чрезвычайно важно выращивать эпитаксиальные пленки этих твердых растворов на кремнии. Однако, из-за значительной разности в параметрах решеток (до 15%) при классических методах гетероэпитаксии, т.е. при упорядоченном росте этих материалов на поверхности монокристаллов кремния, нарастает упругая энергия, которая приводит к появлению большого количества дислокаций несоответствия решеток и, даже к появлению трещин в пленках. На дислокациях происходит рассеяние носителей заряда, что не позволяет использовать такие образцы в полупроводниковых приборах. До настоящего времени проблема получения ненапряженных пленок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на кремниевых подложках не решена.

В связи с этим актуальной является задача поиска общего подхода, позволяющего выращивать низкодефектные пленочные слои при большой разнице между параметрами решетки пленки и подложки без создания промежуточного буферного слоя другого материала. На сегодняшний день существуют способы выращивания пленок из растворов и расплавов, испарение и конденсация, методы твердофазного роста, методы химических транспортных реакций (CVD и MOCVD), методы молекулярной лучевой эпитаксии, катодного распыления, различные электрохимические методы осаждения и ряд других методов. Общей чертой всех перечисленных методов является то, что компоненты, образующие пленку, поступают на поверхность подложки из

внешней среды. Исключением является, пожалуй, метод твердофазного диффузионного спекания. В процессе роста данным методом пленка растет посредством взаимной диффузии компонентов, движущихся навстречу друг другу. При взаимодействии компонентов образуются либо твердые растворы, либо химические соединения. Эти методы хорошо известны и подробно описаны [37-50].

Однако, между карбидом кремния и кремнием разница в параметрах решеток достигает 19%. Более того, классическими методами на кремниевых подложках можно вырастить пленки карбида кремния только кубической модификации, поскольку кремниевая подложка, сама обладающая кубической симметрией, задает при стандартном способе роста пленок подобную себе кубическую симметрию пленке карбида. Но для роста же пленок GaN, AlN, ZnO нужна решетка гексагональной симметрии.

В последнее время стала актуальной задача поиска способов, позволяющих нивелировать разницу в параметрах решеток пленки и подложки. Основная идея этих методов – внедрение пор в приповерхностный слой подложки [51-53]. Действительно, с одной стороны, поры могут играть роль “демпфера” напряжений возникающих, из-за разницы в коэффициентах термического расширения пленки и подложки, поскольку уменьшается площадь контакта пленки с кристаллической поверхностью подложки. С другой стороны, поры являются интенсивным стоком материала пленки, поскольку, согласно термодинамике, энергетически выгодно зарождение новой фазы во всякого рода впадинах. Однако при подобных методах роста возникает другая проблема: для получения совершенных по структуре слоев необходимо с одной стороны, чтобы пленки были кристаллоориентированными, а с другой стороны не напряженными. При обычном способе роста очень сложно удовлетворить этим двум условиям. Ориентацию пленки задает кристаллическая структура подложки. Чем больше отличается кристаллическая структура и симметрия пленки от структуры и симметрии подложки, тем более напряженной и более дефектной вырастает пленка. Даже в том случае, если структуры пленки и подложки близки, но

поверхность подложки неоднородна и содержит различного рода дефекты, царапины, ямки травления и т.п. качество растущего слоя пленки резко ухудшается. Поэтому внедрение пор в поверхностный слой подложки, несмотря на возможность релаксации механических напряжений, резко снижает ориентационные свойства поверхности подложки. Сложность получения упорядоченного слоя пленки заложена в самой природе фазового превращения первого рода, в результате которого получают пленки. Процесс фазового превращения – случайный процесс. При гомогенном превращении одной фазы в другую по всему объему старой фазы возникают зародыши новой фазы, каждый из которых имеет свои размеры. Сливаясь друг с другом, они образуют поликристаллический материал. Именно для уменьшения случайности процесса зарождения при выращивании монокристаллов используют, так называемые затравки – специальным образом приготовленные кристаллы, на которые и осаждается материал материнской фазы. При росте гомогенных кристаллов, условия осаждения подбирают таким образом, чтобы материнская фаза осаждалась только на затравке, а в окружающем пространстве новая фаза не зарождалась бы. При гетероэпитаксиальном росте пленок на кристаллических подложках роль затравки играет подложка. Поскольку кристаллическая структура подложки отличается от структуры пленки, площадь поверхности подложки, как правило, большая. Поскольку подложки обладают большой площадью поверхности, то процесс зарождения новой фазы, протекает также случайным образом. Роль подложки в данном случае заключается в уменьшении размерности пространства зарождения. При наличии подложки зарождение происходит не во всем объеме старой фазы, а на поверхности подложки. Таким образом, поры, находящиеся на поверхности подложки только увеличивают случайность зарождения и тем самым ухудшают ориентацию слоев. Таким образом, создание пор в приповерхностных слоях подложки кардинально не решает проблемы получения совершенных по структуре слоев  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ .

Более перспективным способом получения не напряженных слоев SiC на кремнии является так называемый метод “сверхроста” и метод “Пендео” [51-53].

Суть этих методов заключается в нанесении специальной маски на поверхность подложки, на которой предполагается растить пленку. Затем в тех местах подложки, которые открыты, выращивается островковая структура. В некоторых случаях на поверхность подложки осаждают островки иного материала. В этом случае сам островок является маской. Например, при росте SiC на Si, в начале, осаждают SiO<sub>2</sub>. В результате на поверхности подложки образуются “столбы” и “впадины”. Потом эту поверхность вновь покрывают маской, так, чтобы открытыми остались только “столбы”. Далее на эти столбы наносят пленку. При этом на начальной стадии, рост пленки происходит на поверхности столбчатых структур, а затем пленка растет латерально, закрывая пустое пространство, как "мостом". Этот рост, по этой причине, называют еще “воздушно-мостовым”. При этом упругие напряжения, по утверждению авторов этих работ, концентрируются в области “столбов”, остальная же часть пленки не содержит напряжений. Такой способ роста очень дорог, не технологичен, а сам процесс выращивания занимает длительное время. Более того, на сегодняшний день, этим способом невозможно получать пленки карбида кремния большой площади. Самое главное, что такие пленки обладают значительной структурной дефектностью.

В последние годы в Дагестанском государственном техническом университете также проводились как самостоятельные [54-57], так и совместные работы с НИТУ «МИСиС» по получению слоев твердых растворов (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> магнетронным распылением мишени на подложках монокристаллического карбида кремния [58-61]. Основное внимание было сосредоточено использованию так называемых составных мишеней для распыления, состоящих из карбида кремния и островковой пленки алюминия. Применялся процесс реактивного магнетронного распыления в среде азота. Получены обнадеживающие результаты по получению монокристаллических слоев твердого раствора на монокристаллическом карбиде кремния при температуре свыше 1000 °С.

В рамках данной работы предлагается метод ионного распыления однородных мишеней нужного состава для создания дешевых и качественных



подложек (темплейтов) на основе слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на монокристаллическом кремнии. С применением ионно-плазменных процессов возможно ионная очистка исходной подложки перед эпитаксией, ионная полировка поверхности подложки, достигающая 14 класс шероховатости, получение эпитаксиального слоя твердого раствора заданного состава с контролируемой скоростью. Кроме того, возможно обеспечение непрерывного и неразрушающего контроля состава поверхности за счет регистрации интегрального сигнала вторичных электронов, возникающий при ионном воздействии на поверхность.

Все процессы реализуются в вакууме без его разрыва, то есть в едином технологическом цикле. Используется стандартное вакуумное оборудование, широко применяемое в электронике, включая различного типа ионные источники с энергией ионов до 5 кэВ.

## Выводы по главе 1

1 Анализ результатов опубликованных работ по теме диссертации показывает, что перспектива практического использования твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  предполагает совершенствование и разработку ионно-плазменных процессов получения гетероструктур (темплейтов) на основе слоев твердого раствора на наиболее экономически целесообразной подложке монокристаллического кремния и использования однородной мишени для магнетронного распыления.

Отмеченные подходы могут позволить продвинуться к решению проблем создания эффективных электронных устройств, используемых в экстремальных условиях эксплуатации.

Сведения и результаты о возможности использования однородной компактной мишени твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при магнетронном распылении для получения гетероструктур кристаллоориентированный слой твердого раствора – монокристаллический кремний практически отсутствуют.

Сведения об использовании составных мишеней для получения слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на монокристаллической подложке SiC только подтверждают справедливость разработки и других подходов.

2 Совершенно очевидно, что использование однородной компактной мишени твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  для магнетронного распыления требует установления кинетики распыления и получения слоев, особенностей получения необходимого состава и структуры многокомпонентных слоев. Необходимо определить и исследовать возможные подходы к формированию кристаллоориентированных, в том числе монокристаллических слоев и гетероструктур на монокристаллической кремниевой подложке. Получение результатов по электрофизическим параметрам слоев твердого раствора и гетероструктур на их основе позволит определить возможность создания более целесообразных искусственных подложек (темплейтов) для электронных устройств.

3 Необходимо уточнить как механизм магнетронного распыления многокомпонентной однородной мишени, так и формирования слоев для прогнозирования кинетики и свойств.

## **Глава 2 Теоретическое обоснование получения слоев твердого раствора в системе SiC-AlN и устройств на их основе**

### **2.1 Критерии образования твердых растворов в системе SiC-AlN**

Твердые растворы можно рассматривать как системы, в которых сохранен порядок расположения элементарных ячеек, но постоянство расположения атомов в узлах элементарной ячейки не всегда соблюдается. Т.е. они представляют собой одну кристаллическую решетку, состав которой в пределах так называемой области гомогенности может изменяться без появления новых фаз.

По структуре твердые растворы могут быть разделены на растворы замещения и растворы внедрения. Первые характеризуются замещением атомами растворенного компонента позиций атомов растворителя в узлах кристаллической решетки. В растворах внедрения атомы растворенного компонента занимают межузельные позиции в кристаллической решетке растворителя. В этом случае растворимые атомы должны быть меньше атомов растворителя и, как правило, меньше размеров междоузлий. Растворы замещения важны для получения твердых растворов в неограниченном диапазоне состава [62].

В растворах внедрения атомы растворенного вещества образуют новый тип связей и их образование возможно лишь при определенных соотношениях компонентов.

В случае образования твердого раствора на основе соединения, при избытке одного элемента образующего соединение, атомы которого занимают в решетке соединения собственные позиции, а позиции другого элемента соединения остаются вакантными, получаются растворы вычитания.

Классификацию твердых полупроводниковых растворов осуществляют также по положению фаз на диаграмме состояния, согласно которым твердые растворы делятся на первичные, промежуточные и неограниченно-непрерывные.

Образование твердого раствора вызывает отклонение от стехиометрии, связанное с неравенством анионов и катионов в соединении. Это ведет к

определенным осложнениям при теоретическом описании свойств образующегося твердого раствора. Поэтому для предсказания свойств получаемых твердых растворов применяют полуэмпирические корреляции.

Вероятность возникновения твердого раствора в системе определяется следующим рядом факторов [63]:

- изоморфизм кристаллических решеток компонентов, составляющих твердый раствор;
- близкое соответствие атомных радиусов элементов, входящих в состав твердого раствора (~10-15 %);
- сходство электрохимических свойств замещаемых и замещающих атомов компонент твердого раствора.

Эти условия являются необходимыми, но недостаточными для образования твердого раствора. Следует учитывать также валентность компонентов и различие в электроотрицательностях, близость электронных конфигураций взаимозамещающихся атомов. Связь атомов в полупроводниковых соединениях носит в основном ковалентный характер, но, как правило, в кристалле имеется и некоторая доля ионных связей. Это сказывается на подчинении правилу нормальной валентности. Электроотрицательность  $X$  представляет собой качественное свойство, выражающее способность нейтрального атома в молекуле притягивать к себе валентные электроны. Разность электроотрицательностей атомов, образующих связь в кристалле, определяет степень ионности этой связи в соединении. Электроотрицательность изменяется с изменением валентности элемента и почти не зависит от типа связи, а также от особенностей строения кристаллической решетки и координационного числа [63].

Надо отметить, что кроме условий образования твердых растворов, о которых упоминалось выше, необходимо совместить и технологические условия образования обоих компонентов твердого раствора. Так, например, температура синтеза карбида кремния SiC и нитрида галлия GaN расположена в диапазонах температур 1870-2570 К и 1170-1470 К соответственно. Напротив, температуры

синтеза нитрида алюминия  $\text{AlN}$  и  $\text{SiC}$  довольно близки – 2270 К, что благоприятствует получению твердых растворов этих компонентов.

Растворимость элементов в полупроводниковом соединении во многом определяется диффузией атомов растворяемого вещества. Диффузия примесей в  $\text{SiC}$  во многом определяет возможность получения новых полупроводниковых соединений на его основе, в том числе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . Диффузия примесей в  $\text{SiC}$  наиболее подробно изучена в [64] и основные результаты приведены на рисунке 2.1.

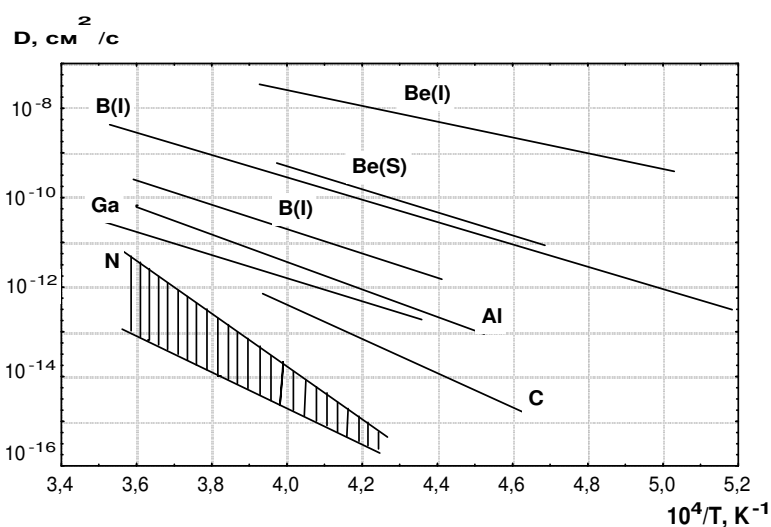


Рисунок 2.1 - Температурные зависимости коэффициента диффузии примесей в карбиде кремния политипа 6H

Максимальная растворимость примеси в полупроводниках зависит от силы межатомных связей в кристаллической решетке. Чем больше атомы примеси искажают связи в полупроводнике, тем меньше их предельная растворимость. В работах [65-68] были построены диаграммы максимальной растворимости элемента  $N_{\max}$  от электроотрицательности  $X$  и соотношения орбитальных радиусов элементов Сименса-Блоха  $r_\delta$  и  $r_\pi$  для карбида кремния (рисунки 2.2 и 2.3).

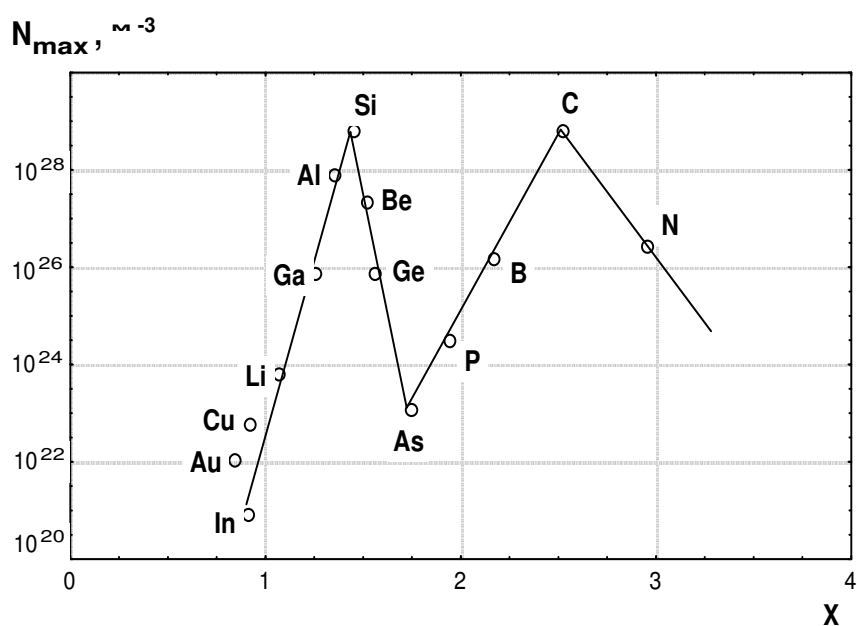


Рисунок 2.2 - Корреляция между электроотрицательностью элемента X и его максимальной растворимостью  $N_{\max}$  в SiC

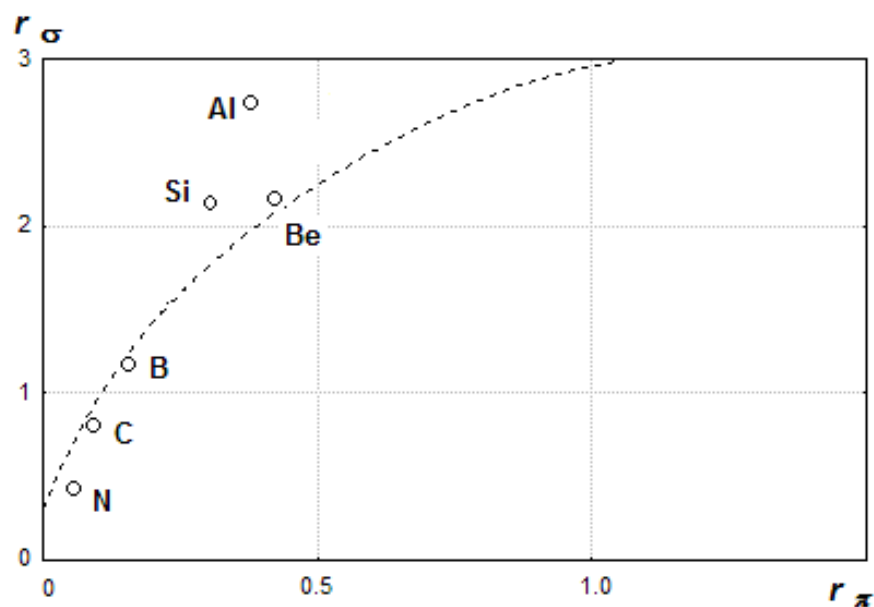


Рисунок 2.3 - Соотношения орбитальных радиусов Сименса-Блоха  $r_{\delta}$  и  $r_{\pi}$  для примесных элементов с максимальной растворимостью в карбиде кремния

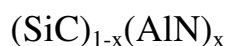
$$N_{\max} > 10^{26} \text{ м}^{-3}$$

Как видно из рисунка 2.2 зависимость между электроотрицательностью элемента X и его максимальной растворимостью  $N_{\max}$  имеет два максимума. При этом при увеличении разницы в электроотрицательности между атомами примеси и атомами кристаллической решетки карбида кремния (Si и C) их максимальная растворимость значительно уменьшается. Исходя из этого графика атомы Al и Be должны хорошо растворяться в подрешетке Si, а атомы B и N – в подрешетке C.

Анализ орбитальных радиусов элементов примесей, представленных на рисунке 2.3, которые являются линейными комбинациями радиусов S и P-орбиталей ( $r_{\sigma} = r_s + r_p$ ,  $r_{\pi} = r_s - r_p$ ), показывает, что для примесей Al, Be, B, N величина  $r_{\pi}$  изменяется в интервале 0,1-0,3 ( $r_{\pi} < r_{\sigma}$ ). Это указывает на ковалентный характер связи, образующийся атомами элементов примесей в SiC.

Таким образом, исходя из изложенных выше зависимостей, можно спрогнозировать возможность получения твердых растворов в системе SiC-AlN как минимум с ограниченной растворимостью компонент.

## 2. 2 Уточнение физико-химической модели образования твердого раствора



Твердые растворы квазибинарной системы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  представляют значительный интерес для устройств экстремальной электроники благодаря тому, что их ширина запрещенной зоны изменяется от 2,9 эВ в чистом карбиде кремния до 6,2 эВ в чистом нитриде алюминия.

Однако получить твердые растворы на основе нитридов III группы с различным составом компонент не позволяет по существующим представлениям наличие области несмешиваемости на диаграмме состояния. Рассчитанная Зангвилем и Рухом фазовая диаграмма системы SiC-AlN (рисунок 2.4) показывает наличие твердого раствора выше температуры 2000 К и отсутствие растворимости ниже её [16].



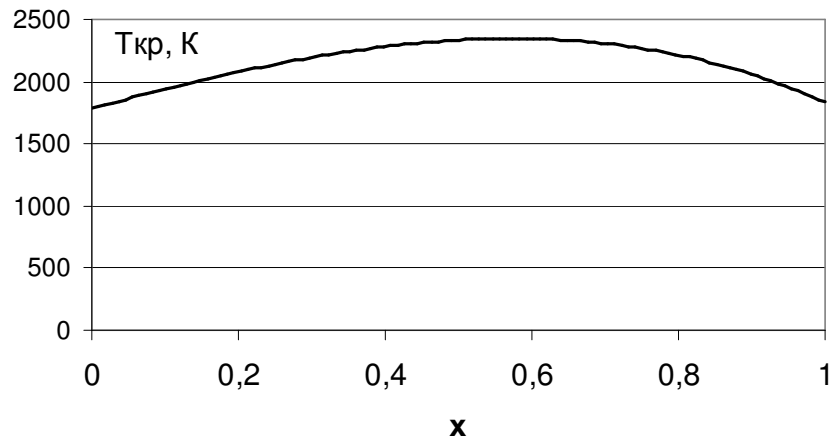


Рисунок 2.4 – Зависимость критической температуры образования твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  от его состава, рассчитанная Зангвиллом и Рухом [16]

Несмотря на предположение о тенденции к несмешиваемости при более низких температурах синтеза, последние экспериментальные результаты показывают возможность получения пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  во всем диапазоне составов при  $x$  от 1 до 0. Получены обнадеживающие результаты по получению монокристаллических слоёв  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  на монокристаллической подложке карбида кремния при температуре в районе  $1000^\circ\text{C}$ .

В данном разделе рассматривается обоснование возможности образования твердых растворов в системе SiC-AlN при более низких температурах и уточнение фазовой диаграммы этой системы.

Для уточнения модели образования твердых растворов в системе  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  были произведены расчеты, основанные на классической теории смешения [69] и методе Урусова-Хиенталы [70]. Данный подход позволяет получить высокое согласование экспериментальных и теоретических результатов по оценке термодинамической устойчивости и растворимости элементов I-VI групп в гексагональных нитридах алюминия, галлия, индия бора и других элементах [71].

Согласно уравнению Беккера может быть найдена критическая температура  $T_{\text{кр}}$ , ниже которой раствор распадается на две фазы [72]:

$$T_{кр} = \Omega / R(1+2x), \quad (2.1)$$

где  $R$  – газовая постоянная,  
 $\Omega$  – параметр взаимодействия.

В случае симметричной кривой распада твердого раствора критическая точка имеет координаты:

$$x = 0,5; T_{кр} = \Omega / 2R. \quad (2.2)$$

В последних расчетных работах было показано, что в результате релаксации длин связей в твердых растворах критическая температура распада меньше, чем по выражению (2.2). Для определения критической температуры был введен эмпирический коэффициент и тогда [73]:

$$T_{кр} = 0,835 \Omega / 2R. \quad (2.3)$$

Критическая температура является важным параметром при анализе возможности существования твердых растворов. Однако из-за малых значений коэффициента самодиффузии в полупроводниках при низких температурах выпадение второй фазы при охлаждении ниже критической температуры наблюдается редко.

Параметр взаимодействия  $\Omega$  определяет термодинамическую устойчивость твердых растворов. В наиболее обобщенном виде параметр взаимодействия можно выразить как сумму деформационной  $\Omega_i$ , электростатической  $\Omega_e$ , структурной  $\Omega_s$  и вакансионной  $\Omega_v$  составляющих соответственно [74]:

$$\Omega = \Omega_i + \Omega_e + \Omega_s + \Omega_v. \quad (2.4)$$

Структурная составляющая параметра взаимодействия  $\Omega_s$  в выражении (2.4) равна энтальпии фазового перехода и учитывается, когда кристаллические

решетки соединений отличаются. Считается, что в соединениях  $A^{III}B^V$  эта величина составляет  $\sim 5$  ккал/моль. Ее влияние может сказываться только в системах с малой разностью параметров решеток. Вероятность образования растворов вычитания полагают малой из-за большой величины энергии образования вакансий в нитридах.

Деформационная составляющая может быть найдена как аддитивная величина:

$$\Omega_i = 9\varphi (1-3/v) V [x(\Delta r/r_1)^2 + (1-x) (\Delta r/r_2)^2] / 2\beta, \quad (2.5)$$

где  $\varphi$  — дополнительный коэффициент асимметрии, вводимый в случае значительного отличия упругих свойств;

$v$  — координационное число;

$V$  — удельный объем при формальном соблюдении правила Вегарда;

$r_i$  — межатомное расстояние в  $i$ -й компоненте раствора;

$\beta$  — модуль объемной упругости.

Сжимаемость определяется как величина, обратная модулю объемной упругости.

Электростатическая составляющая может быть найдена из соотношения:

$$\Omega_e = \alpha Z_+ Z_- (\Delta f_i)^2 / (V)^{1/3}, \quad (2.6)$$

где  $Z_+$  и  $Z_-$  — формальная валентность атомов;

$\Delta f_i$  — разность долей ионности компонентов раствора;

$\alpha$  — константа Маделунга.

По формуле (2.4) был рассчитан параметр взаимодействия  $\Omega$  для системы SiC-AlN, где существенный вклад имеют только деформационная и электростатическая составляющая. Значение параметра взаимодействия в зависимости от состава представлены в таблице 2.1. Результаты расчета критической температуры при данном параметре взаимодействия представлены

на рисунке 2.5 (а). Расчет производился по классической модели, при которой учитывалась вероятность попадания катионов и анионов в противоположные решетки. При этом значения электростатической и деформационной составляющей существенно возрастали из-за значительной разницы в параметрах подрешетки.

Несмотря на то, что полученные по данной методике значения критической температуры ниже значений, предложенных Зангвилем и Рухом, рассогласование между теоретически рассчитанной температурой и экспериментальными данными довольно велико.

Таблица 2.1 - Зависимость параметра взаимодействия  $\Omega$  от состава твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , рассчитанная на основе классической теории смешения

Состав твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , $x$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Параметр взаимодействия $\Omega$ , кДж/моль	15,9	21,5	24,9	28,1	30,7	31,8	31	28,9	26,1	23,7	19,9

Значения параметров, входящих в формулы (2.5) и (2.6), взятых из различных источников [75-79], представлены ниже.

Координационное число для данной структуры  $\nu = 4$ .

Модули упругости компонентов системы приняты равными  $\beta_{\text{AlN}} = 205$  ГПа и  $\beta_{\text{SiC}} = 208$  ГПа. Стоит отметить существование значительного разброса значений модуля упругости, приводимых в справочной литературе. Выбранные значения параметра  $\beta$  выглядят наиболее обоснованными.

Межатомные расстояния (по Полингу):  $r_{\text{SiC}} = 0,3$  нм,  $r_{\text{AlN}} = 0,22$  нм,  $r_{\text{AlC}} = 0,31$  нм,  $r_{\text{SiN}} = 0,21$  нм.

Дополнительный коэффициент асимметрии  $\phi$  не вводился, ввиду отсутствия значительного различия в упругих свойствах.

Константа Маделунга  $\alpha$  для структуры вюрцита равна 1,641.

Разность долей ионности в компонентах квазибинарного раствора  $\Delta f_i$  определялась из уравнения Полинга:

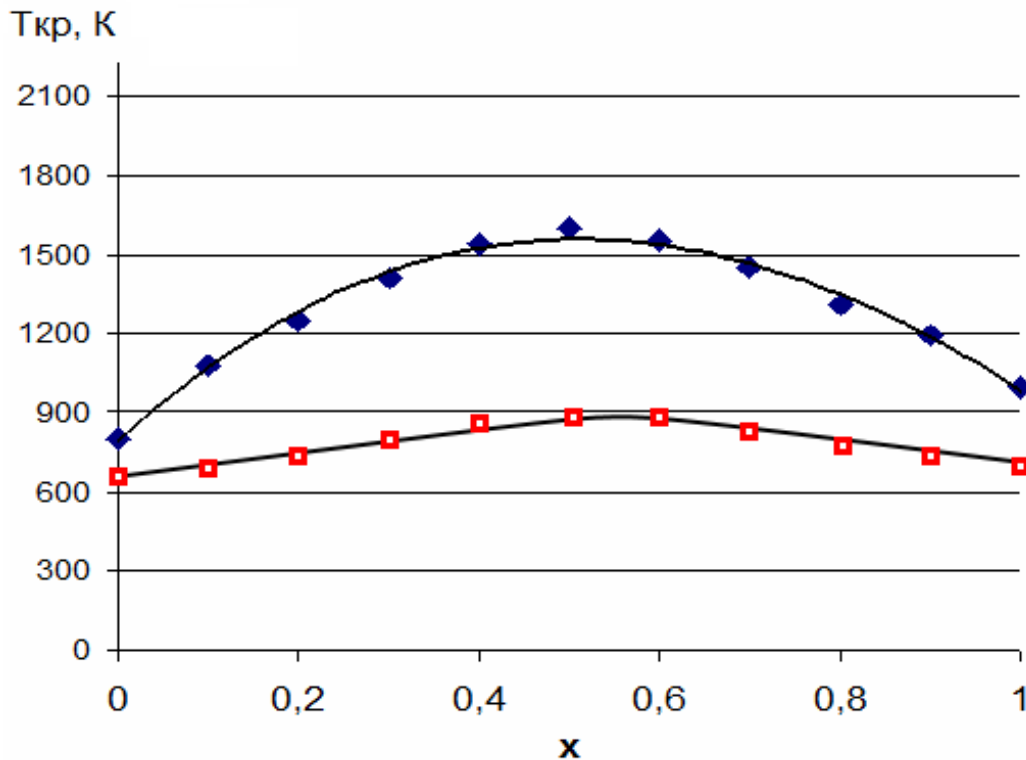
$$\Delta f_i = 1 - \exp(-\Delta\chi^2/4), \quad (2.7)$$

где  $\Delta\chi$  – разность электроотрицательностей атомов в соединении ( $\chi_C = 2,55$ ,  $\chi_{Si} = 1,9$ ,  $\chi_{Al} = 1,61$ ,  $\chi_N = 3,04$ ).

Было выдвинуто предположение, что при смешении атомов в системе SiC-AlN происходит изоморфное ионное замещение. Т.е. замещение атомов кремния в подрешетке кремния возможно только на атомы алюминия и наоборот. Аналогично и для подрешеток углерода и азота. Таким образом, исходя из предположения, что в твердом растворе  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$  не происходит попадания анионов в катионную решетку и наоборот, по формуле (2.4) был рассчитан параметр взаимодействия с учетом модели изоморфного ионного замещения. В данном случае существенно снизилось значение как деформационной, так и электростатической составляющей. Значения параметра взаимодействия для системы  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$  в приближении модели изоморфного ионного замещения в зависимости от состава представлены в таблице 2.2. Рассчитанная на основе этих значений критическая температура показана на рисунке 2.5 (б).

Таблица 2.2 - Зависимость параметра взаимодействия от состава твердого раствора  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ , рассчитанная по модели изоморфного ионного замещения

Состав твердого раствора $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ , x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Параметр взаимодействия, кДж/моль	12,5	13,6	14,6	15,5	16,3	16,7	16,4	15,9	15,3	14,5	13,9



а) на основе классической теории смешения (♦);

б) по модели изоморфного ионного замещения (□);

Рисунок 2.5 – Результаты расчета зависимости критической температуры от состава твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

Полученные с применением модели изоморфного ионного замещения значения параметра взаимодействия и критической температуры позволяют обосновать возможность экспериментального получения твердых растворов во всем диапазоне  $x$  и при температурах ниже 900 К. Данные результаты дополняют и удовлетворительно согласуются с данными по кластерному механизму формирования твердых растворов в системе SiC-AlN при пониженных температурах [80].

## 2.3 Моделирование параметров гетерокомпозиций и устройств гетероструктур на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ в среде SimWindows

Современный уровень конструирования полупроводниковых приборов и компонентов интегральных схем требует использования средств их машинного моделирования. Системы уравнений, описывающих электрические, оптические и тепловые свойства и лежащих в основе принципа действия тех или иных приборов, имеют, как правило, весьма сложный вид. Грубые аналитические аппроксимации этих уравнений могут быть использованы для расчетов характеристик лишь самых простых приборов.

Использование средств компьютерного моделирования позволяет овладеть новым, намного более глубоким уровнем понимания физических процессов, происходящих в приборах, и на основе этих знаний осуществить оптимизацию их конструкций.

Существует большое количество средств моделирования полупроводниковых электронных приборов и интегральных схем. Каждая программа имеет как свои преимущества, так и недостатки. При выборе оптимальной программы для моделирования исходили из следующих соображений:

- обеспечение моделирования электрических, оптических и тепловых свойств приборов на основе систем точных исходных физических параметров и уравнений;
- возможность моделирования одних и тех же приборов на основе самых различных материалов: кремния, германия, соединений и твердых растворов типа  $\text{A}_3\text{B}_5$ ,  $\text{A}_2\text{B}_6$  и т.п.;
- возможность моделирования приборов со структурами, содержащими множество слоев, в том числе с квантовомеханическими свойствами (квантовые одиночные и множественные ямы);
- разумное ограничение объемов вычислительных операций;

- разумное ограничение номенклатуры моделируемых приборов в пользу приборов, характеристики которых в первую очередь зависят от свойств используемых материалов.

В качестве такой оптимальной программы была выбрана программа SimWindows (SW), версия 1.5, разработанная в Центре оптоэлектронных систем при Колорадском университете в г. Боулдер, США. Использование свободной версии этой программы не ограничено временем; разрешается изготовление любого количества копий программы и документации, а также распространение их в неизменном виде. Пользователь может по необходимости создавать свои файлы для моделирования новых приборов на основе новых материалов [81-83].

Данный программный продукт основан на весьма точных физических моделях в одномерном приближении. Кратко необходимо пояснить:

- В уравнении Пуассона учитываются заряды ионизированных примесных атомов, свободных носителей заряда и связанных носителей заряда в квантовой яме. Уравнения для заряда в квантовой яме используют несколько предположений: есть только одно связанное состояние, находящееся в середине квантовой ямы и имеющее постоянную величину энергии относительно дна зоны проводимости, положение уровня Ферми в данной яме постоянно относительно дна зоны проводимости.

- В программе используются выражения для трех видов тока: дрейфово-диффузионного в областях прибора, состоящих из объемных материалов, или в областях с плавным изменением состава материала; тока термоэлектронной эмиссии носителей заряда в квантовой яме и из них для контактов квантовой ямы с объемными материалами; термоэлектронного и туннельного токов при резких границах между двумя объемными материалами.

- Для процессов рекомбинации носителей заряда в программе учитываются механизмы спонтанной и стимулированной излучательной рекомбинации «зона-зона» и механизмы безизлучательной рекомбинации по моделям Шокли-Рида-Холла и Оже, при этом для областей прибора с квантовыми ямами в выражениях



для скоростей рекомбинации учитывается двумерная природа носителей заряда и их волновых функций.

Среди приборов, моделирование которых возможно, следует отметить диоды с p-n переходом, диоды с Шоттки-барьером, фотодиоды, солнечные батареи, фототранзисторы, лазеры с вертикальным резонатором, светодиоды на основе как гомопереходов, так и гетеропереходов.

SimWindows использует несколько типов файлов. В настоящей работе были разработаны и составлены необходимые файлы для четырехкомпонентной системы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  – файлы параметров материалов, файлы приборов, файлы состояния и файлы данных.

Файлы приборов описывают технические характеристики приборов. Для каждого конкретной структуры в ее файле прибора указывались: геометрические размеры эмиттеров, квантовых ям и барьеров; количество квантовых ям и барьеров; состав твердого раствора; тип проводимости, концентрации и энергии активации легирующих примесей в каждой области структуры.

Наиболее важными при моделировании структур являются файлы параметров материалов, которые обеспечивают SimWindows параметрами, связанными с различными системами материалов. Файл параметров материала состоит из произвольного количества групп материалов, каждой системе материалов соответствует одна группа. Внутри каждой группы материалов может иметь место произвольное количество групп сплавов. Следовательно, Si и GaAs должны находиться в различных группах материалов. Однако, InGaAs и AlGaAs должны находиться в одной группе материалов, но в различных группах сплавов. Каждая группа сплавов имеет свой список значений для каждого параметра материала. Значения параметров могут быть либо простыми константами, либо общими функциями, либо задаваться на основе использования встроенной модели для данного параметров. В файл параметров материалов должны быть занесены такие характеристики материала, как ширина запрещенной зоны, показатель преломления, оптическое поглощение, теплопроводность, подвижность и время

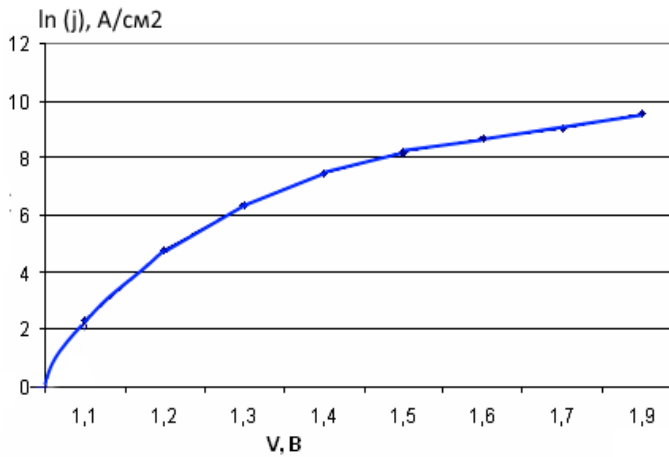
жизни носителей заряда, электронное сродство, коэффициенты излучательной и безызлучательной рекомбинации и т. д.

В качестве файлов данных в работе были определены 25 значений собственных параметров материала, которые файл параметров материала должен устанавливать для каждой комбинации материал-сплав. Каждая функция есть функция от определенного набора переменных, и эти переменные были использованы в ходе моделирования.

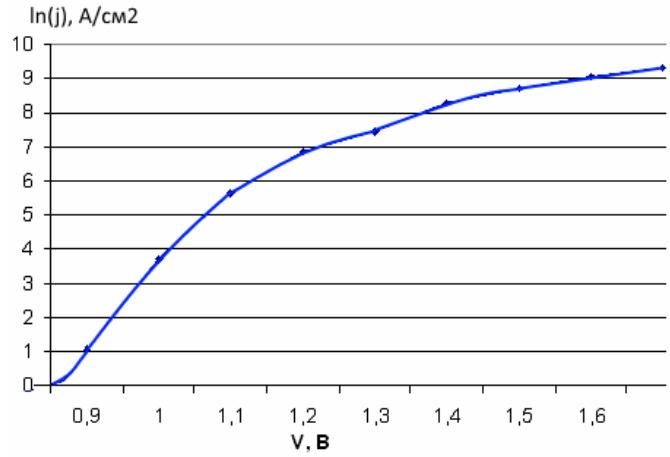
Так как моделирование прибора может занять достаточно много времени, то «файлы состояния» («state files») могут хранить результаты для более позднего использования и анализа. Файл состояния содержит все данные, которые находятся в памяти. В результате файлы состояния могут быть весьма большими в зависимости, прежде всего, от числа заданных точек координатной сетки в приборе.

Файл параметров материалов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , составленный на основе данных архива свойств материалов, опубликованного ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе, приведен в приложении П-1.

Апробация программы SimWindows для предсказания параметров полупроводниковых структур была проведена в ряде работ и показала высокое согласование моделирования с экспериментальными данными [84-90]. Для анализа возможности прогнозирования параметров структур на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  было проведено сравнение результатов моделирования р-n-перехода структуры  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с полученными экспериментальными данными и достигнута высокая сходимость результатов. На рисунках 2.6 и 2.7 представлены вольт-амперные характеристики р-n-перехода р-Si/n- $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  для температур 300 и 400 К.

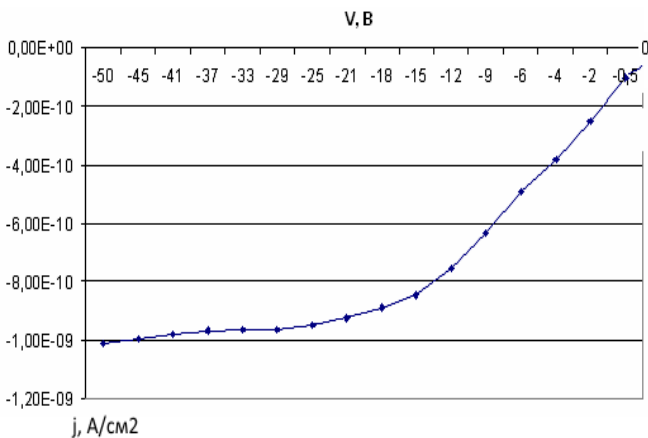


а)

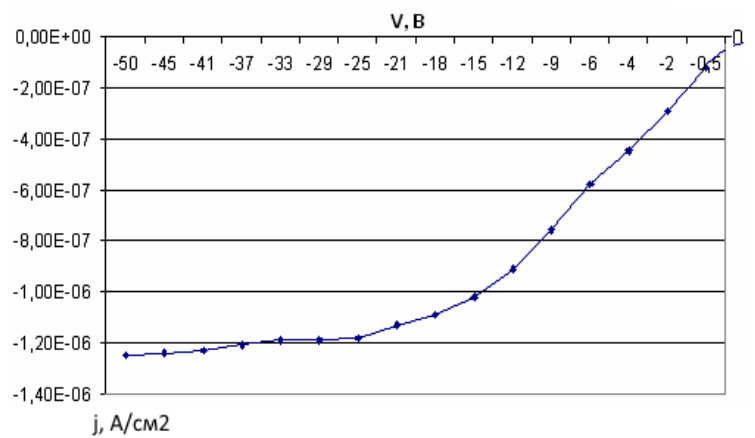


б)

Рисунок 2.6 – Прямая ветвь ВАХ p-n-перехода p-Si/n-(SiC)<sub>0,7</sub>(AlN)<sub>0,3</sub> при температуре 300 К (а) и 400 К (б)



а)



б)

Рисунок 2.7 – Обратная ветвь ВАХ p-n-перехода p-Si/n-(SiC)<sub>0,7</sub>(AlN)<sub>0,3</sub> при температуре 300 К (а) и 400 К (б)

При подаче прямого напряжения происходит быстрый рост прямого тока через p-n-переход. Анализ обратных ветвей ВАХ показывает, что в обратном направлении ток насыщения достигается при значениях 25-30 В. Повышение температуры приводит к увеличению как прямого, так и обратного тока. Тем не менее, значения тока утечки для p-n-перехода p-Si/n-(SiC)<sub>0,7</sub>(AlN)<sub>0,3</sub> не превышают  $1 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>.

## Выводы по главе 2

1 Анализ параметров компонент твердого раствора в системе SiC-AlN, включая различие свойств катионов и анионов, валентность, электроотрицательность, электронные конфигурации, температуру синтеза соединений, растворимость и диффузию в полупроводнике показывает возможность получения твердых растворов как минимум с ограниченной растворимостью компонент.

2 Термодинамическими расчетами межатомного взаимодействия в системе SiC-AlN с учетом модели изоморфного ионного замещения показана возможность получения твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  во всем диапазоне “x” при температуре ниже 900 K.

3 Созданы файлы материалов и электронных приборов (ультрафиолетовых светодиодов, фотодиодов и диодов Шоттки) на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на монокристаллической подложке и показана возможность прогнозирования свойств полупроводниковых гетерокомпозиций с использованием методики моделирования в среде SimWindows. Показан высокий уровень согласования модельных и экспериментальных результатов.

### **Глава 3 Получение наноразмерных слоев твердого раствора $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ на монокристаллическом кремнии магнетронным распылением**

#### **3.1 Экспериментальная установка и технология получения слоев твердого раствора**

В качестве альтернативы МОС-гидридной технологии, сублимации и жидкофазной эпитаксия предлагается рассматривать вакуум-плазменные процессы получения гетерокомпозиций. В основе таких процессов лежат эффекты, возникающие при воздействии низкоэнергетических ионов на обрабатываемую поверхность: очистка и полировка поверхности, внедрение ионов, дефектообразование, распыление, активирование всех процессов на поверхности.

Анализируя возможность достижения поставленных в работе задач необходимо отметить, что с применением вакуум-плазменных процессов возможна ионная очистка исходной подложки перед эпитаксией, ионная полировка поверхности подложки перед эпитаксией, получение эпитаксиального, в том числе наноразмерного слоя твердого раствора заданного состава с контролируемой скоростью. Кроме того, обеспечивается непрерывный и неразрушающий контроль состава поверхности за счет регистрации интегрального сигнала вторичных электронов, возникающий при ионном воздействии на поверхность. Все процессы реализуются в вакууме без его разрыва, то есть в едином технологическом цикле. Используется стандартное вакуумное оборудование, широко применяемое в электронике, включая различного типа ионные источники с энергией ионов до 5 кэВ.

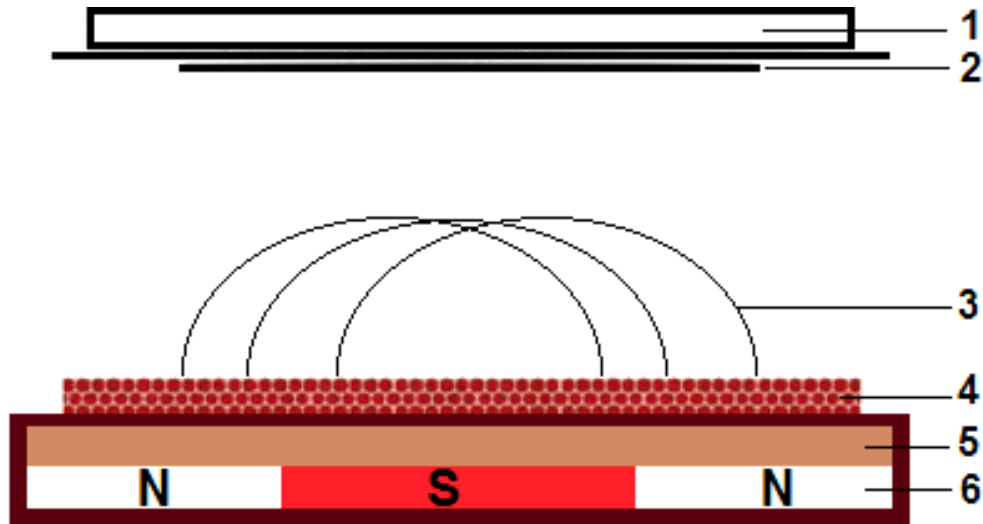
Имеется возможность использования в одной установке нескольких мишеней различного химического состава, в том числе составных.

В качестве метода получения наноразмерных слоев твердых растворов  $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$  в данной работе использовался метод магнетронного распыления однородной мишени.

Магнетронные распылительные системы (МРС) получили свое название от СВЧ-приборов М-типа (магнетронных устройств), хотя, кроме наличия скрещенных электрического и магнитного полей, ничего общего с ними не имеют. Магнетронные системы относятся к системам распыления диодного типа, в которых распыление материала происходит за счет бомбардировки поверхности мишени ионами рабочего газа, образующимися в газе аномально тлеющего разряда. Высокая скорость распыления, характерная для этих систем, достигается увеличением плотности ионного тока за счет локализации плазмы у распыляемой поверхности мишени с помощью сильного поперечного магнитного поля [91].

Принцип действия магнетронной распылительной системы показан на рисунке 3.1. Основными элементами устройства являются катод-мишень, анод и магнитная система. Силовые линии магнитного поля замыкаются между полюсами магнитной системы. Поверхность мишени, расположенная между местами входа и выхода силовых линий магнитного поля, интенсивно распыляется и имеет вид замкнутой дорожки, геометрия которой определяется формой полюсов магнитной системы.

При подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный потенциал) и анодом (положительный или отрицательный потенциал) возникает неоднородное электрическое поле, которое возбуждает аномальный тлеющий разряд. Наличие замкнутого магнитного поля у распыляемой поверхности мишени позволяет локализовать плазму разряда непосредственно у мишени. Эмитированные с катода под действием ионной бомбардировки электроны захватываются магнитным полем, им сообщается сложное циклоидальное движение по замкнутым траекториям у поверхности мишени. Электроны оказываются как бы в ловушке, создаваемой с одной стороны магнитным полем, возвращающим электроны на катод, а с другой стороны - поверхностью мишени, отталкивающей электроны. Электроны циклически перемещаются в этой ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько ионизирующих столкновений с атомами рабочего газа, в результате которых электрон потеряет полученную от электрического поля энергию.



1 - анод; 2 – подложка; 3 – силовая линия магнитного поля; 4 – мишень; 5 – катод;  
6 - – магнитная система

Рисунок 3.1 - Схема магнетронной распылительной системы с плоской мишенью

Таким образом, большая часть энергии электрона, прежде чем он попадет на анод, используется на ионизацию и возбуждение атомов мишени, что значительно увеличивает эффективность процесса ионизации и приводит к возрастанию концентрации положительных ионов у поверхности катода. Это явление, в свою очередь, обуславливает увеличение интенсивности ионной бомбардировки поверхности мишени и значительный рост скорости распыления, а следовательно, и скорости осаждения пленки.

Следует отметить, что плазма разряда существует только в области магнитной ловушки в непосредственной близости от мишени и ее форма определяется геометрией и величиной магнитного поля. Одним из преимуществ магнетронных распылительных систем является также то обстоятельство, что захват вторичных электронов магнитной ловушкой у поверхности мишени препятствует интенсивному перегреву подложки, что, в свою очередь, позволяет увеличить скорость распыления материалов, а следовательно и их осаждения. Источниками нагрева подложки в этих системах служат энергия конденсации

распыленных атомов, кинетическая энергия осаждаемых атомов, энергия отраженных от мишени нейтрализованных ионов, а также излучение плазмы.

Во многих случаях нагрев подложки в магнетронных системах сравним с нагревом при методе термического испарения, а при испарении тугоплавких материалов даже ниже. Это дает возможность использовать магнетронные распылительные системы для нанесения пленок на подложки из материала с низкой термостойкостью.

Основные рабочие параметры магнетронных распылительных систем – напряжение на электродах, ток разряда, плотность тока на мишени и удельная мощность, величина индукции магнитного поля и рабочее давление. От величины и стабильности перечисленных параметров, которые взаимно связаны между собой, зависят стабильность разряда и воспроизводимость процесса нанесения тонких пленок. Магнетронные системы относятся к низковольтным системам распыления. Напряжение питания не превышает 1000 В постоянного тока. Рабочее напряжение составляет 200 - 700 В, на мишень обычно подается отрицательный потенциал, а на анод – нулевой потенциал. Однако в магнетронных системах с плоским катодом для более полного улавливания вторичных электронов рекомендуется подавать на анод небольшое положительное смещение (40 - 50 В). В некоторых системах предусматривается подача отрицательного смещения на подложку (100 В) для реализации распыления со смещением.

Магнетронная распылительная система может работать в диапазоне давлений от  $10^{-2}$  до 1 Па и выше. Важнейшими параметрами, во многом определяющими характер разряда в ней, являются геометрия и величина магнитного поля, индукция которого у поверхности мишени составляет 0,03 - 0,1 Тл.

Напряжение зажигания в магнетронной системе значительно ниже, чем в обычных диодных системах. Это объясняется тем, что еще до наложения электрического поля электроны, всегда присутствующие в рабочей камере и обеспечивающие первые акты ионизации в развитии лавинного пробоя газового



промежутка, захватываются магнитной ловушкой, вследствие чего их концентрация в этой области оказывается выше, чем в объеме камеры, что и способствует возникновению разряда при более низких напряжениях.

Необходимая скорость осаждения пленки в магнетронной системе с достаточной точностью может поддерживаться за счет постоянства таких параметров процесса, как ток разряда или подводимая мощность. Эти функции может выполнять источник питания, благодаря чему управление конечной толщиной пленки достигается, если задается время осаждения.

Как показывает практика, для обеспечения воспроизводимости и стабильности процесса напыления пленки ток разряда необходимо поддерживать с точностью  $\pm 2 \%$ , а при стабилизации процесса по мощности разряда точность ее поддержания составляет  $\pm 20$  Вт в диапазоне регулирования от 0 до 10 кВт. При этом рабочее давление должно быть постоянным (отклонение не должно превышать  $\pm 5\%$ ).

Экспериментальная установка магнетронного распыления изготовлена на базе серийно выпускаемой модели. Схема вакуумной системы установки распыления представлена на рисунке 3.2.

Предварительная откачка воздуха из системы и рабочей камеры 8 осуществляется механическим вакуумным насосом 4 через электромагнитные клапаны 5, форвакуумный баллон 3 и электромагнитный клапан 6. Высокий вакуум создается диффузионным насосом 2 через затвор 1. Напуск рабочего газа (Ar) в рабочую камеру из газового баллона 11 осуществляется через рабочую камеру 8. Для напуска воздуха в рабочую камеру перед подъемом колпака после выключения механического насоса используется электромагнитный клапан 7. Для измерения давления в различных участках системы предусмотрены манометрические преобразователи 9 и 10.

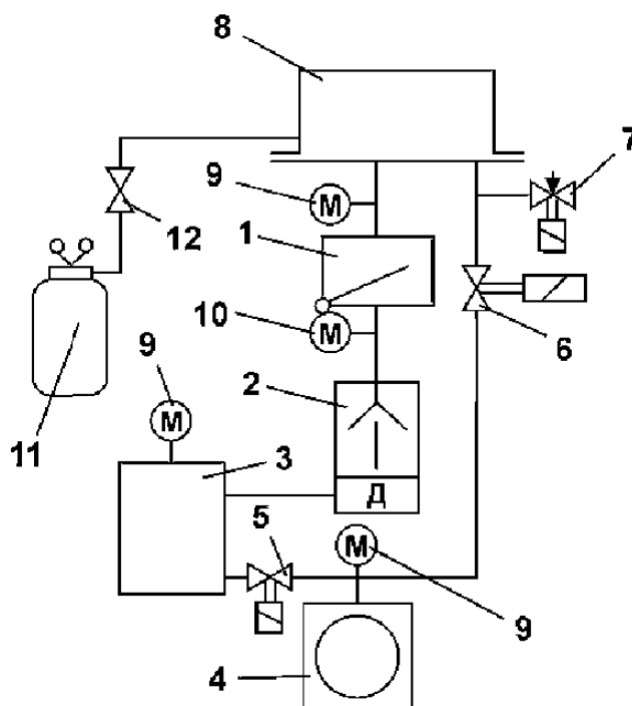


Рисунок 3.2 - Схема вакуумной системы

Основные технические характеристики МРС экспериментальной установки:

- предельное остаточное давление  $10^{-4}$  Па;
- потребляемая мощность 5 кВт;
- напряжение на мишени 0,3-1 кВ;
- разрядный ток 1,5 А;
- плотность ионного тока  $< 100$  мА/см<sup>2</sup>;
- расстояние между подложкой и мишенью 5 см;
- температура разогрева подложек  $< 300$  °С.

### 3.2 Исходные материалы и методика подготовки подложек

В качестве материала мишени использовались поликристаллические таблетки твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с содержанием AlN ( $x=0,3$  и  $0,5$ ), предоставленные Дагестанским государственным техническим университетом. Мишени были получены холодным прессованием субмикронных порошков SiC и

AlN при давлении 4 МПа с последующим спеканием при температуре 1700-1800 °С в атмосфере азота в течение 60 мин [92]. Рентгеновская дифрактометрия показала, что материал мишени состоит из двух гексагональных фаз. Эти фазы отличаются периодами решеток и встречаются как для SiC, так и для AlN. Количественно фаза 2H составляет 98%, 4H - 2% (рисунок 3.3).

Это может объясняться тем, что карбид кремния и нитрид алюминия имеют две разные решетки. После спекания основная часть SiC и AlN трансформировалась в фазу 2H, а незначительная часть SiC осталась в фазе 4H. Определить количественный состав мишени с процентным содержанием AlN в фазе SiC-AlN по дифрактограмме нельзя.

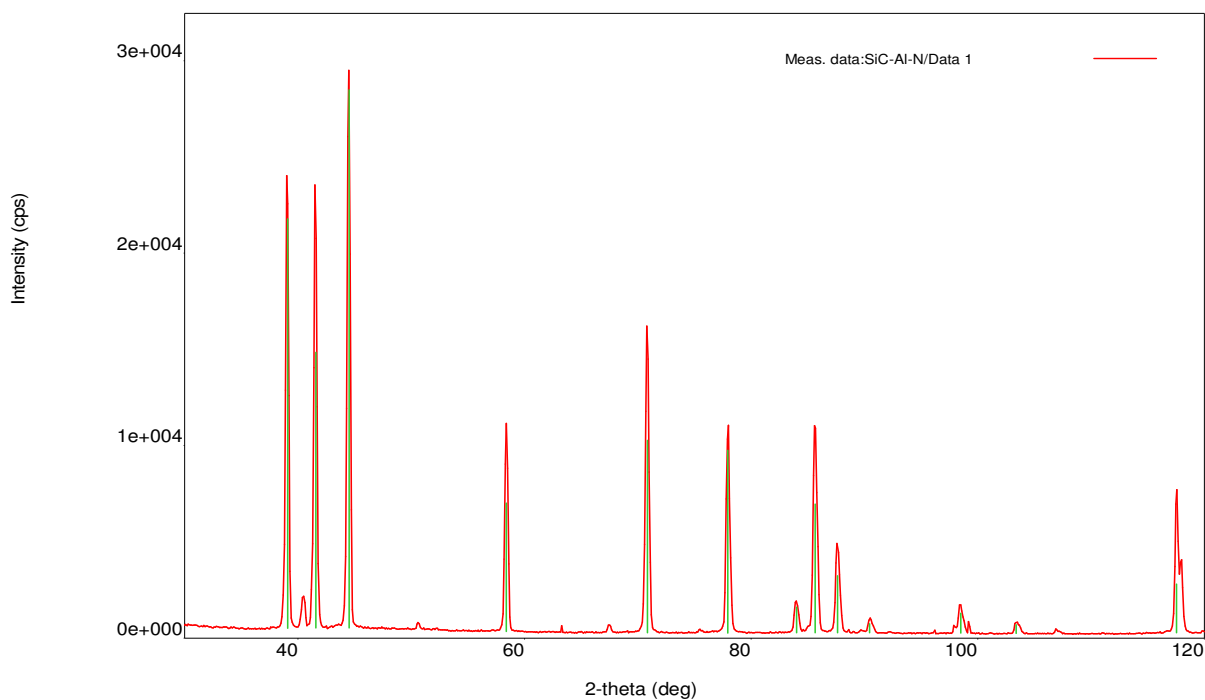


Рисунок 3.3 - Рентгеновская дифрактограмма мишени

Рабочим газом при распылении служил аргон высокой чистоты.

Подложками служили монокристаллические пластины кремния (111) p- и n-типов проводимости. В ряде случаев использовались подложки монокристаллического карбида кремния. Известно, что наличие на поверхности слоя нарушенной структуры и различного рода загрязнений ухудшает рост

эпитаксиальных пленок. В связи с этим подложки подвергались предварительной химической обработке.

Для снятия нарушенного слоя, образующегося при полировке, подложки подвергаются химическому травлению в растворе КОН при температуре 750 К в течении 20 минут при периодическом перемешивании. После травления подложки многократно промываются в дистиллированной воде для удаления следов щелочи. Непосредственно перед использованием подложки промываются в этиловом спирте и просушиваются.

Подложки кремния обрабатывались методом RCA, который состоит из последовательно выполняемых операций:

- раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (7:3) при 120 °С – удаляются органические загрязнения, ионы металлов;
- раствором  $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$  (100:0,5) 20 °С – удаляется пленка естественного слоя  $\text{SiO}_2$ ;
- раствором  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1:6) при 80 °С – удаляются механические частицы, органические загрязнения;
- раствором  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (1:1:6) при 80 °С – удаляются металлические загрязнения;
- раствором  $\text{H}_2\text{O}/\text{HF}$  (100:0,5) при 20 °С – удаляются химические оксиды;
- отмывка в воде после обработки в каждом из реагентов;
- сушка.

Для подготовки подложек также применялось плазмо-химическое травление (ПХТ) в плазме на основе  $\text{CF}_4$ .

Основополагающим процессом при плазмохимическом травлении кремния и диоксида кремния является хемосорбция галогенсодержащих радикалов на поверхности материала и объединение его неспаренных электронов со свободными электронами атомов кремния на поверхности в активных центрах с образованием прочной химической связи.

При ПХТ диоксида кремния добавление кислорода в состав среды обеспечивает полное удаление углерода с обрабатываемой поверхности.

Добавление кислорода к  $\text{CF}_4$  приводит также к росту скорости травления кремния, так как образующиеся в плазме бирадикалы кислорода более эффективно реагируют с радикалами углеродгалогенов, способствуя увеличению концентрации радикалов галогенов. Кроме того, бирадикалы кислорода удаляют углерод с поверхности кремния, переводя его в летучие соединения.

Процесс плазмохимического травления проводился на установке «Плазма 600 Т». Технические данные установки:

- давление остаточных газов не более 2,7 Па;
- выходная мощность генератора высокой частоты не менее 40 Вт;
- рабочая частота генератора 13 560 кГц  $\pm$  1 %.

Установка «Плазма 600Т» является системой с индукционным возбуждением газового разряда, при этом, с целью исключения загрязнения подложек материалом электродов (ионная бомбардировка приводит к их физическому распылению) последние вынесены за пределы кварцевого реактора.

### 3. 3 Особенности ионного распыления материалов

Поверхность материала, подвергаемая бомбардировке ионами с достаточно высокой энергией (1-100 кэВ), разрушается вследствие удаления ее атомов. Данное явление получило название распыление.

Понятие распыления частицами следует ограничить интервалом малых доз ионного облучения и потоков падающих частиц [93]. Это связано с тем, что в случае больших ионных потоков мишень нагревается и в действие вступает механизм термического испарения атомов. Испарение атомов с нагретой мишени уже не является распылением.

В процессе распыления попадающий на поверхность мишени первичный ион вызывает каскад атомных столкновений в толще вещества. Некоторые из атомов этого каскада могут оказаться вблизи поверхности и покинуть мишень.

Для того чтобы атом оторвался от поверхности, ему должна быть сообщена энергия, превышающая энергию связи атома с поверхностью твердого тела.

Следовательно, существует пороговая энергия  $E_{\text{пор}}(\text{эВ})$ , сообщаемая поверхностным атомам. Пороговая энергия связана с энергией сублимации вещества, которая достаточно точно определена для большинства материалов [93]. Считается, что при сублимации атомы удаляются только с поверхности, где на атом действует лишь половина связей. Чтобы удалить атом из объема твердого тела, требуется энергия иона  $E_{\text{пор}} \approx 2E_{\text{суб}}$ .

Пороговая энергия распыления может быть рассчитана по формуле:

$$E_{\text{пор}} = \frac{(M_1 + M_2)^2}{M_1 \cdot M_2} E_{\text{суб}}, \quad (3.1)$$

где  $E_{\text{суб}}$  - энергия сублимации вещества, эВ;

$M_1$  – масса иона;

$M_2$  – масса атома мишени.

На рисунке 3.4 изображены зависимости расчетных значений пороговых энергий некоторых материалов от их атомных номеров для разных ионов.

Распыление материалов количественно характеризуется коэффициентом распыления  $S$ , который определяется как число атомов, выбиваемых из материала мишени одним падающим ионом [93].

Падающими (первичными) частицами могут являться ионы, нейтральные атомы, нейтроны, электроны или фотоны с большой энергией. При бомбардировке ионизированными молекулами, состоящими из одинаковых атомов, каждый первичный атом учитывается отдельно. В случае же молекул, содержащих различные атомы, может оказаться более целесообразным определение коэффициента распыления в расчете на одну первичную молекулу.

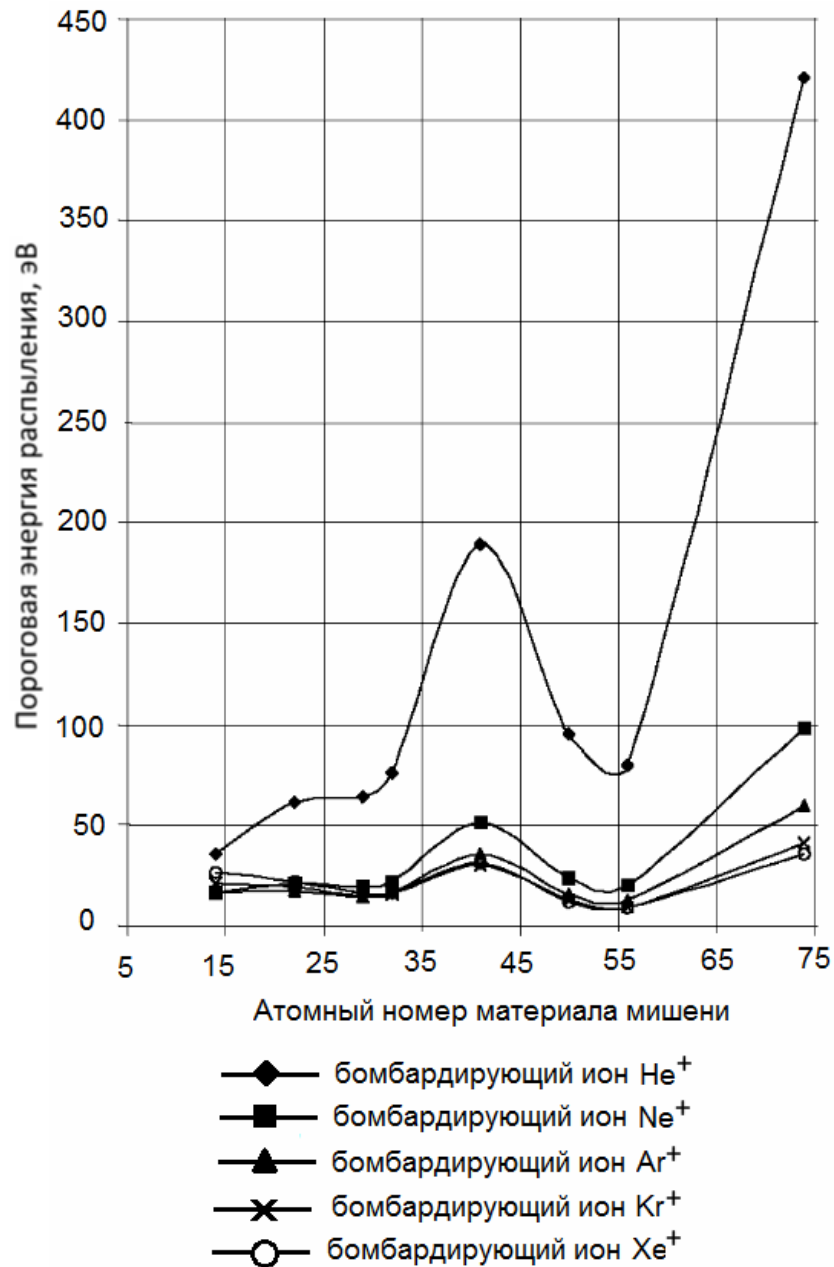


Рисунок 3.4 - Зависимости расчетных значений пороговых энергий некоторых материалов от их атомных номеров для He<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup>, Kr<sup>+</sup>, Xe<sup>+</sup>

Лучше всего исследовано распыление материалов ионами инертных газов. Коэффициенты распыления разных материалов могут изменяться от нуля до  $10^4$ , но их типичные значения от 1 до 5. Исключения составляют самые легкие ионы, для которых коэффициент распыления не превышает  $10^{-1}$ . Коэффициенты распыления зависят от энергии иона, их массы, угла падения, массы атомов мишени, кристалличности мишени, ориентации кристаллографических осей и от поверхностной энергии связи, однако они, как правило, почти не зависят от

температуры мишени. Ниже пороговой энергии распыление почти отсутствует. Выше нее коэффициент распыления возрастает с увеличением энергии падающих ионов и в области 5-50 кэВ проходит через широкий максимум. При более высоких энергиях коэффициент распыления начинает уменьшаться, так как ион проникает так глубоко, что лишь небольшое количество поверхностных атомов распыляется. При одной и той же энергии ионы с большей массой, как правило, характеризуются большим коэффициентом распыления, чем более легкие ионы.

Если ионы падают на поверхность не по нормали, то коэффициент распыления монотонно возрастает с увеличением угла падения до максимального значения при углах порядка 70-80°. Это относится к аморфным и поликристаллическим твердым материалам. Положение максимума зависит от энергии бомбардирующих частиц, их массы и рельефа поверхности.

В случае монокристаллов коэффициенты распыления зависят также от направления движения падающих частиц по отношению к кристаллографическим осям кристалла. Когда это направление близко к одной из трех главных осей кристалла, определяющих плотноупакованные направления, коэффициент распыления в 2-5 раз меньше, чем для других направлений падения ионов [93].

Наиболее строгая и законченная теория распыления аморфных и поликристаллических материалов разработана Зигмундом [93].

Для энергий ионов до 1 кэВ коэффициент распыления определяется следующим выражением:

$$S_{эф} = \frac{3\alpha M_1 M_2 E_u}{\pi^2 (M_1 + M_2)^2 2E_{суб}}, \quad (3.2)$$

где  $\alpha$  – безразмерный коэффициент;

$E_u$  – энергия иона;

$E_{суб}$  – энергия сублимации;

$M_1$  и  $M_2$  – масса иона и масса атома мишени соответственно.



Значения  $\alpha$  определяются из графика зависимости  $\alpha$  от соотношения масс  $M_1$  и  $M_2$  (рисунок 3.5).

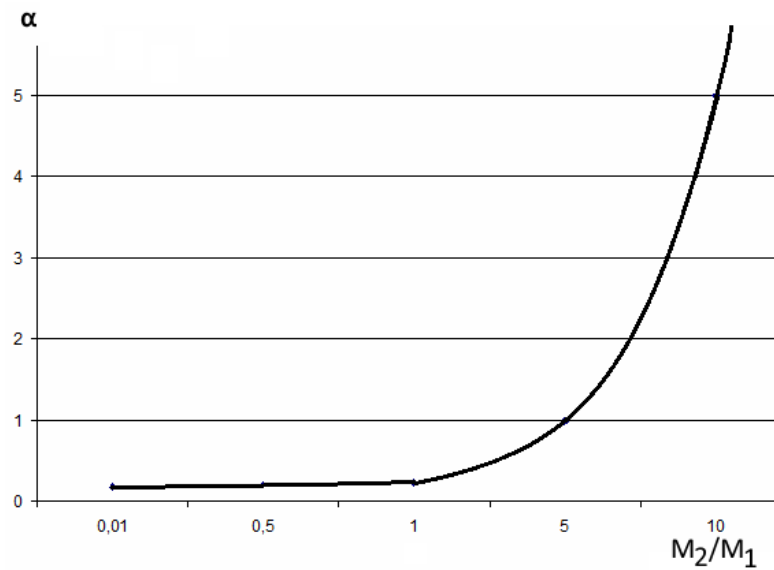


Рисунок 3.5 - Зависимость  $\alpha$  от соотношения масс  $M_2$  и  $M_1$

Для энергий ионов больше 1 кэВ коэффициент распыления определяется как [93]:

$$S(E_u) = 0,042\alpha \frac{2\pi Z_1 Z_2 e^2 a}{E_{\text{суб}}} \left( \frac{M_1}{M_1 + M_2} \right) S_n(\varepsilon), \quad (3.3)$$

где  $\varepsilon$  - приведенная безразмерная энергия,

$S_n(\varepsilon)$ -универсальная функция.

$$\varepsilon = \frac{M_2 E_u Z_1 Z_2 e^2}{(M_1 + M_2) a}, \quad (3.4)$$

$$a = 0,8853 a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-1/2}, \quad (3.5)$$

где  $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11}$  м.

Значения  $S_n(\varepsilon)$  приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Значения  $S_n(\varepsilon)$  в зависимости от параметров ионов

$\varepsilon$	0,01	0,1	1	10	40
$S_n(\varepsilon)$	0,411	0,372	0,356	0,128	0,049

Процесс распыления твердых веществ характеризуется помимо коэффициента распыления еще и скоростью распыления, определяемой по толщине материала, удаляемого в единицу времени. Иначе, скорость распыления - это количество вещества, удаляемого в единицу времени:

$$v_p = \frac{1,04 \cdot 10^{-5} j_u S(E_u) M_2}{\rho}, \quad (3.6)$$

где  $j_u$  - плотность ионного тока в сечении, перпендикулярном направлению падения ионов, А/см<sup>2</sup>,

$\rho$  - плотность материала, г/см<sup>3</sup>.

На рисунках 3.6 и 3.7 представлены зависимости коэффициента распыления и скорости распыления кремния от энергии иона для различных ионов.

Таким образом, количественные расчеты показывают, что используемые теории и аналитические выражения позволяют получить ряд предсказуемых результатов:

- пороговая энергия распыления имеет тенденцию к минимуму в диапазоне порядковых номеров ионов от 10 до 30;
- пороговая энергия распыления зависит от атомного номера материала мишени и имеет два минимума;
- коэффициент распыления материала мишени закономерно параболически увеличивается с увеличением энергии ионов в диапазоне 1-5 кэВ;
- зависимость скорости распыления материала мишени от энергии ионов близка к линейной в диапазоне 1-5 кэВ.

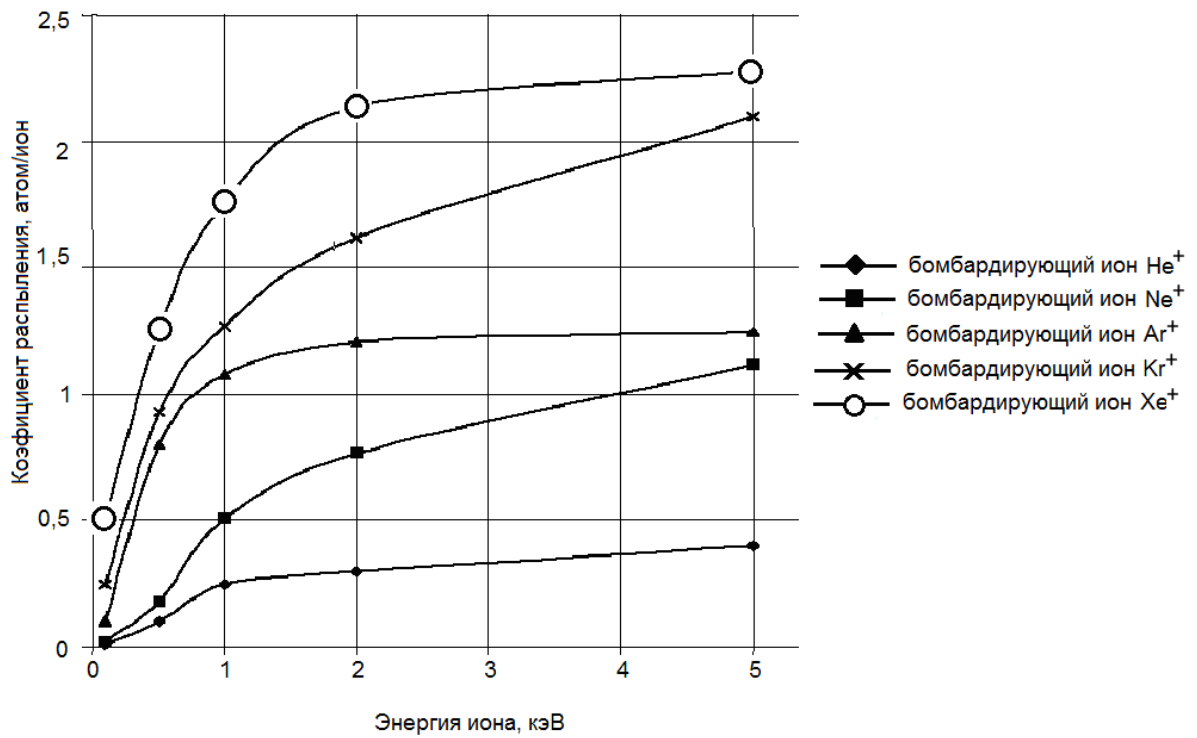


Рисунок 3.6 - Зависимость коэффициента распыления кремния от энергии иона для разных ионов

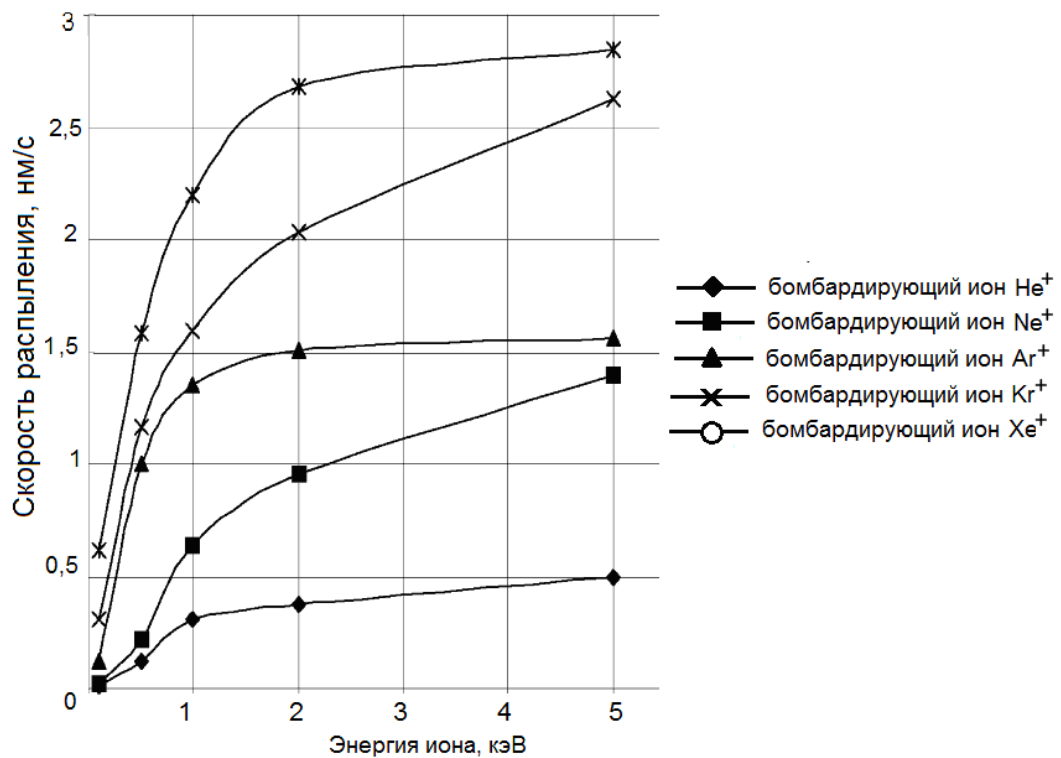
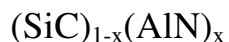


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости распыления кремния от энергии иона для разных ионов

### 3.4 Кинетические закономерности формирования слоев твердого раствора



В данном разделе рассматриваются особенности кинетики роста пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при ионном распылении многокомпонентной мишени и возможности теоретического ее прогнозирования.

В качестве материала мишени использовались поликристаллические таблетки твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с различным содержанием AlN ( $x=0,3$  и  $0,5$ ). Мишени были получены холодным прессованием субмикронных порошков SiC и AlN.

Подложками служили монокристаллические пластины кремния. Осаждение пленок осуществлялось с помощью магнетрона постоянного тока планарного типа без предварительного нагрева подложки. Рабочим газом служил аргон высокой чистоты. Плотность ионного тока изменялась в пределах  $5\text{--}10 \text{ мА/см}^2$  при энергии ионов  $400\text{--}800 \text{ эВ}$ .

Сделано допущение, что скорость роста слоя совпадает со скоростью распыления материала мишени. Это связано с тем, что площадь мишени практически в два раза превышала площадь подложки.

Для прогнозирования кинетики роста пленок твердого раствора при ионном распылении мишени были проведены расчеты коэффициента и скорости распыления. Использовались два подхода к расчетам – молекулярный и кластерный. Расчеты проводились по формулам (3.2) и (3.6) для оценки эффективного коэффициента распыления  $S_{\text{эф}}$  и скорости распыления  $V_p$  соответственно.

Особенностью расчетов для многокомпонентных материалов является то, что необходимо принять определенную величину  $M_2$  и  $E_{\text{суб}}$ . Были сделаны допущения, что под массой  $M_2$  понимается средняя величина распыляемой молекулы или кластера (SiC, AlN, твердый раствор  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при различном значении  $x$ ). Для энергии сублимации  $E_{\text{суб}}$  твердого раствора принималась средняя величина между SiC и AlN. Основная идея расчетов состояла в том, чтобы

обосновать выбор значения  $M_2$  (масса кластера), использование которого максимально коррелирует с экспериментальными результатами. Эффективный коэффициент распыления определяется из экспериментальных результатов и скорости получения пленок.

Проведены исследования скорости получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  в зависимости от энергии бомбардирующих мишень ионов  $\text{Ar}^+$  (рисунок 3.8) и плотности ионного тока (рисунок 3.9).

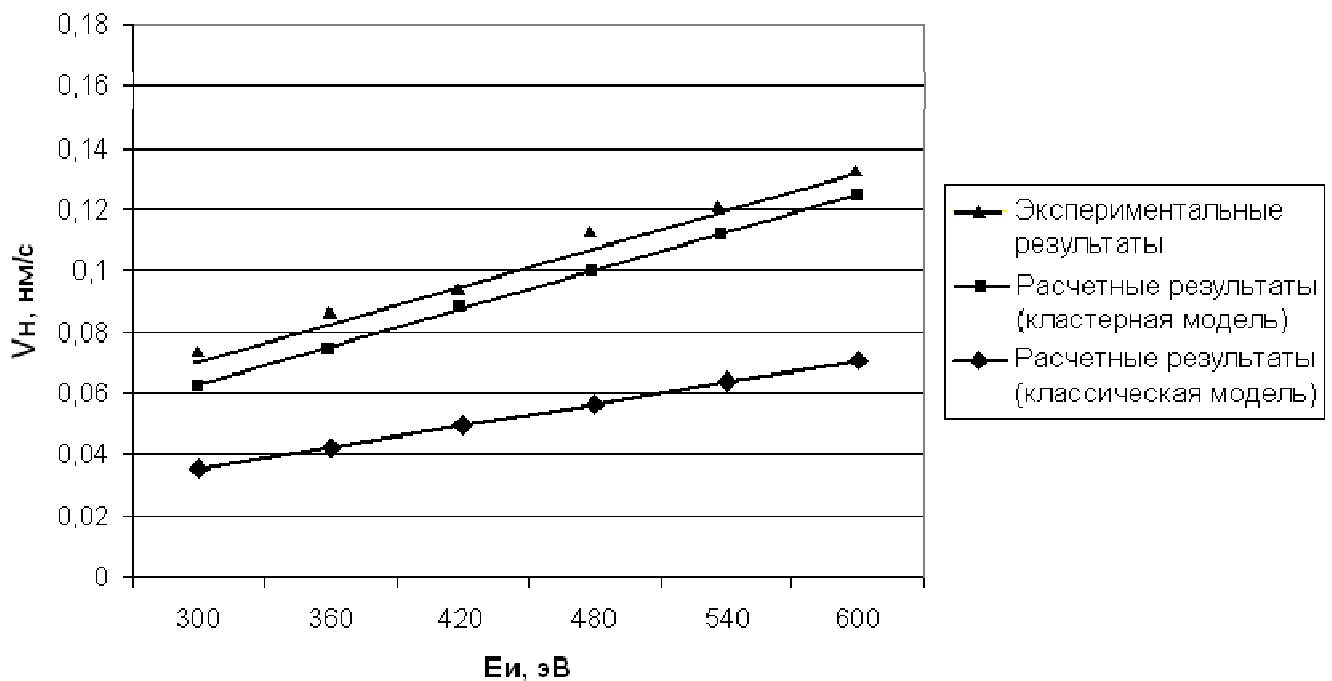


Рисунок 3.8 - Зависимость скорости получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  ( $V_n$ ) от энергии ионов  $\text{Ar}^+$  ( $E_{и}$ ); плотность ионного тока составляла  $7-8 \text{ мА/см}^2$ , размер кластера для кластерной модели принимался равным 1 нм

Стоит отметить, что различия в скорости получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  при различном исходном составе мишени в пределах ошибки измерений не наблюдается. Погрешность результатов не превышает 10%. Как и следовало ожидать, скорость нанесения пленок возрастает практически линейно с ростом энергии ионов и плотности ионного тока.

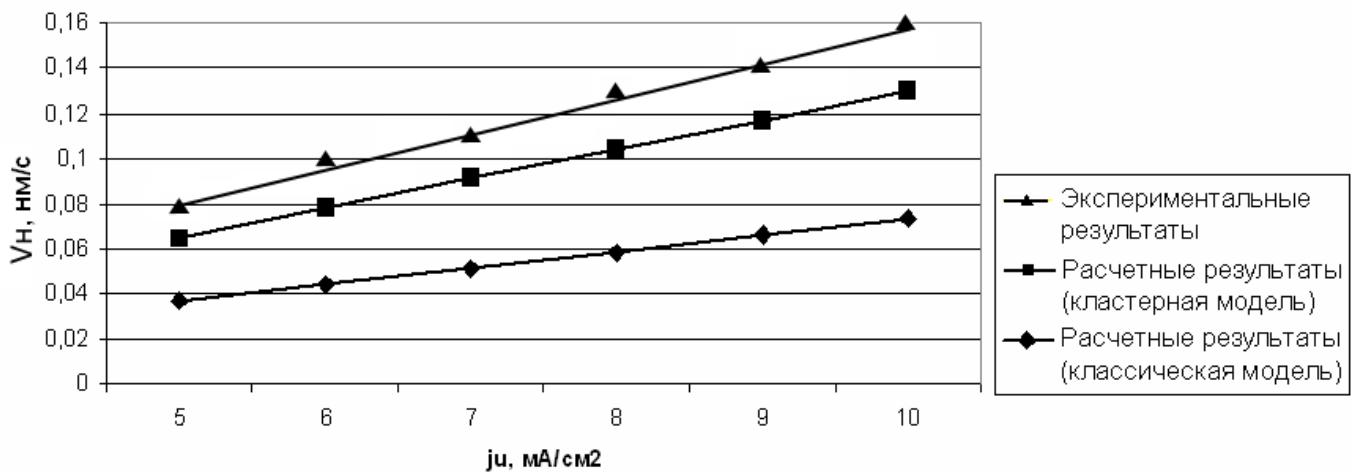


Рисунок 3.9 - Зависимость скорости получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  ( $V_n$ ) от плотности ионного тока ( $j_u$ ); энергия ионов составляла 500 эВ, размер кластера для кластерной модели принимался равным 1 нм

Были произведены расчеты зависимости скорости получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  от плотности ионного тока ( $j_u$ ) при энергии ионов 500 эВ для различных размеров кластера. Результаты расчета представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Результаты расчета зависимости скорости роста пленки от плотности ионного тока и размера кластера

Плотность тока, мА/см <sup>2</sup>	Скорость роста плёнок $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , нм/с				
	Размер кластера, нм				
	1	1,5	2	2,5	3
5	0,065	0,082	0,092	0,101	0,107
6	0,078	0,098	0,112	0,121	0,128
7	0,091	0,115	0,130	0,141	0,150
8	0,104	0,131	0,149	0,162	0,170
9	0,117	0,148	0,168	0,182	0,190
10	0,130	0,164	0,187	0,202	0,210

На рисунке 3.10 показана рассчитанная зависимость скорости получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  от плотности ионного тока ( $j_u$ ) и различном размере кластера, а так же изображена зависимость скорости роста пленки от плотности тока, полученная экспериментально. Видно, что наибольшее

соответствие экспериментальных и теоретически рассчитанных данных достигается при размере кластера  $d = 1,5$  нм. Рассогласование теоретических и экспериментальных результатов не превышает 5%.

На рисунке 3.11 представлена зависимость  $S_{эф}$  от энергии бомбардирующих ионов  $Ar^+$ , полученная из экспериментальных данных.

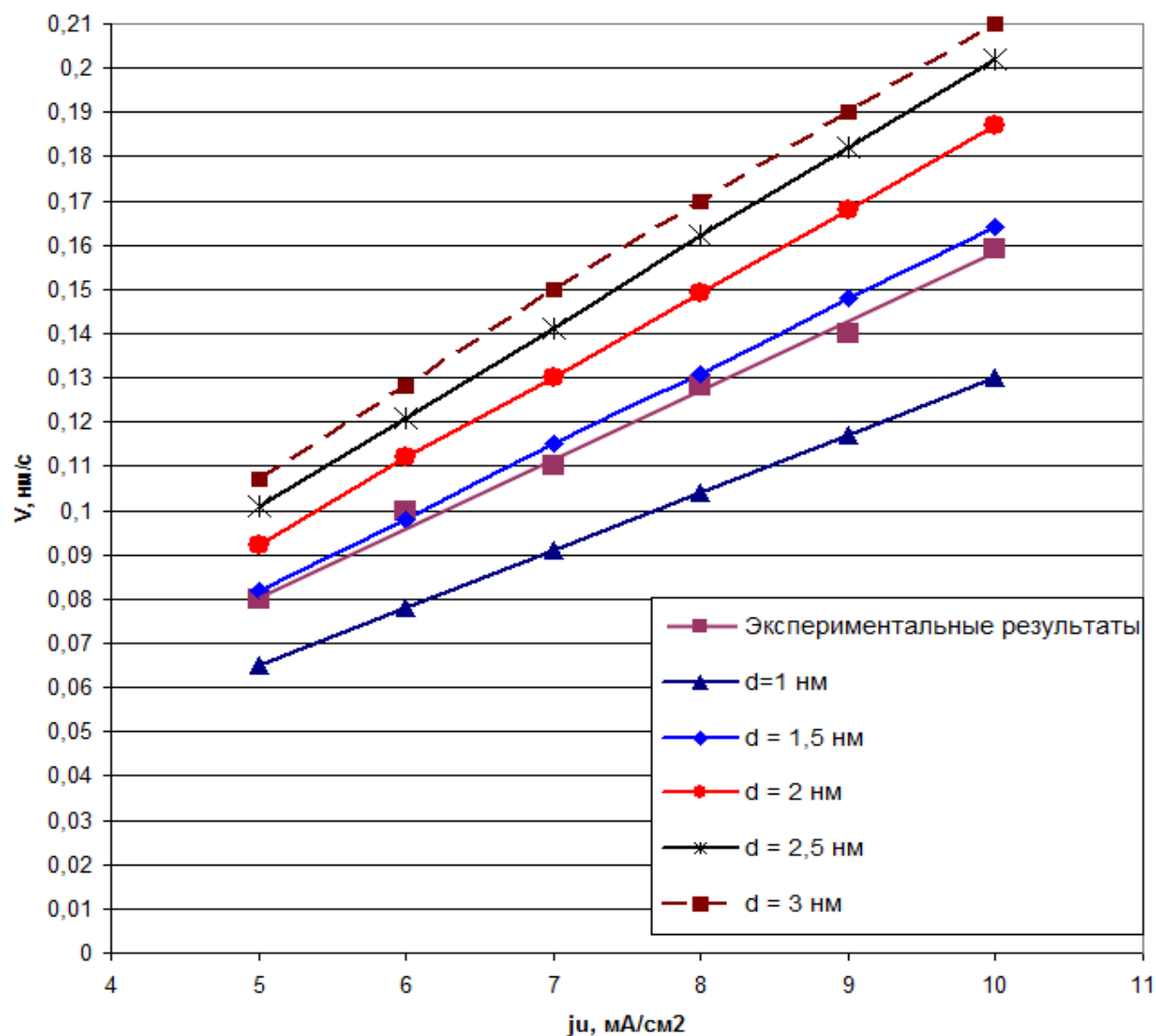


Рисунок 3.10 – Зависимость скорости роста пленки от плотности тока ( $j_u$ , мА/см²) и различном размере кластера ( $d$ , нм)

Результаты показывают, что наибольшая корреляция между экспериментальными и расчетными данными наблюдается при использовании кластерного подхода к механизму распыления, а не молекулярного. С увеличением энергии ионов эта закономерность сохраняется. Зависимость  $S_{эф}$  от

размера кластера оценивалась по экспериментальным результатам. Такой вывод удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами по скорости нанесения пленок.

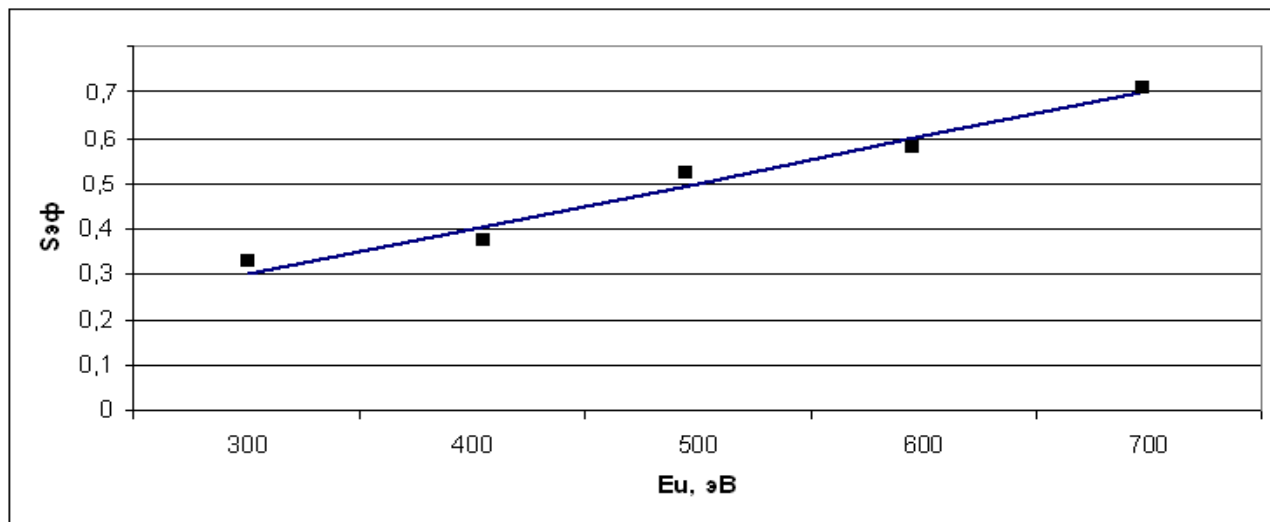


Рисунок 3.11 - Зависимость эффективного коэффициента распыления  $S_{эф}$  от энергии бомбардирующих ионов  $Ar^+$ ; плотность ионного тока 7-8 мА/см<sup>2</sup>

Измерение однородности состава пленок производилось с помощью метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Для определения состава пленок по толщине были проведены масс-спектрометрические исследования на установке МС-7201. Использовался первичный пучок ионов  $Ar^+$  с энергией 5,5 кэВ.

Первые результаты исследований распределения состава пленок по глубине образца показали пониженное содержание азота в слоях, близких к подложке. Было выдвинуто предположение, что это связано с тем, что при начале распыления поликристаллической мишени, количество азота на поверхности мишени несколько ниже его содержания в её объеме. Это должно быть связано с тем, что азот, имея самую низкую энергию связи в соединении  $(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ , удалялся с поверхности мишени после окончания её горячего прессования из порошков SiC и AlN. При этом его содержание в объеме образца сохранялось в пределах нормы. В связи с этим, при получении всех последующих образцов



пленок твердых растворов в первые минуты распыления между мишенью и подложкой устанавливалась заслонка. Таким образом производилось предварительная ионная обработка как поверхности мишени, так и поверхности подложки. Дальнейшие исследования состава полученных образцов показали эффективность данного решения – содержание азота в пленках было достаточно однородно по всей толщине образца и соответствовало составу используемой мишени.

Зависимость состава плёнок от плотности потока ионов исследовалась исходя из анализа составов образцов пленок  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ , полученных напылением твердого раствора при плотностях тока  $3 \text{ мА/см}^2$ ,  $5 \text{ мА/см}^2$  и  $8 \text{ мА/см}^2$ . Энергия ионов составляла 500 кэВ. Результаты масс-спектрометрии приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Послойный анализ состава образцов  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученных при различных плотностях ионного потока

Элемент	Послойный состав поверхности, ат. %					
	5-30 нм			50-70 нм		
	Плотность потока ионов, мА/см <sup>2</sup>					
	3	5	8	3	5	8
Si	27,9	27,1	24,2	22,4	26,1	24,3
C	23,3	23	25,4	28,5	23,8	26,2
Al	22,1	23,2	25,3	27,8	23,2	25,1
N	26,7	26,7	25,1	21,3	26,9	24,4
Среднеквадратическое отклонение	2,37	1,91	0,47	3,18	1,54	0,75

Как видно из таблицы 3.3, среднеквадратичное отклонение от состава мишени уменьшается с ростом плотности потока. Видно так же, что образцы имеют равномерное распределение состава по толщине пленки вне зависимости от плотности ионного потока.

Данные исследования состава пленок  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ , полученных при плотности ионного потока  $8 \text{ мА/см}^2$ , по глубине образца представлены в таблице 3.4. Как и в случае с пленками  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ , наблюдается равномерное распределение состава по толщине и достаточно низкое среднеквадратичное отклонение от состава мишени.

Таблица 3.4 - Послойный анализ состава образцов  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$

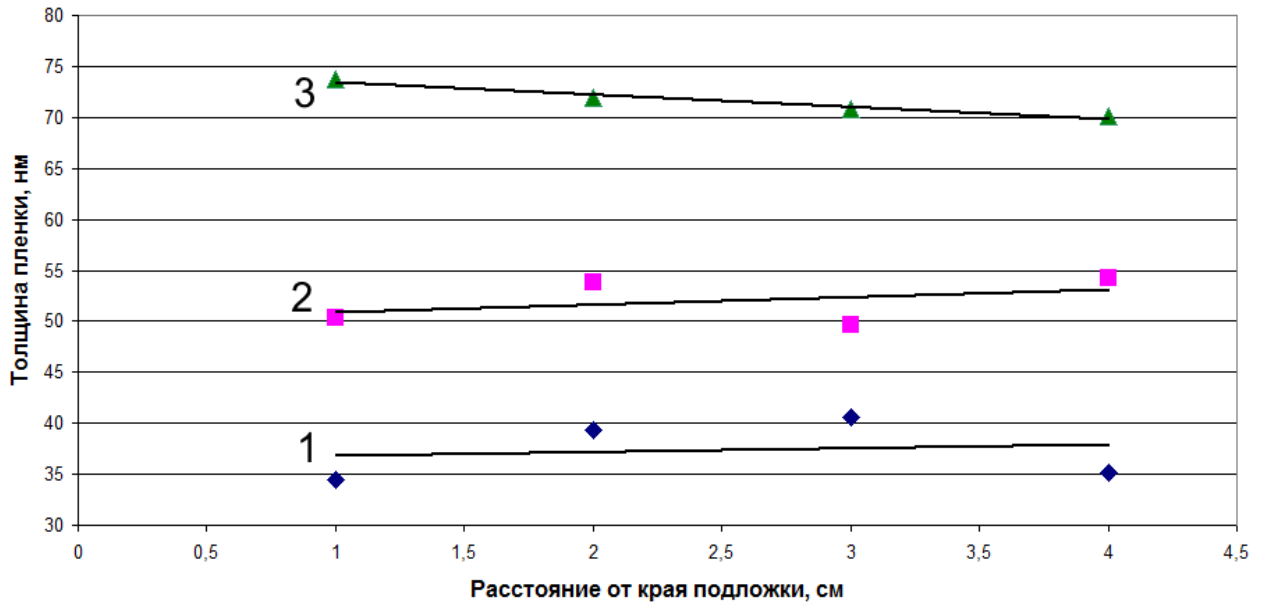
Элемент	Послойный состав поверхности, ат. %	
	5-30 нм	50-70 нм
Si	34,7	36,1
C	35,5	35,7
Al	15,6	14,2
N	14,2	14
Среднеквадратическое отклонение	0,58	0,91

Полученные результаты по кинетике получения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  ионным распылением соответствующей мишени показывают, что скорость роста и химический состав слоя в значительной степени зависят от основных параметров процесса, включая энергию ионов и плотность их потока на поверхность и используемую систему ионного распыления. Для наиболее точного прогнозирования кинетики роста пленок целесообразно использование кластерной модели распыления.

### 3.5 Однородность распределения толщины и состава поверхности наноразмерных слоев твердого раствора при магнетронном распылении мишени по диаметру подложки

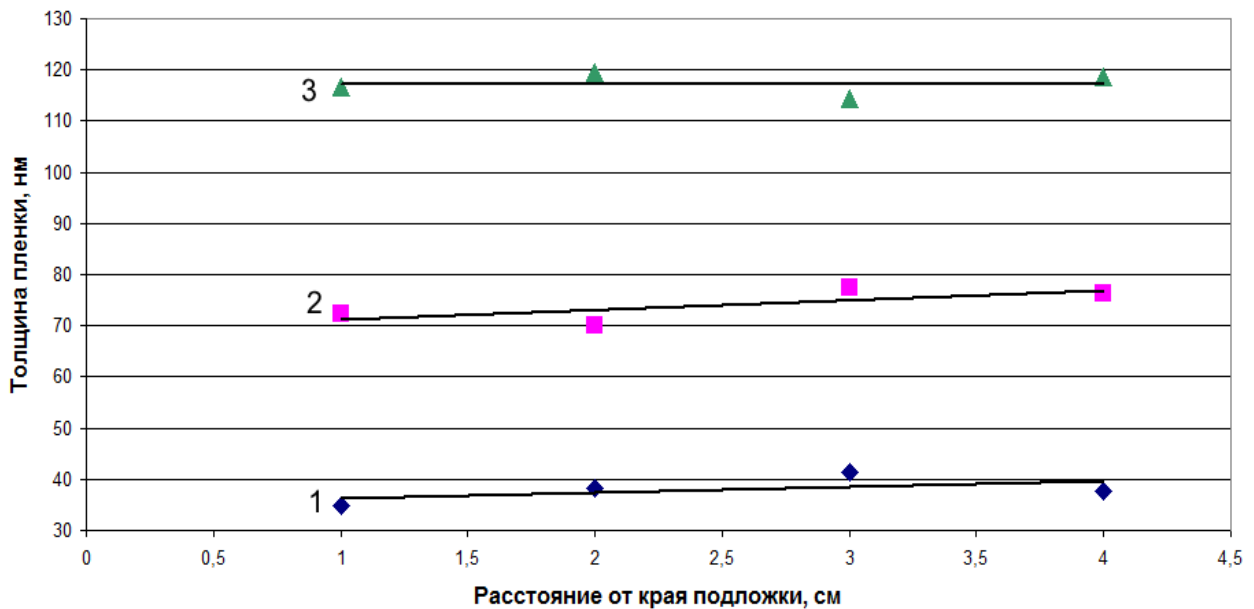
Результаты измерения толщины твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и её распределение по диаметру подложки при различном времени напыления изображены на рисунках 3.12 и 3.13. Диаметр подложек кремния составлял 5 см.

Зависимости распределения толщины твердого раствора по диаметру подложки от состава твердого раствора или от плотности тока при получении плёнок выявлено не было. Энергия ионов составляла 500 кэВ.



1 – 8 минут, 2 – 11 минут, 3 – 15 минут

Рисунок 3.12 – Распределение толщины твердого раствора по диаметру подложки кремния при различном времени напыления пленки; плотность тока  $j_u = 5 \text{ мА/см}^2$



1 – 5 минут, 2 – 10 минут, 3 – 15 минут

Рисунок 3.13 – Распределение толщины твердого раствора по диаметру подложки кремния при различном времени напыления пленки; плотность тока

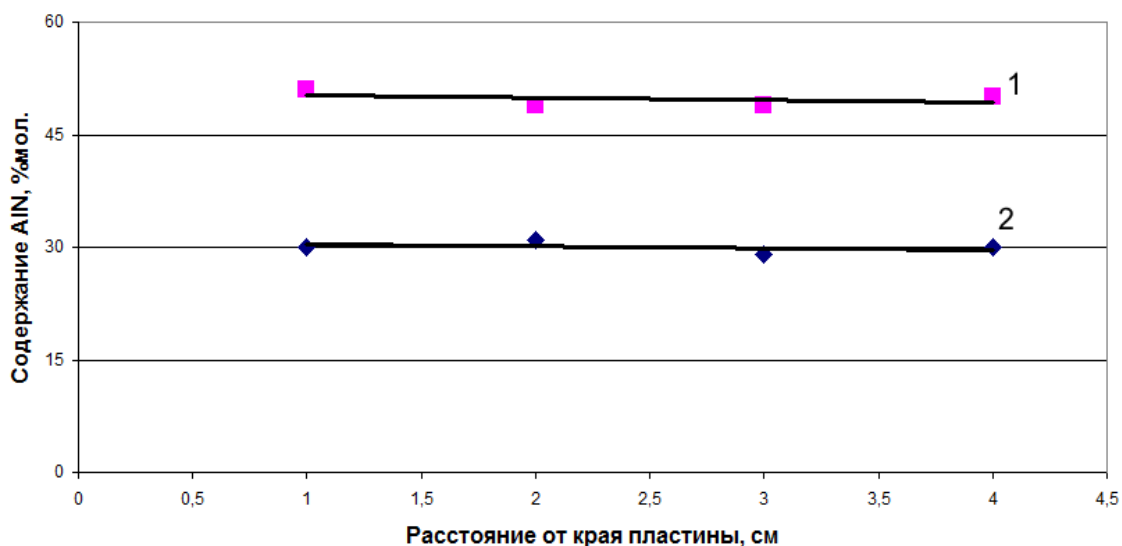
$$j_u = 8 \text{ мА/см}^2$$

Как видно из рисунков 3.12 и 3.13, на полученных образцах наблюдается равномерное распределение толщины пленки по подложке. Отклонение от средней величины по диаметру образца не превышает 5 нм.

Исследования состава поверхности пленок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  проводилось с помощью микроскопа-анализатора «Leo-1450», оборудованного микроанализатором «INCA».

Как было отмечено в параграфе 3.4 данной работы, при величине плотности ионного потока  $8 \text{ мА/см}^2$  достигается более высокая точность переноса состава мишени на подложку по сравнению с величиной потока 3 и  $5 \text{ мА/см}^2$ . Исследование равномерности распределения состава по поверхности пленок производилось на образцах, полученных плотности ионного потока  $8 \text{ мА/см}^2$ .

На рисунке 3.14 показано распределение AlN в пленках  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  по диаметру образца. С помощью микроанализатора определялось содержание атомов алюминия и азота на поверхности образца, при этом разница в их содержании на поверхности не превышала 1% атм., поэтому на графиках показано распределение AlN как сумма концентраций Al и N.



1 - образец  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ ; 2 – образец  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$

Рисунок 3.14 – Распределение AlN в пленках  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  по диаметру пластины

Из рисунка 3.14 видно, что распределение компонентов на поверхности образцов  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})/\text{Si}$  и  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$  равномерно и с высокой точностью соответствует переносу материалы мишени на подложку. Таким образом показано, что магнетронное распыление мишени твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  позволяет получать пленки с равномерным распределением состава и толщины по диаметру подложки кремния.

### 3.6 Экспериментальные возможности получения кристаллоориентированных слоев $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ на монокристаллической кремниевой подложке

Одним из основных вопросов эпитаксии является вопрос о соотношении периодов решеток срастающихся фаз. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что ориентированное нарастание возможно и в том случае, когда имеет место значительное несоответствие периодов решетки эпитаксиального слоя и подложки. Были установлены случаи параллельной ориентации при несоответствии от 39% (например, LiF на KBr) до 90% (CsI на LiF). В результате проведенных исследований было выяснено, что допустимая степень рассогласования параметра решетки для ориентированного нарастания в значительной степени зависит от метода получения эпитаксиальных слоев (например, рост из пара или из раствора) [93].

В случае ориентированного нарастания при значительном несоответствии межатомных расстояний в срастающихся плоскостях происходит изменение периода решетки нарастающей фазы в результате упругой деформации её структуры. Изменения периодов решетки могут достигать десятков процентов. Но упругая деформация кристаллической решетки нарастающего слоя возможна только в определенных пределах, что прежде всего связано с упругими характеристиками нарастающей фазы.

При значительном несоответствии периодов решеток материала подложки и нарастающей фазы, когда компенсация этого несоответствия не может быть обеспечена упругой деформацией, создаются условия для возникновения

дислокаций несоответствия. Значение критической разницы в параметрах решетки, выше которой деформация решетки слоя невозможна и возникновение дислокаций несоответствия становится энергетически выгодным, определяется толщиной плёнки и модулями сдвига.

Несоответствие в параметрах решетки составляет порядка 15%. При такой разнице в параметрах решеток получить пленки хорошего качества, диаметра и с хорошим интерфейсом классическими методами довольно сложно. Полученные пленки могут содержать трещины. Если вырастить пленки тонкими (до 50 нм), то они могут и не содержать трещин, но в этом случае они будут сильно напряжены. Эти напряжения даже в слоях толщиной в несколько десятков нанометров могут стимулировать зарождение дислокаций или двойников. Большие напряжения, образующиеся на границе между пленкой твердых растворов на основе карбида кремния и кремниевой подложной, не позволяют на сегодняшний день получать пленки различных политипов хорошего качества и большого диаметра. Поэтому актуальной является задача выращивания пленок таким методом, чтобы упругая энергия на границе раздела фаз релаксировала и, тем самым, не образовывались бы такие дефекты роста как дислокации несоответствия и двойники.

В качестве такого способа получения наноразмерных слоев  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  и  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  на подложках кремния был предложен метод эпитаксии пленок при магнетронном распылении мишени.

Структура полученных пленок исследовалась методом рентгеновской дифракции. Рентгенограмму характеризуют положением и интенсивностью дифракционных максимумов. В частности, на дифрактограмме положение пика измеряют углом отражения  $2\theta$ , а интенсивность – его высотой или площадью. Обычно съемку на дифрактометре ведут с  $\beta$  фильтром на  $K_\alpha$  – излучение. При измерении положения  $\alpha$  - пиков возникают трудности за счет существования  $\alpha_1 - \alpha_2$  дублета, и дублет разрешается тем лучше, чем больше угол  $2\theta$ , меньше скорость вращения счетчика и совершеннее, однороднее изучаемые кристаллы. В зависимости от степени разрешения дублета пик измеряют в разных точках, и измерения отвечают разным длинам волн  $\lambda_{\alpha_1}$ ,  $\lambda_{\alpha_2}$ . Хорошо окристаллизованный и

однородный по параметрам решетки материал дает узкие высокие дифракционные пики, плохо окристаллизованный неоднородный материал – широкие и низкие пики.

Рентгеновские лучи, падающие на кристалл, создают дифракционную картину, которую удобно описывать с помощью обратной решетки. Идея обратной решетки содержится в самой формуле Вульфа- Брегга:  $2d \sin\theta = n\lambda$ . Чем больше межплоскостное расстояние  $d$  между отражающими плоскостями, тем меньше угол  $\theta$ , т.е. тем ближе к первичному пучку падает отраженный луч.

Рентгеновские дифракционные исследования в данной работе выполнялись с применением установки ДРОН-1 с медным антикатодом с длиной волны  $\lambda_{\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$ , с возможностью поворота образца от  $10^0$  до  $140^0$  с постоянной разверткой. Рентгеновские дифрактограммы получали как от подложки, так и от самой пленки.

Дифрактограмма предварительно снималась в широком интервале углов отражения для охвата всех возможных пиков отражения. Для увеличения точности измерения углов вблизи проявившихся пиков проводились измерения со малой скоростью вращения счетчика, причем скорость счета импульсов подбирали с таким расчетом, чтобы регистрируемые пики занимали значительную часть диаграммной ленты по высоте.

В ходе работы было экспериментально установлено, что при нанесении пленок магнетронным распылением на подложку без её предварительного разогрева полученные слои имеют поликристаллическую структуру. Нагрев подложки вследствие воздействия на неё потока ионов высокой плотности не превышал при этом  $400^0\text{C}$ . На рисунке 3.15 показана дифрактограмма пленки  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ , напыленной на подложку Si без предварительного разогрева. На дифрактограмме видны множественные рефлексy от пленки  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ , как минимум 4, что свидетельствует о их поликристаллической структуре.

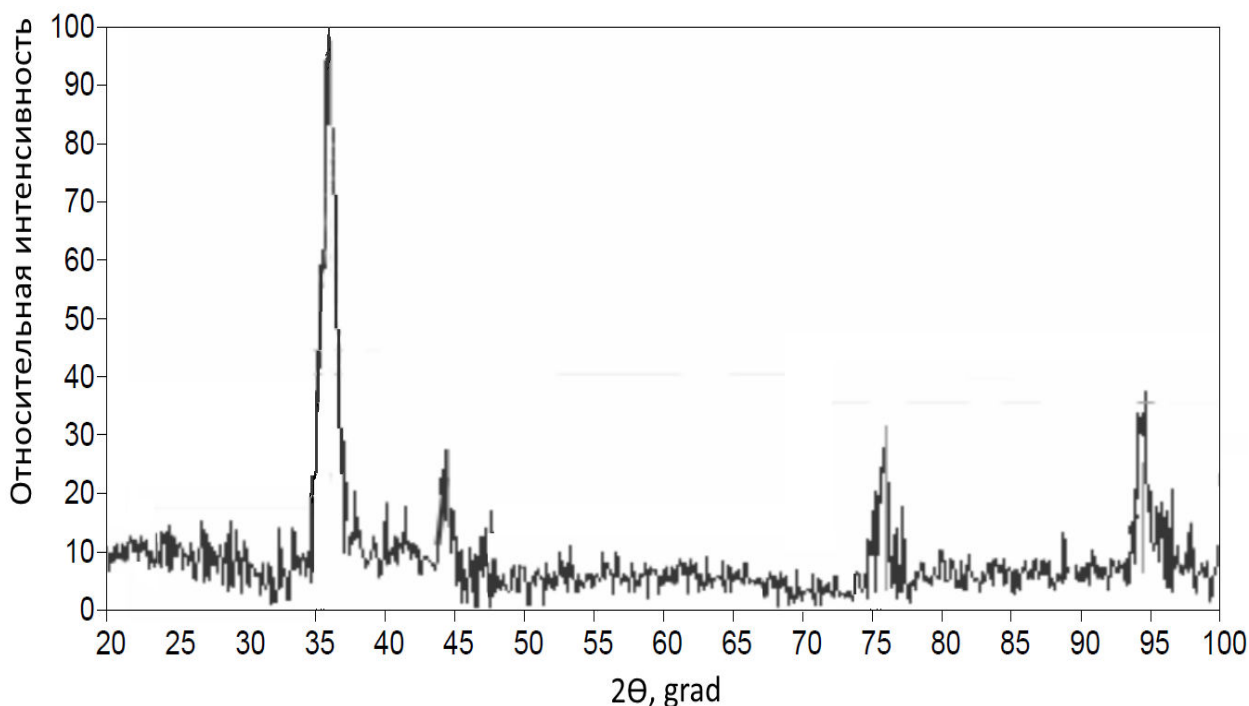


Рисунок 3.15 – Рентгеновская дифрактограмма поликристаллической пленки  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$ , нанесенной на подложку Si

Аналогичным образом выглядят и дифрактограммы плёнок  $(\text{SiC})_{0.5}(\text{AlN})_{0.5}$ .

Для получения пленок  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$  и  $(\text{SiC})_{0.5}(\text{AlN})_{0.5}$ , обладающих монокристаллической структурой, использовали предварительный разогрев подложки. Для этого в установку магнетронного распыления был включен узел с резистивным графитовым нагревателем, позволяющим разогревать подложки кремния и поддерживать их при нужной температуре в процессе напыления. Контроль температуры производился с помощью термопары платина-родий.

При распылении мишени на подложку при температурах выше  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  полученные пленки обладали монокристаллической структурой.

На рисунках 3.16 и 3.17 представлены дифрактограммы пленок  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$  и  $(\text{SiC})_{0.5}(\text{AlN})_{0.5}$ , нанесенных на подложку Si при температуре  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При проведении дифрактометрического анализа монокристаллов в определенной ориентации можно получить 1-2, иногда 3 рентгеновские дифракционные линии. Это зависит от того, как ориентирован монокристалл в процессе роста. В нашем случае для исследуемых образцов  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}/\text{Si}$  и



(SiC)<sub>0,5</sub>(AlN)<sub>0,5</sub>/Si замечены 4 пика. Две из них соответствуют отражению от подложки кремния, два – от пленки нанесенного твердого раствора. Все полученные пики от пленок соответствуют параметру гексагональной решетки фазы 2H твердых растворов (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> ( $c = 5,04 \text{ \AA}$ ). Из дифрактограмм видно, что искажение структуры не наблюдается, т.е. не замечено других линий, указывающих на смещение кристаллической решетки эпитаксиальной пленки и появление сверхструктурной фазы.

Вследствие того, что параметр решетки для твердых растворов (SiC)<sub>1-x</sub>(AlN)<sub>x</sub> фазы 2H практически не изменяется при изменении состава, спектры плёнок (SiC)<sub>0,7</sub>(AlN)<sub>0,3</sub> и (SiC)<sub>0,5</sub>(AlN)<sub>0,5</sub> на дифрактограмме отличаются незначительно, отклонение угла  $\Theta$  не превышает  $0,5^\circ$ . Видно, что с увеличением содержания AlN спектр смещается в область более высоких углов.

Значения углов  $\Theta$  и межплоскостных расстояний для образцов (SiC)<sub>0,7</sub>(AlN)<sub>0,3</sub>/Si и (SiC)<sub>0,5</sub>(AlN)<sub>0,5</sub>/Si, полученных при дифрактометрии, представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Значения углов  $\Theta$  и межплоскостных расстояний для образцов (SiC)<sub>0,7</sub>(AlN)<sub>0,3</sub>/Si и (SiC)<sub>0,5</sub>(AlN)<sub>0,5</sub>/Si, полученных методом эпитаксии

образец (SiC) <sub>0,7</sub> (AlN) <sub>0,3</sub> /Si				
№	2 $\Theta$ , град	d, Å	I/I <sub>0</sub>	Плоскость
1	33,1	3,14	62	[111]
2	35,6	2,51	100	[0002]
3	69,4	1,57	39	[222]
4	75,6	1,26	54	[0004]
образец (SiC) <sub>0,5</sub> (AlN) <sub>0,5</sub> /Si				
№	2 $\Theta$ , град	d, Å	I/I <sub>0</sub>	Плоскость
1	33,1	3,14	59	[111]
2	35,9	2,50	100	[0002]
3	69,4	1,57	42	[222]
4	76,1	1,25	53	[0004]

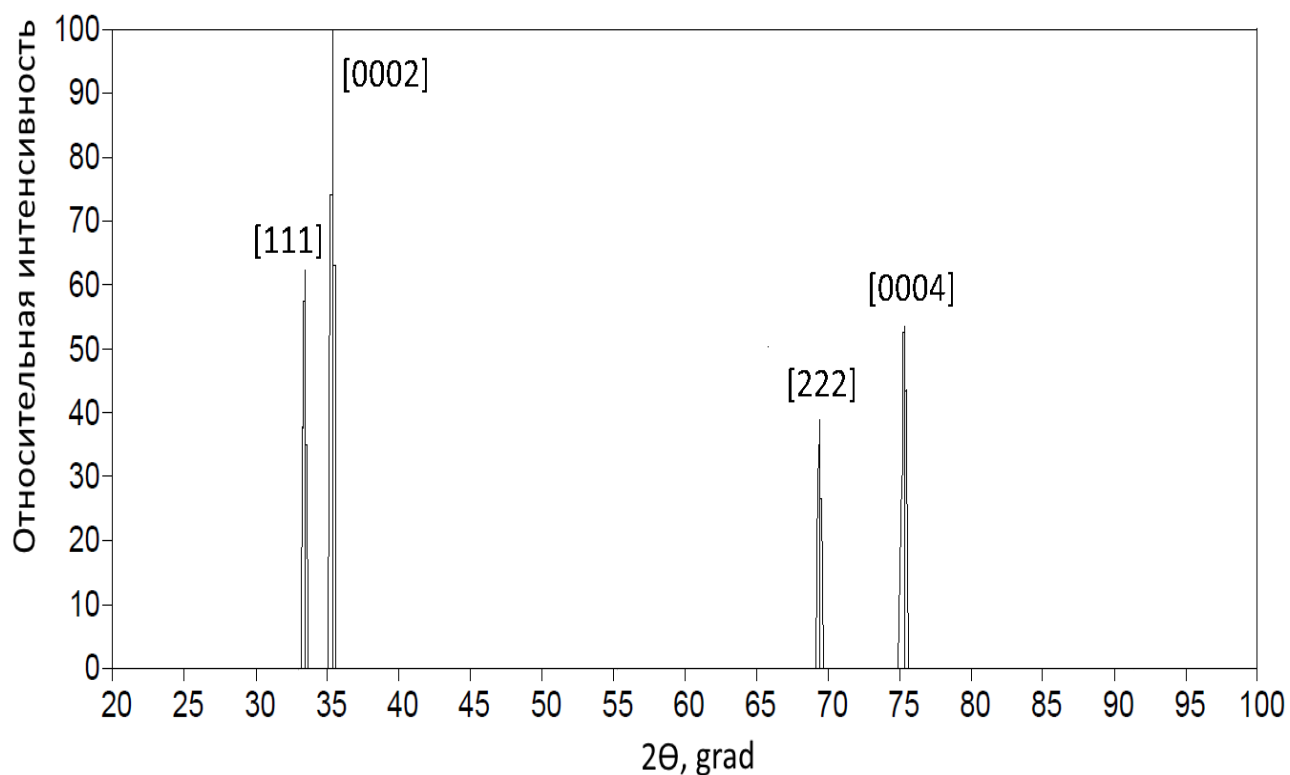


Рисунок 3.16 - Дифрактограмма структуры  $(\text{SiC})_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}/\text{Si}$ , полученной магнетронным распылением мишени с разогревом подложки до 850 °C

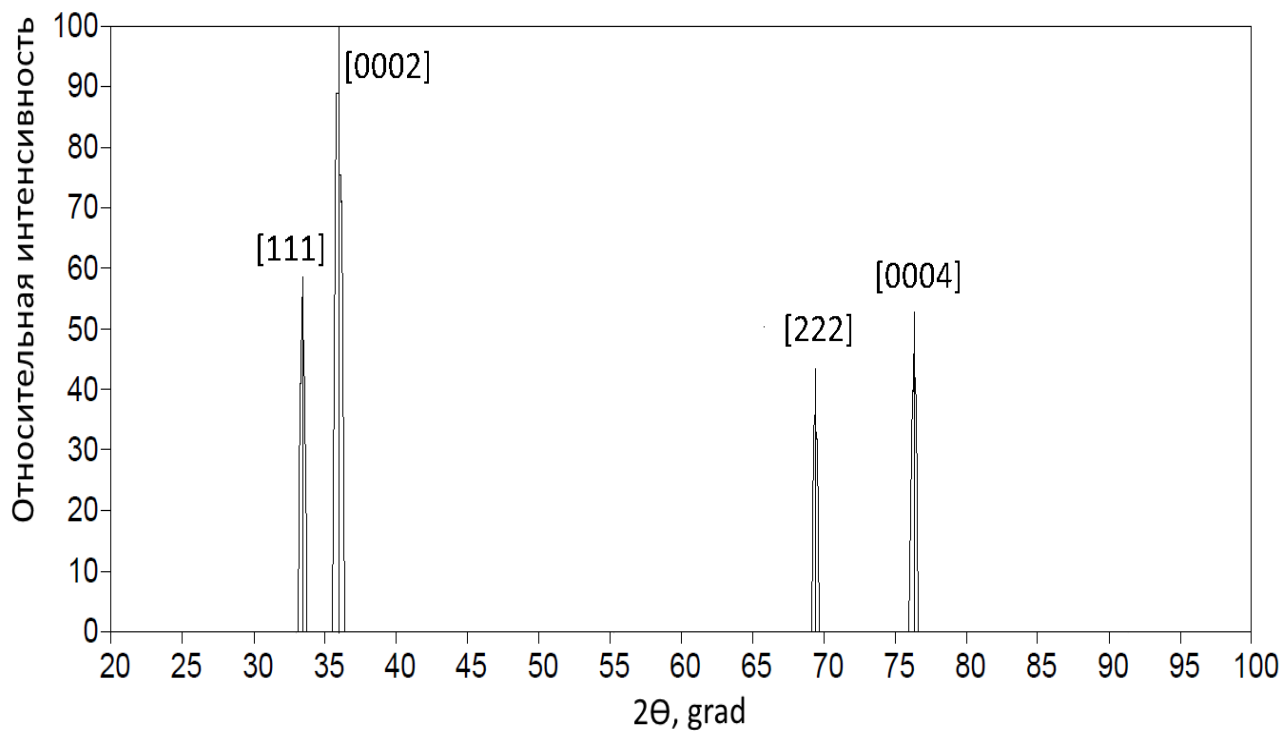


Рисунок 3.17 - Дифрактограмма структуры  $(\text{SiC})_{0.5}(\text{AlN})_{0.5}/\text{Si}$ , полученной магнетронным распылением мишени с разогревом подложки до 850 °C

Метод магнетронного распыления позволяет так же получать наноразмерные слои твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с высоким качеством микрорельефа поверхности, соответствующий классу шероховатости подложки. На рисунке 3.18 показан профиль сечения поверхности образца  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ . На рисунке 3.19 представлен снимок поверхности образца, полученный при полуконтактном режиме сканирования.

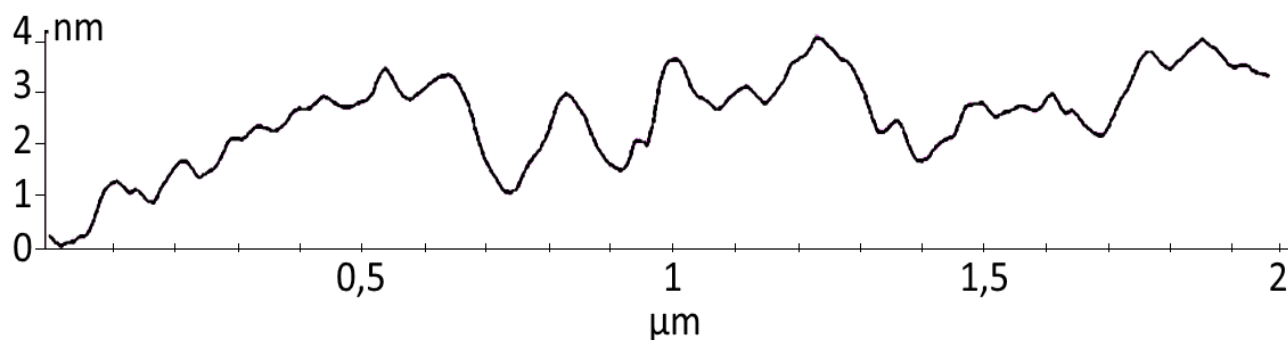


Рисунок 3.18 – Профилограмма поверхности образца  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученного методом эпитаксии при магнетронном распылении мишени

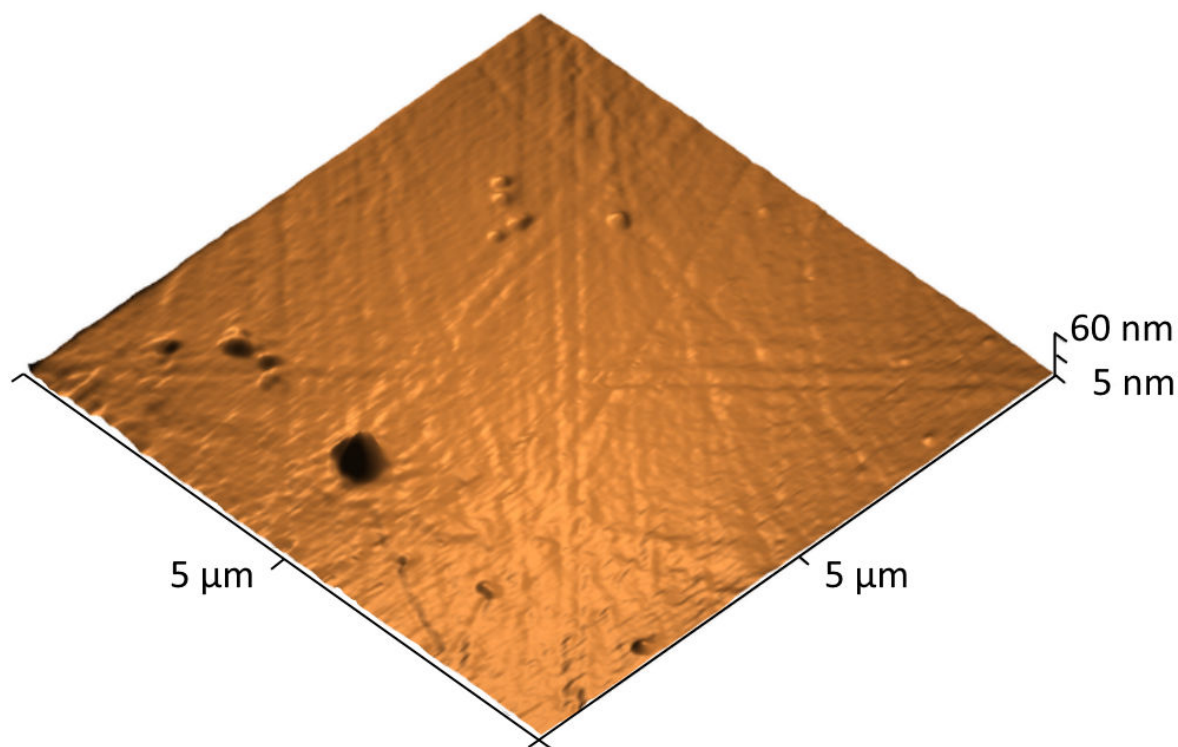


Рисунок 3.19 – Поверхность образца  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученного методом эпитаксии при магнетронном распылении мишени

Таким образом показана возможность формирования магнетронным распылением мишени при температуре подложки 800-1000 °С слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  на монокристаллическом кремнии с ориентацией (111), обладающих монокристаллической структурой и высоким качеством микрорельефа поверхности

В ходе данной работы для получения монокристаллических пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на подложки кремния использовался также метод эндотаксии. Для этого нанесенные на холодную подложку магнетронным напылением тонкие (до 60 нм) поликристаллические слои твердых растворов помещали в диффузионную печь, где их нагревали до температуры 800-900 °С в среде аргона, выдерживали в течении 30-40 минут при этой температуре и в последствии медленно охлаждали. Это способствовало рекристаллизации и гомогенизации полученных поликристаллических плёнок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и переходу к монокристаллической структуре.

При такой обработке слоев твердого раствора, нанесенных на кремниевую подложку, дислокации несоответствия, обусловленные отличием параметров решетки сопрягающихся слоев, располагаются в кремниевой фазе, достаточно пластичной при данной температуре по сравнению с фазой твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . В связи с этим сетка дислокации может двигаться перед фронтом роста новой фазы и выполнять роль внутреннего геттера, на котором сорбируются дефекты и примеси. Таким образом, требования к качеству кремниевых подложек более низкие, чем в случае эпитаксии, когда дефекты из подложки прорастают в пленку. Таким образом, в предлагаемом техническом решении одновременно с рекристаллизацией и гомогенизацией плёнок пленки осуществляется процесс очистки подложки кремния.

Обработанные таким методом плёнки  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ , нанесенные на кремневые подложки, имеют монокристаллическую структуру и высокое морфологическое качество. Концентрация дефектов в пленке соответствует концентрации дефектов в подложке кремния.

На рисунках 3.20 и 3.21 представлены дифрактограммы пленок  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ , нанесенных на подложку Si без предварительного её разогрева и подвергнутых в последствии отжигу. Значения углов  $\Theta$  и межплоскостных расстояний для образцов  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученных при дифрактометрии, представлены в таблице 3.6. Видно, что для пиков от монокристаллической плёнки значения угла  $\Theta$  повторяют значения для образцов, полученных методом эпитаксии, разность не превышает 0,05 град.

Полученные дифрактограммы подтверждают возможность использования принципов эндотаксии для получения монокристаллических слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  толщиной до 60 нм на монокристаллическом кремнии с ориентацией при температуре отжига поликристаллического слоя 800-900 °C в течении 30-40 минут в атмосфере аргона.

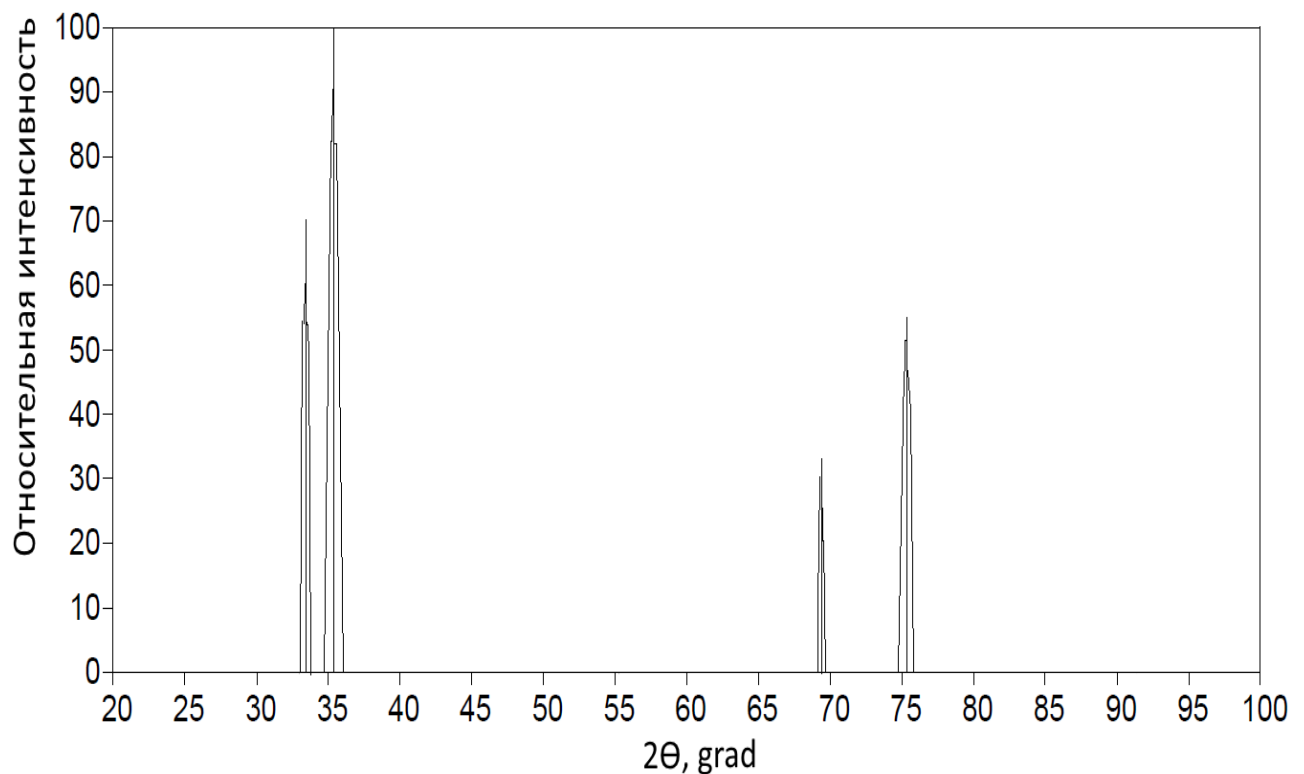


Рисунок 3.20 - Дифрактограмма структуры  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$ , полученной методом эндотаксии

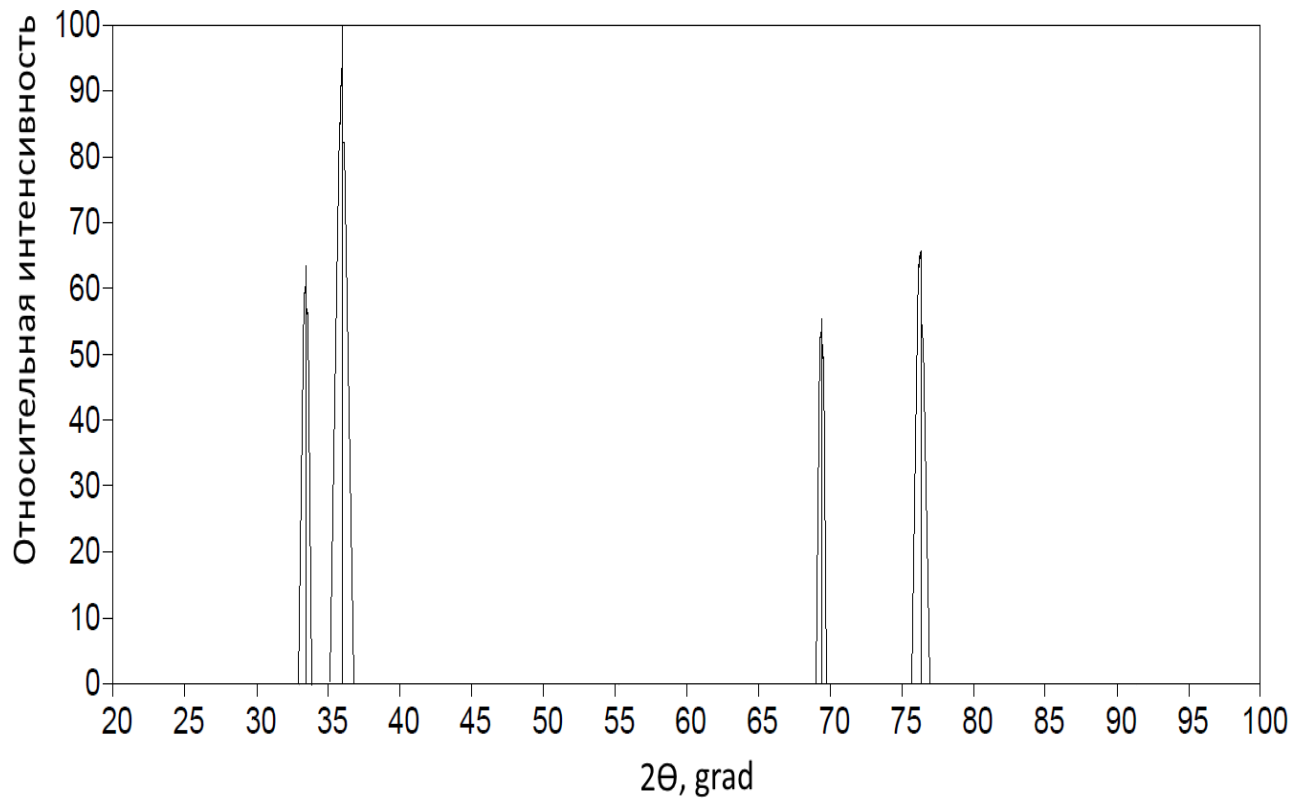


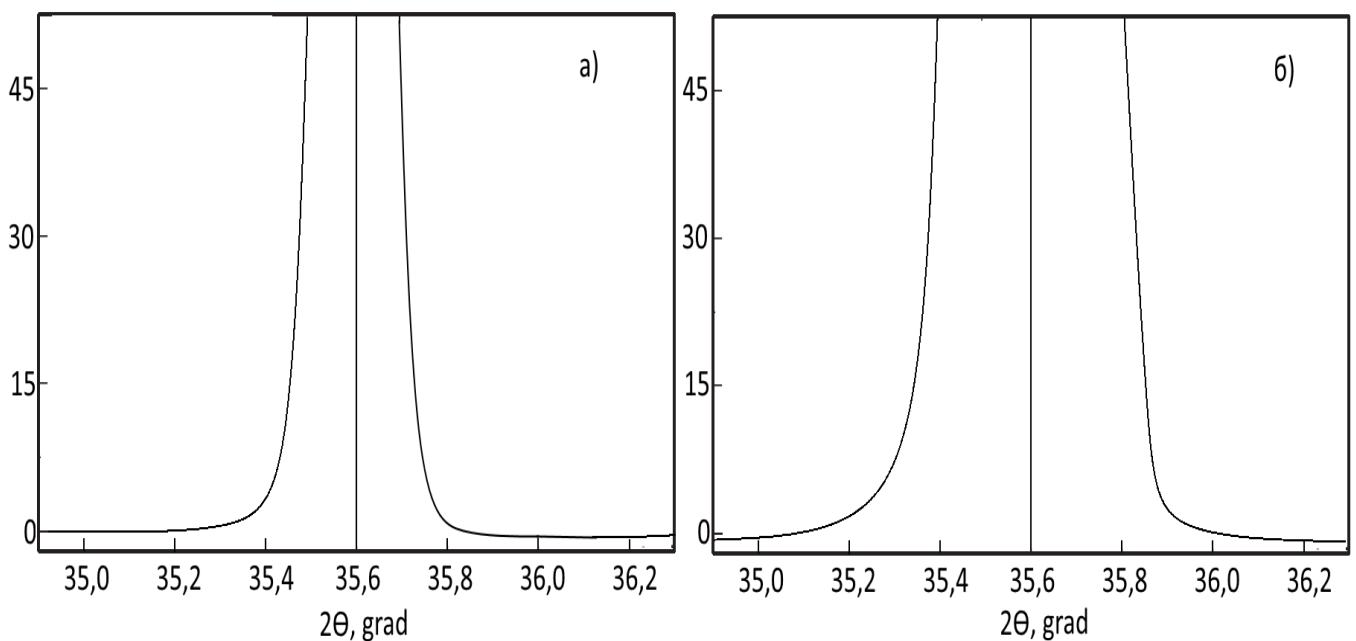
Рисунок 3.21 - Дифрактограмма структуры  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученной методом эндотаксии

Таблица 3.6 - Значения углов  $\Theta$  и межплоскостных расстояний для образцов  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученных методом эндотаксии

образец $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$				
№	2Θ, град	d, Å	I/I <sub>0</sub>	Плоскость
1	33,1	3,14	63	[111]
2	35,6	2,51	100	[0002]
3	69,4	1,57	56	[222]
4	75,6	1,26	67	[0004]
образец $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$				
№	2Θ, град	d, Å	I/I <sub>0</sub>	Плоскость
1	33,1	3,14	70	[111]
2	35,9	2,50	100	[0002]
3	69,4	1,57	32	[222]
4	76,1	1,25	55	[0004]

На рисунке 3.22 показаны пики монокристаллической пленки  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ , полученной на подложке кремния методами эпитаксии (рисунок 3.22, а) и эндотаксии (рисунок 3.22, б), соответствующие плоскости [0002]. Видно, что полуширина пика в случае эпитаксии с предварительным разогревом подложки значительно ниже, чем при эндотаксии, что указывает на более высокое качество полученных монокристаллических плёнок.

На рисунках 3.23 и 3.24 показаны снимок поверхности полученного методом эндотаксии образца  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$  и профиль его сечения. Видно, что шероховатость полученных данным методом монокристаллических пленок несколько хуже, чем при эпитаксии на предварительно разогретую подложку. Тем не менее, среднеарифметическое отклонение профиля не превышает 10 нм, а высота неровностей не превышает 50 нм, что соответствует 14 классу шероховатости.



а) полученной методом эпитаксии; б) полученной методом эндотаксии

Рисунок 3.22 - Дифрактограмма структуры  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$

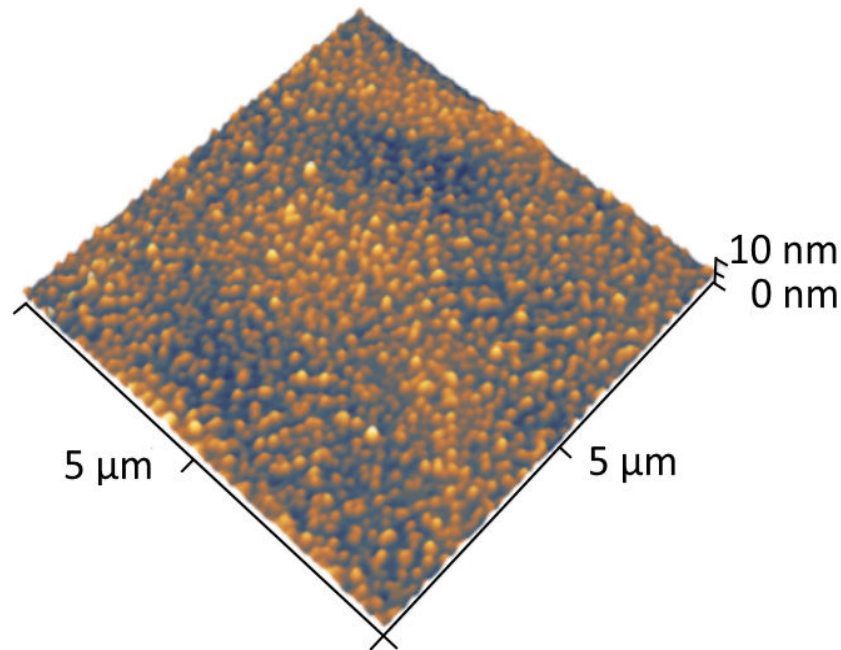


Рисунок 3.23 - Поверхность образца  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученного методом эндотаксии

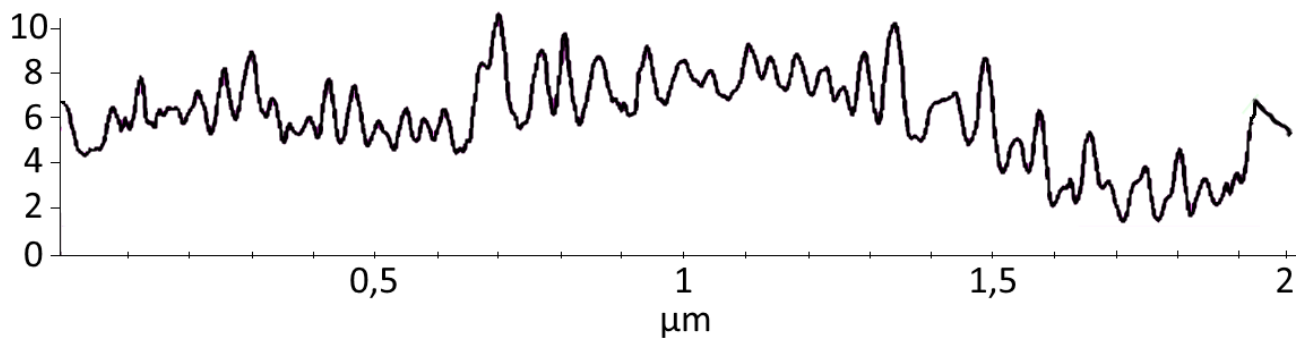


Рисунок 3.24 – Профилограмма поверхности образца  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$ , полученного методом эндотаксии

Таким образом показано, что в зависимости от технологических режимов (температура, энергия ионов, плотность потока ионов, рабочая газовая среда) возможно формирование как поли-, так и монокристаллических слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  толщиной до 100 нм на монокристаллическом кремнии. Для получения гетероструктуры (темплейта) монокристаллический кремний - монокристаллический слой твердого раствора может использоваться магнетронное распыление, реализующее процесс как



эпитаксии, так и эндотаксии. Полученные при этом образцы имеют высокое качество топологии поверхности, соответствующее 14 классу шероховатости.

### 3.7 Возможность контролируемого получения топологии многослойных гетероструктур на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

Развитие микроэлектроники и переход к нанoeлектронике связаны с использованием наноразмерных слоистых материалов и нанотехнологий, формирующихся на основе последних достижений физики тонких пленок, способных достигать наноразмерной точности при получении, прежде всего, полупроводниковых наноструктур и включающих методы контроля и управления технологическими процессами.

К таким процессам относятся методы ионно-плазменной обработки, в частности, ионно-лучевое и реактивное ионно-лучевое травление (ИЛТ, РИЛТ), применяемые при получении необходимой топологии и изготовлении изделий электронной техники (ультрафиолетовые светодиоды, логические устройства нового поколения, полевые гетеротранзисторы). Эти процессы позволяют достичь разрешения до 10 нм.

Стремительное внедрение ионно-плазменных процессов обработки для создания тонкопленочных устройств вызвало разработку разнообразных методов диагностики поверхности.

Проблема автоматизации ионно-плазменных процессов травления не может быть решена без создания достаточно простых, точных и надежных методов контроля и управления.

В процессе ионно-плазменной обработки необходимо иметь информацию о состоянии поверхности металлических, полупроводниковых и диэлектрических пленок, о переходе процесса травления от одного слоя к другому и об окончании процесса травления.

Особенностью процессов ионно-плазменной обработки материалов является воздействие на поверхность энергетических и химически активных частиц плазмы, сопровождающееся возникновением ряда физических явлений.

Анализ физических эффектов, возникающих в твердом теле при ионном воздействии на поверхность, позволяет заключить, что наиболее эффективным для контроля и управления процессом травления является использование вторичных явлений, свойственных процессам ИЛТ и РИЛТ.

Одним из вторичных эффектов, сопровождающих ионную бомбардировку твердого тела, является ионно-электронная эмиссия, т. е. выбивание электронов бомбардирующими ионами.

Эффективным решением проблемы контроля и управления процессами ионно-плазменной обработки является применение интегрального сигнала ионно-электронной эмиссии, обладающего достаточной чувствительностью к состоянию облучаемой поверхности.

Была рассмотрена возможность оперативного контроля процесса ионно-лучевого травления многослойных гетероструктур на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  непосредственно в технологическом процессе с регистрацией всех его стадий. Используемый в работе метод основан на использовании интегрального сигнала ионно-электронной эмиссии, отличающегося простотой регистрации и высокой чувствительностью к изменению состояния обрабатываемой поверхности. Подробное описание основных особенностей и возможностей использования электронной эмиссии для контроля процессов реактивного ионно-лучевого травления различных пленочных гетерокомпозиций рассмотрен в работах [96-99].

Для проведения экспериментов была использована специализированная установка, оснащенная средствами как масляной, так и безмасляной откачки. Конструкция вакуумной технологической камеры позволила одновременно пристыковывать к технологическому объему масс-спектрометр Micro Vision Plus, электронно-лучевую пушку, источники ионов, датчики и зонды для исследования

состояния плазмы. Геометрия основного порта технологической камеры обеспечила пристыковку источников ионов различной конструкции.

Эксперименты проводились при давлении  $10^{-2}$  Па, энергия ионов варьировалась в пределах 200-1500 эВ, плотность ионного тока составляла 1-2 мА/см<sup>2</sup>.

В качестве объектов при исследовании закономерностей изменения эмиссионного тока в процессе ионно-плазменной обработки использовались гетероструктуры на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  различного состава, нанесенных на кремниевые подложки.

Экспериментально установленная зависимость изменения интегрального сигнала ионно-электронной эмиссии от времени травления  $I_{\text{se}}(t)$  слоистой гетероструктуры  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{SiC}$ , нанесенной магнетронным распылением на кремниевую подложку, при обработке пучком ионов аргона с энергией 1000 эВ, показана на рисунке 3.26. Гетероструктура была получена путем последовательного распыления мишеней на основе карбида кремния, твердых растворов  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  и  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  в среде аргона на подложку кремния без её предварительно разогрева. Толщина слоев составляла 130-150 нм.

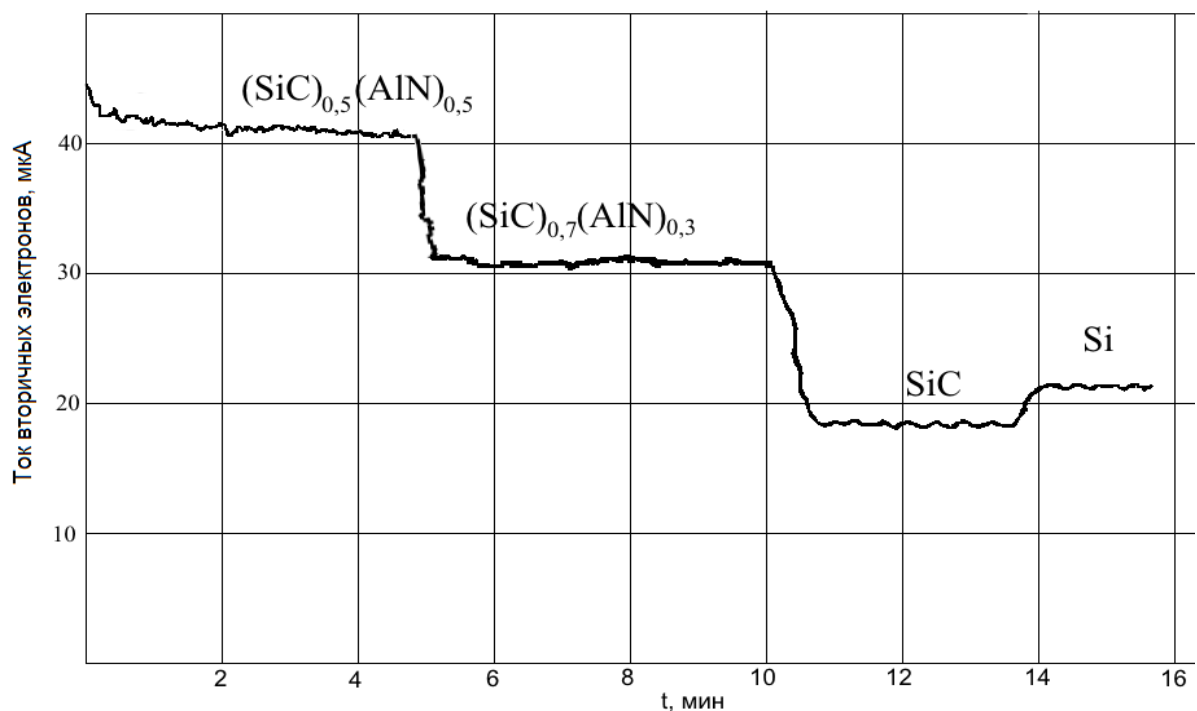


Рисунок 3.26 – Зависимость тока вторичных электронов от времени травления.

В работе [97] было показано, что ток вторичных электронов не имеет четкой зависимости от ширины запрещенной зоны. Как видно из рисунка 3.26, значение тока вторичных электронов при травлении слоев пленочной структуры  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{SiC}/\text{Si}$  уменьшается с уменьшением концентрации AlN в твердом растворе. Это, видимо, связано с тем, что алюминий имеет наибольшее значение тока вторичных электронов при травлении в аргоне среди всех элементов, присутствующих в составе слоистой структуры.

Предложенный метод контроля позволяет обеспечить получение информации о переходе от одного слоя к другому и об окончании процесса при травлении структуры, при этом воспроизводимость результатов в пределах ошибки на уровне 5-7 % измеряемой величины. Это обеспечивает регистрацию периода перехода от одного слоя к другому с разрешением по толщине  $\pm 5$  нм.

## Выводы по главе 3

1 Экспериментально показана возможность использования магнетронного распыления ионами  $\text{Ar}^+$  однородной компактной мишени твердого раствора в системе SiC-AlN для получения наноразмерных слоев аналогичного состава со скоростью до 0,2 нм/с. Кинетика роста слоя твердого раствора различного состава определяется энергией и плотностью потоков ионов при их варьировании в пределах 400-800 эВ и до 8 мА/см<sup>2</sup> соответственно.

2 Полученные экспериментальные и расчетные результаты по кинетике нанесения пленок твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  магнетронным распылением мишеней на постоянном токе в потоке аргона показывают, что наибольшее согласование экспериментальных и расчетных данных может быть получено при использовании кластерной модели распыления, а химический и фазовый составы пленок определяется плотностью ионного потока и энергией бомбардирующих мишень атомов.

3 Анализ состава пленок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , полученных магнетронным распылением, показал, что наиболее точный перенос состава мишени на подложку происходит при повышении тока ионов до 8 мА/см<sup>2</sup>. На однородность распределения толщины плёнок по диаметру подложки величина плотности тока не влияет, а отклонение от средней величины по диаметру образца до 4 см не превышает 5 нм.

4 Применение методов эпитаксии и эндотаксии для образцов пленок  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , полученных магнетронным распылением мишени на монокристаллические подложки Si, позволяют получать слои как с поли-, так и монокристаллической структурой с составом, аналогичным составу мишени. Микрошероховатость поверхности слоев толщиной до 100 нм находится на уровне микрошероховатости монокристаллической подложки.

5 Метод контроля вторичной ионно-электронной эмиссии позволяет осуществлять контроль процесса травления тонкопленочных материалов и многослойных гетероструктур на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

непосредственно в технологическом процессе с регистрацией всех его стадий, имея при этом воспроизводимость результатов в пределах ошибки на уровне 5-7 % измеряемой величины, что обеспечивает регистрацию периода перехода от одного слоя к другому с разрешением по толщине  $\pm 5$  нм.

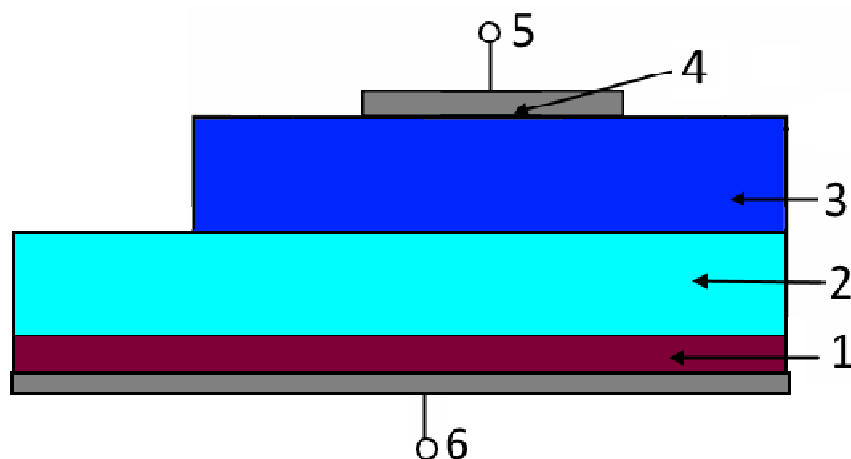
## Глава 4 Возможные области применения наноразмерных слоев и гетерокомпозиций $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}$ , полученных магнетронным распылением

### 4.1 Диод Шоттки на основе гетероструктуры $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$

Благодаря ряду свойств твердые растворы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  являются одним из самых перспективных материалов для создания силовых приборов и, в частности, диодов Шоттки. Преимуществами таких диодов по сравнению со структурами, созданными на основе классических полупроводниковых материалов являются малое время восстановления основных носителей заряда при переключениях, высокое напряжение пробоя, высокая температура функционирования и высокая частота переключения (это позволяет уменьшить фильтр электромагнитных помех и размеры других пассивных компонентов).

Промышленный выпуск силовых устройств на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  возможен только при наличии качественных и, желательно, дешевых подложек. Эту проблему позволяет решить использование в качестве подложек темплейтов структур  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}$ .

Структура диода Шоттки на основе гетероструктуры  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$  показана на рисунке 4.1.



1 – подложка  $n^+\text{-Si}$ ; 2 –  $n^+$ -слой  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ ; 3 –  $n$ -эпитаксиальный слой  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ ; 4 – барьер Шоттки; 5 – анод; 6 – катод

Рисунок 4.1 – Структура диода Шоттки

Металлизация барьера Шоттки чаще всего производится никелем или титаном. Для снижения краевой концентрации поля на границе металлического контакта используется дополнительная имплантация ионами бора. Высота барьера Шоттки при металлизации никелем несколько выше, чем при металлизации титаном. Более низкий барьер позволяет получить меньшее прямое падение напряжения, но при этом возрастает обратный ток утечки. Таким образом, для высоковольтных (более 1500 В) диодов перспективным является использование металлизации никелем, для низковольтных – титаном. Для обеспечения высоких значений прямых токов в диодных структурах необходимо увеличение активной площади прибора.

В ходе данной работы была смоделирована и экспериментально получена гетероструктура диода Шоттки на основе темплейта  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$  с металлизацией никелем. Для этого методом магнетронного распылением однородной компактной мишени на подложке  $n^+\text{-Si}$  при её предварительном разогреве были выращены слои  $n^+\text{-(SiC)}_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  и  $n\text{-(SiC)}_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$ . Экспериментальные данные были подтверждены актами использования результатов диссертационной работы сторонними организациями.

Прямая ветвь вольт-амперной характеристики такого диода Шоттки при различных температурах изображена на рисунок 4.2.

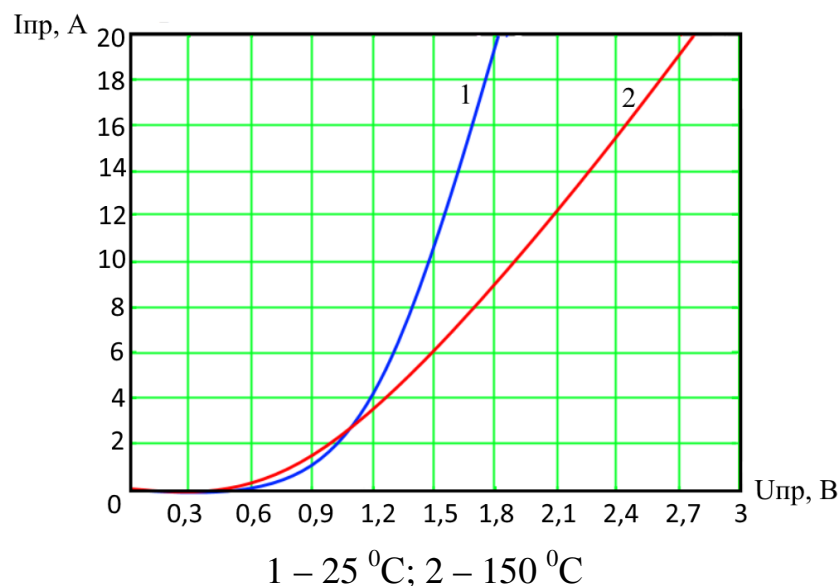


Рисунок 4.2 – Зависимость тока от прямого напряжения:



Результаты показывают, что падение напряжения при температуре 25 °С составляет величину на уровне 1 В. С увеличением температуры значение величины падения напряжения уменьшается в отличие от классических кремниевых диодов. Это происходит благодаря снижению подвижности электронов при повышенных температурах в твердых растворах  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ . При увеличении температуры ток уменьшается при том же значении прямого напряжения, что позволяет соединять диоды параллельно, при этом не возникает неравномерного распределения токов. Таким образом, прямое падение напряжения имеет положительный температурный коэффициент.

Осциллограмма тока, протекающего через  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$  диод Шоттки при его выключении, изображена на рисунке 4.3. Амплитуда тока в данном случае не зависит от температуры в пределах исследуемого диапазона 25 – 150 °С, замечен слабый переходный процесс. У классических же кремниевых диодов наблюдается ярко выраженный эффект обратного восстановления, а амплитуда тока и интервал её восстановления имеют сильную температурную зависимость.

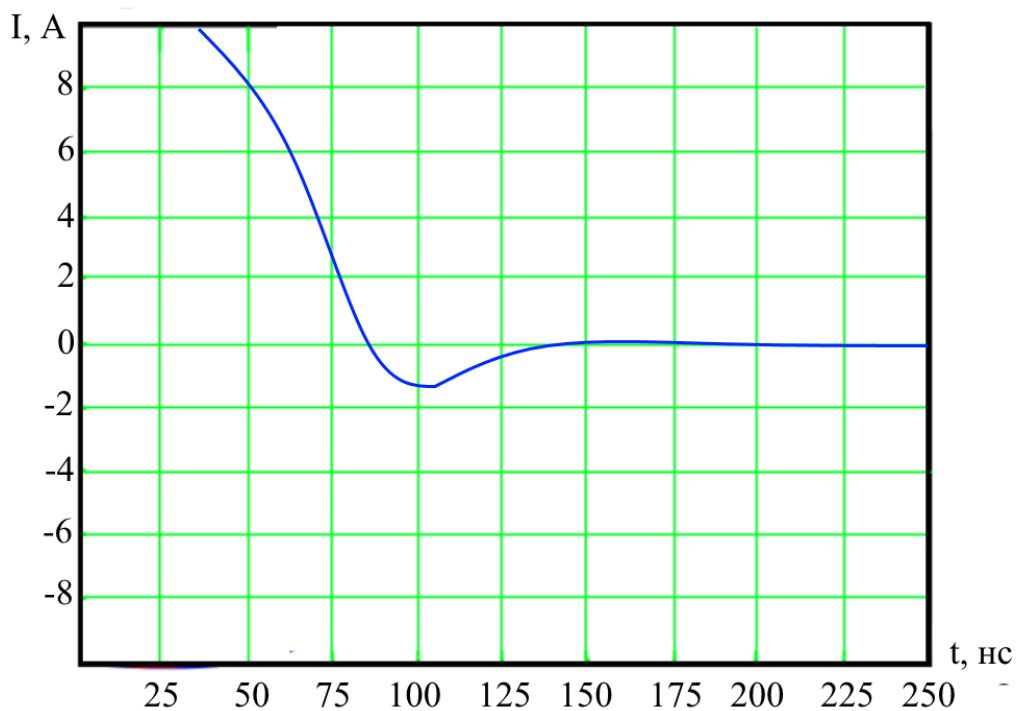


Рисунок 4.3 – Осциллограмма тока  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$  диода Шоттки при его выключении

Обратная ветвь вольт-амперной характеристики при различных температурах представлена на рисунке 4.4. Как видно из графика, значение напряжения пробоя для диапазона температур 25 – 150 °С составляет величину на уровне 650 В. Причем при увеличении температуры до 150 °С значение тока утечки меняется на величину, не превышающую 20 мкА, что незначительно для такого диапазона температур.

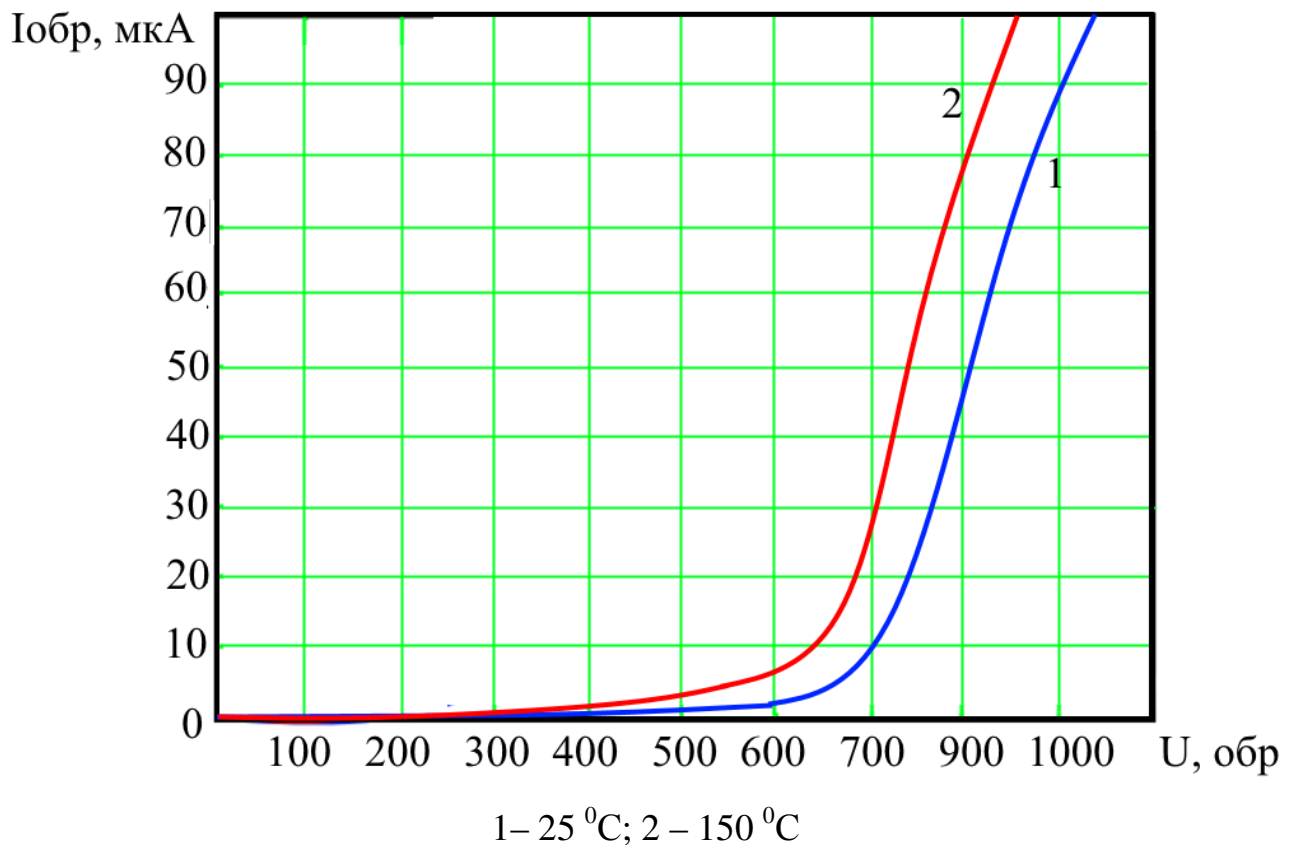


Рисунок 4.4 – Зависимость тока утечки от обратного напряжения

Отмеченные выше достоинства  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}/\text{Si}$  диодов Шоттки подтверждают перспективность использования твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и темплейтов на их основе в качестве материала для силовой электроники.

#### 4.2 Ультрафиолетовые светодиоды на основе гетероструктур $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

В настоящее время рядом ведущих зарубежных фирм проводятся интенсивные исследования и разработки светодиодов, излучающих в ультрафиолетовой области спектра (УФИД) с длиной волны в максимуме спектра от 400 нм (ближняя УФ-область) до 210 нм (дальняя УФ-область). Конечная цель этих работ – замена газоразрядных источников излучения (к примеру, ртутные и дейтериевые лампы) на твёрдотельные источники. По сути дела, повторяется хорошо известная ситуация для видимой области спектра – замена ламп накаливания на полупроводниковые светодиоды. При этом будут решены практически важные задачи в спектрофотометрии, медицине, анализе состава газовых и жидких сред, оптической связи в космосе.

Гетероструктуры с размерным ограничением движения носителей заряда (квантовые ямы и квантовые точки) являются на сегодняшний день бурно развивающейся областью нанотехнологии. Простейшая квантовая структура, в которой движение электрона ограничено в одном направлении, может быть представлена в виде достаточно тонкого слоя полупроводника. Для создания светодиодов с квантовыми ямами и барьерами используются гетероструктуры, которые получаются при создании контактов полупроводников с различной шириной запрещенной зоны.

Чрезвычайно важно, чтобы периоды кристаллических решеток двух соседних слоев, имеющих различный химический состав, были почти одинаковыми. Тогда слои будут точно следовать друг за другом и кристаллическая решетка выращенной структуры не будет содержать дефектов. Практически важно получить очень резкую (с точностью до монослоя) границу между двумя соседними слоями, причем поверхность должна быть гладкой на атомном уровне.

Основными используемыми материалами для УФИД являются гетероструктуры  $\text{AlGaInN}$  и  $\text{AlGaN}$  с квантоворазмерной активной областью, а

основной технологией их изготовления – газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений.

Вместе с тем ведутся работы по созданию нового типа гетероструктур – структур  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , являющихся прямозонными в области составов  $x > 0,25$  и, следовательно, потенциально пригодных для разработок и изготовления УФИД с длиной волны в максимуме спектра от 350 нм до, по крайней мере, 220 нм. Зависимость ширины запрещённой зоны твёрдых растворов от содержания AlN приведена на рисунке 4.5.

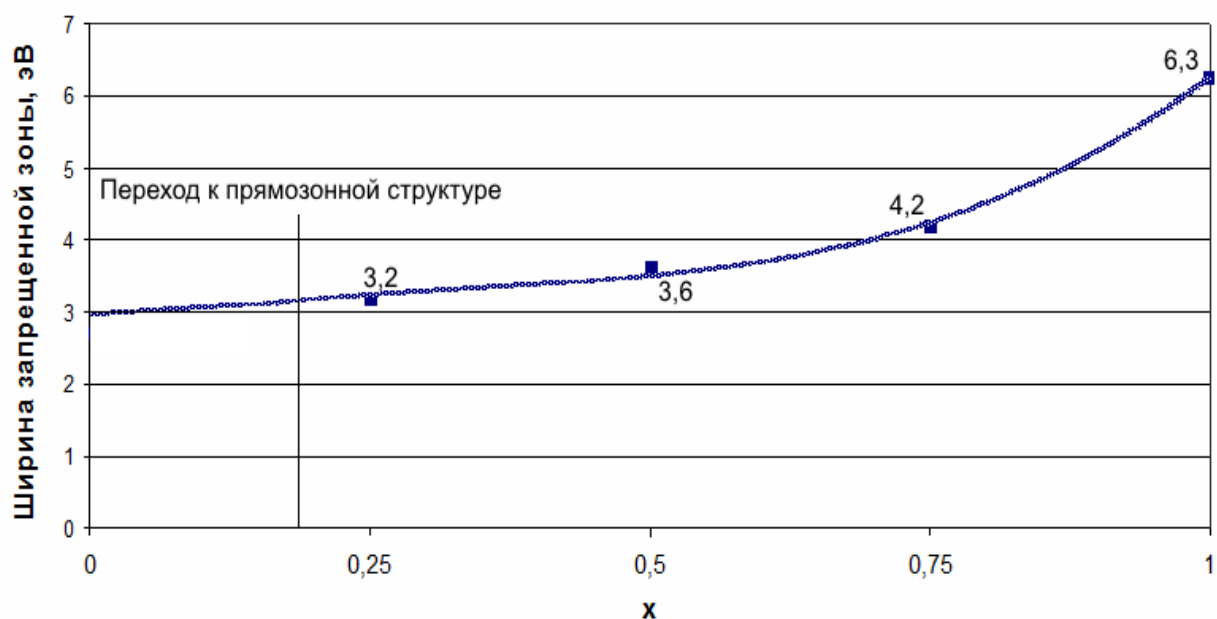


Рисунок 4.5 - Зависимость ширины запрещённой зоны твёрдых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  от содержания AlN

В настоящей работе было проведено компьютерное моделирование характеристик УФИД на основе гетероструктур  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с помощью методики, применённой ранее в работах [87, 88] для моделирования AlGaInN светодиодов.

В настоящей работе были созданы необходимые для моделирования файлы физических параметров твёрдых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и файлы, описывающие конструкции УФИД. Предлагаемая конструкция УФИД изображена на рисунке 4.6.

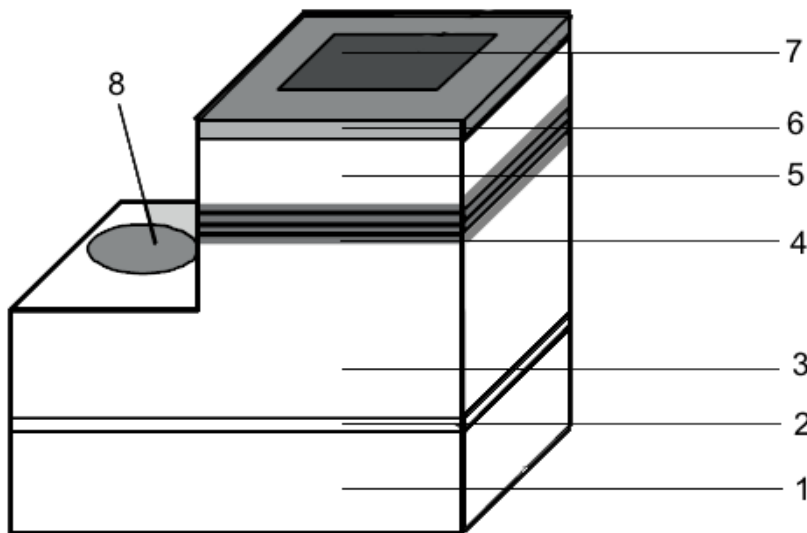


Рисунок 4.6 – Структура кристалла УФИД на основе структур  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

Для УФИД, излучающего на длине волны в максимуме спектра 270нм, было проведено моделирование со следующими характеристиками многослойной структуры:

- 1 – подложка-темплейт  $(\text{SiC})_{0,15}(\text{AlN})_{0,85}/\text{Si}$ ;
- 2 - зародышевый слой  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  толщиной 50-100 нм, состав  $(\text{SiC})_{0,15}(\text{AlN})_{0,85}$ ;
- 3 - эмиттер электронов толщиной 3-4 мкм, состав  $(\text{SiC})_{0,15}(\text{AlN})_{0,85}$  n-типа, концентрация электронов  $(1-10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , легирующие примеси азот, кремний;
- 4 - активная область из квантовых ям и барьеров. Количество ям и барьеров от 1 до 5, толщина ям от 2 до 5 нм состава  $x=0,75$ , толщина барьеров от 5 до 20 нм состава  $x = 0,85$ , ямы и барьеры слабого n-типа, специально нелегированные;
- 5 - эмиттер дырок толщиной 80-100 нм, состав  $(\text{SiC})_{0,1}(\text{AlN})_{0,9}$  p-типа, концентрация дырок  $(1-10) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , легирующие примеси алюминий, магний;
- 6 - контактный слой карбида кремния ( $x=0$ ) толщиной 40-100 нм p-типа, концентрация дырок как можно больше, легирующие примеси алюминий;
- 7, 8 - омические контакты типа Ti-Al.

Наилучшие результаты были получены для УФИД с квантоворазмерной активной областью с четырьмя квантовыми ямами шириной 2 нм и барьерами

шириной 7 нм. При времени жизни безизлучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в яме 50 нс на длине волны в максимуме спектра излучения 270 нм, соответствующей содержанию  $X=0,75$  в квантовых ямах, рассчитанный внутренний квантовый выход излучения  $\eta$  составил 80% при плотности тока  $J=20 \text{ А/см}^2$  и  $\eta=94\%$  при плотности тока  $J=100 \text{ А/см}^2$ .

Наиболее характерные графики при плотности тока  $J=100 \text{ А/см}^2$  приведены на рисунках 4.7-4.12. По горизонтальной оси отложено расстояние от внешней поверхности p-области структуры.

На рисунке 4.7 изображена энергетическая диаграмма структуры в состоянии термодинамического равновесия (приложенное напряжение отсутствует). На рисунке 4.8 показана энергетическая диаграмма при приложенном прямом напряжении  $U = 14,9 \text{ В}$  и плотности тока  $J = 100 \text{ А/см}^2$ . На этих рисунках хорошо видно, что в активной области глубина квантовых ям для дырок намного больше, чем глубина ям для электронов.

Именно это обстоятельство определяет характер распределения и величину концентраций инжектированных электронов и дырок по ямам (рисунок 4.9), а также характер распределения и величину скорости излучательной рекомбинации  $U_{B-B}$  (рисунок 4.10), скорости безизлучательной рекомбинации по механизму Шокли-Холла - Рида  $U_{SHR}$  (рисунок 4.11) и суммарную скорость рекомбинации инжектированных носителей заряда  $U_{total} = U_{B-B} + U_{SHR}$  (рисунок 4.12).

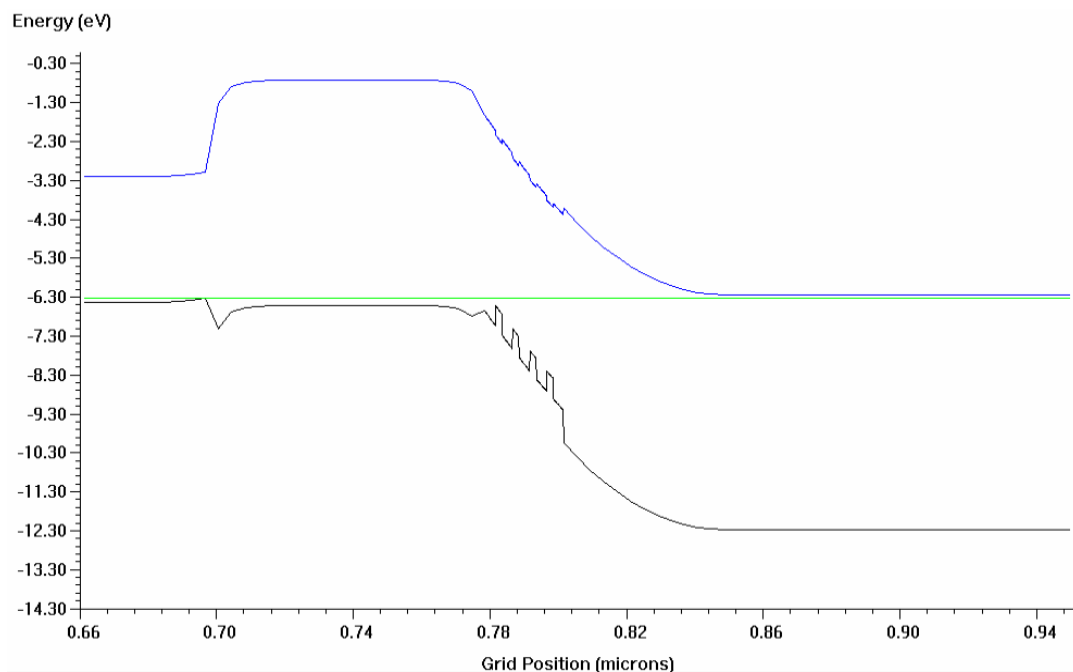


Рисунок 4.7 - Энергетическая диаграмма структуры в состоянии термодинамического равновесия

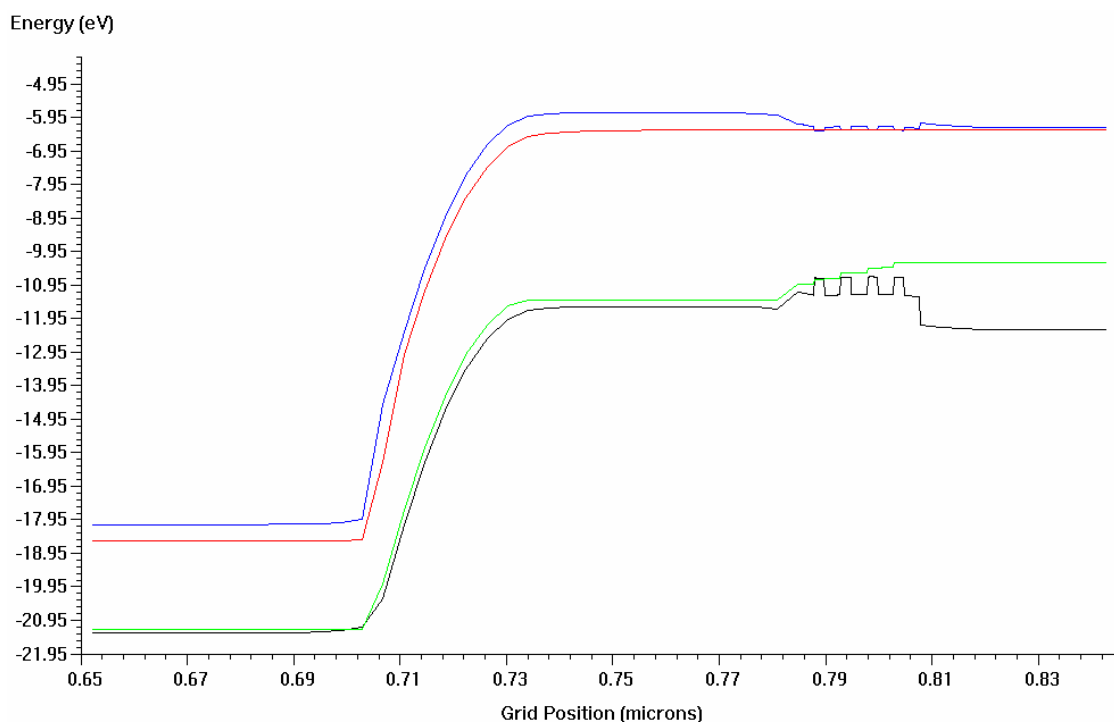


Рисунок 4.8 - Энергетическая диаграмма структуры при прямом напряжении  $U = 14,9 \text{ В}$  и плотности тока  $J=100 \text{ А/см}^2$

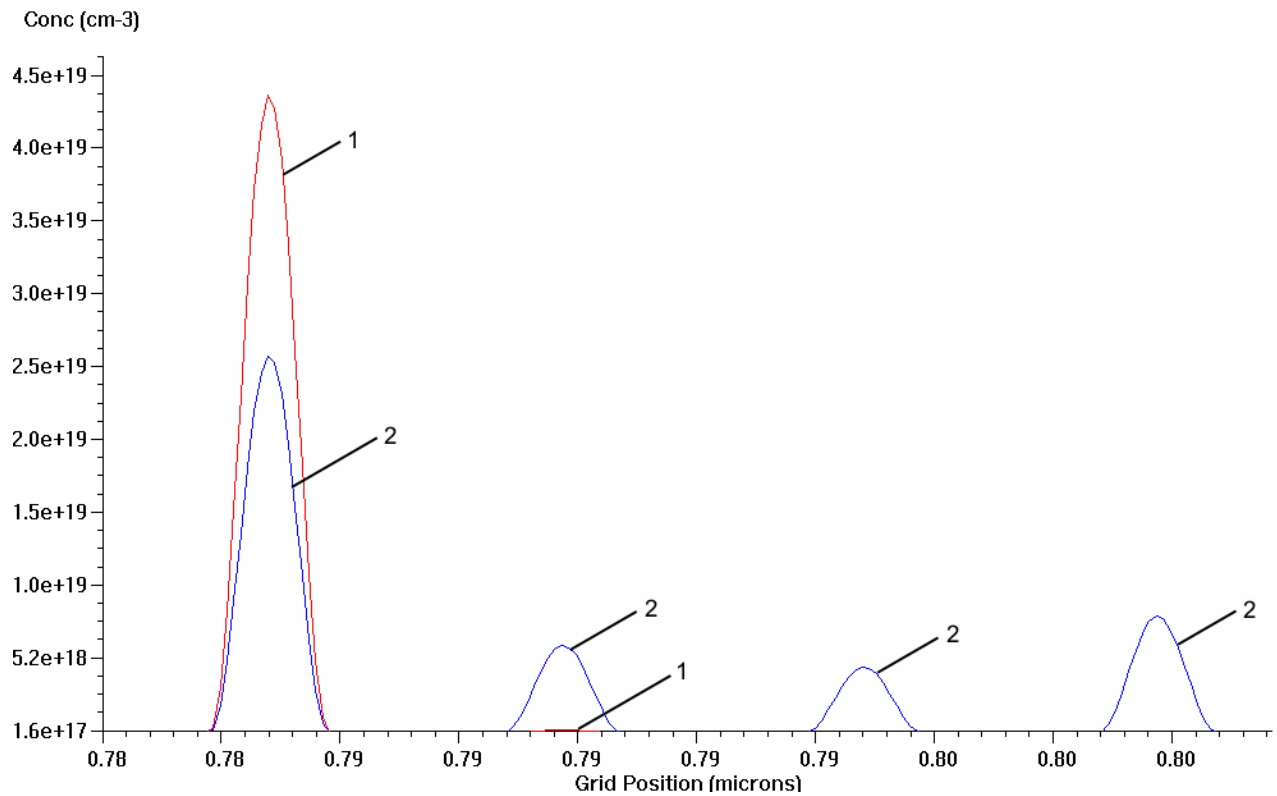


Рисунок 4.9 - Характер распределения и величина концентраций инжектированных дырок (кривые 1) и электронов (кривые 2) по ямам.

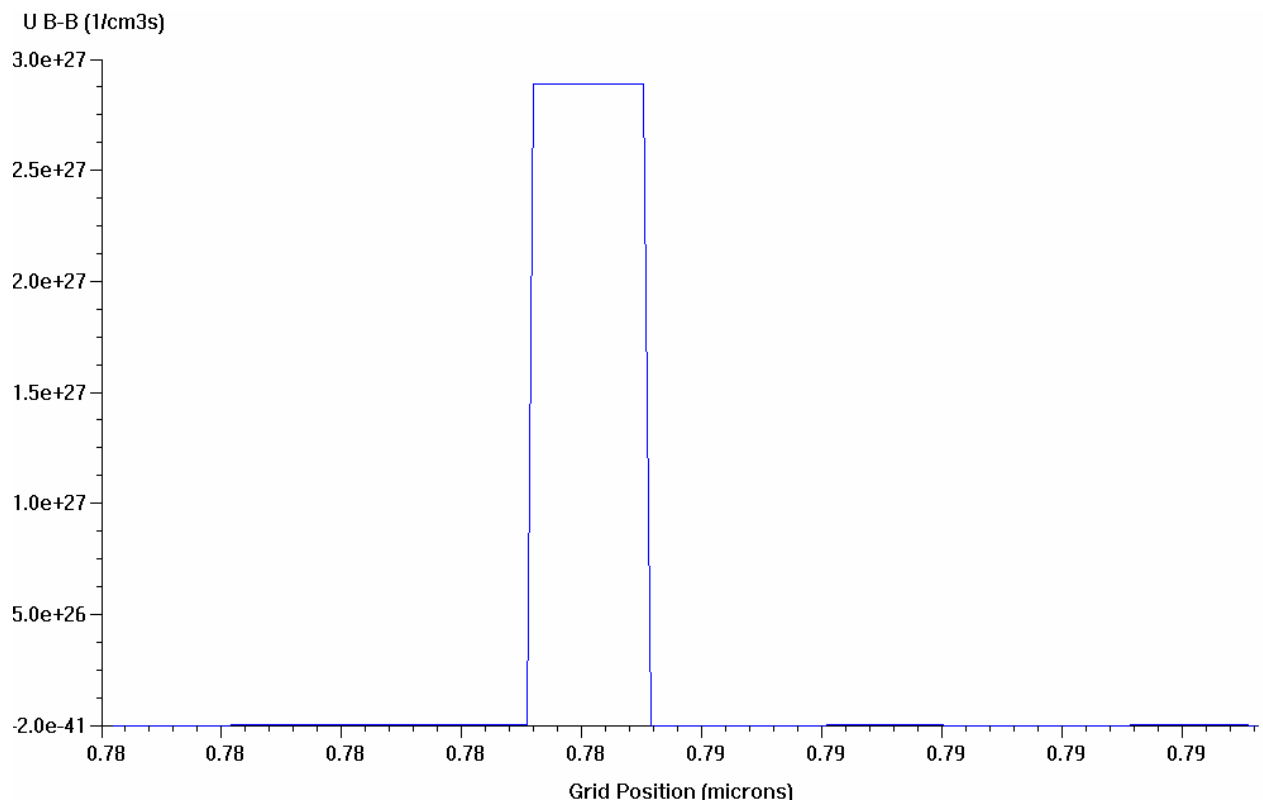


Рисунок 4.10 - Характер распределения и величина скорости излучательной рекомбинации  $U_{B-B}$ .



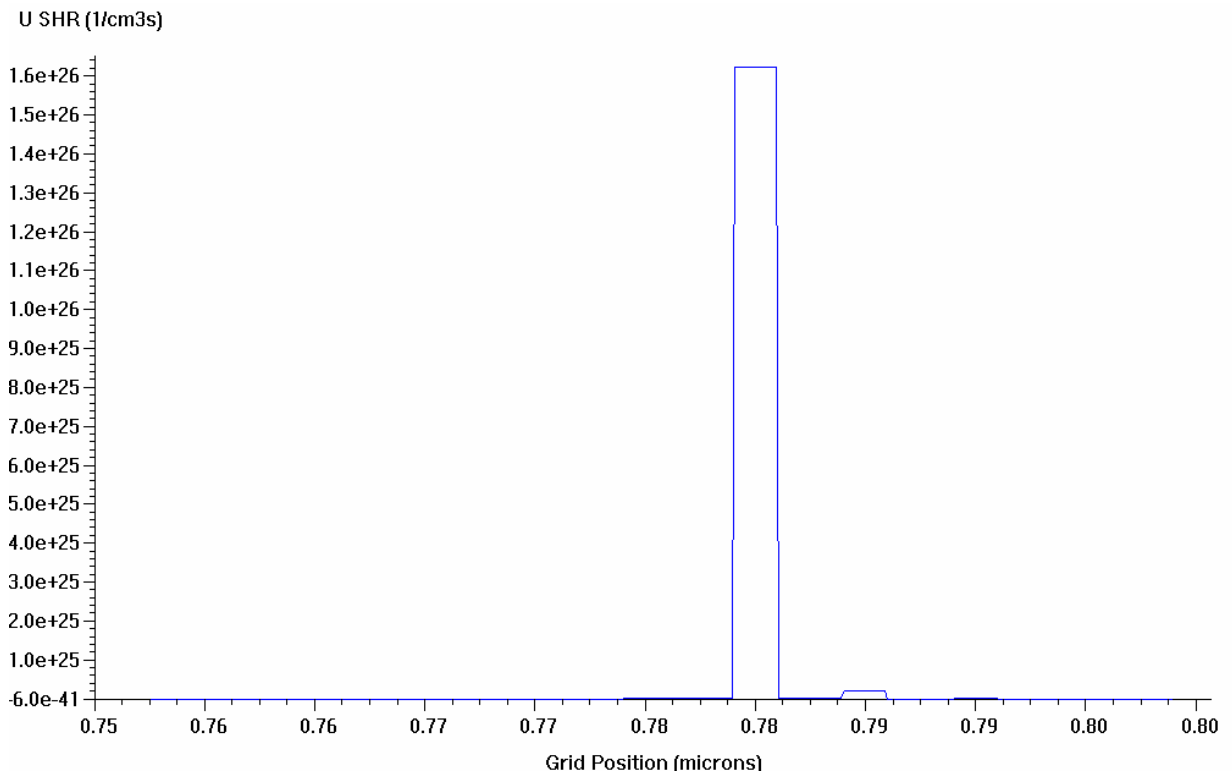


Рисунок 4.11 - Характер распределения и величина скорости безизлучательной рекомбинации  $U_{SHR}$ .

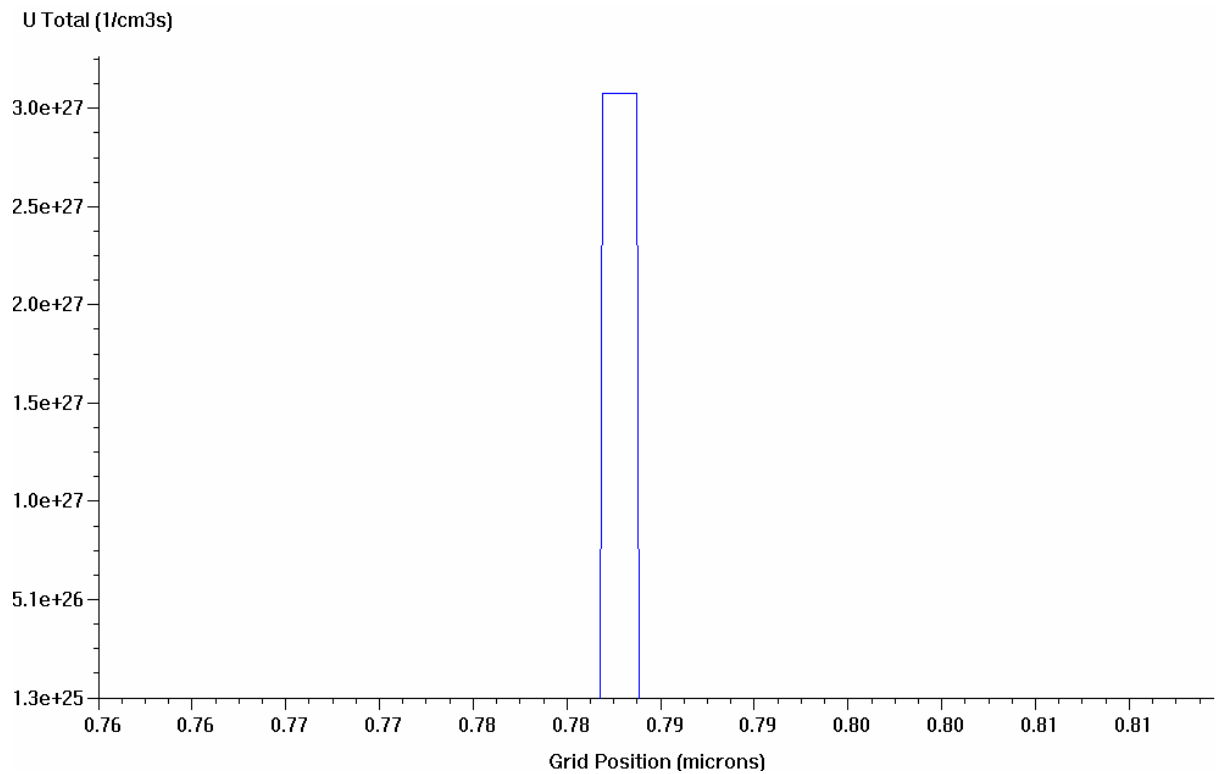


Рисунок 4.12 - Характер распределения и величина суммарной скорости рекомбинации инжектированных носителей заряда  $U_{total}$

По сути дела, все процессы рекомбинации осуществляются в первой, ближайшей к р-области, квантовой яме. Численные значения скоростей рекомбинации в этой яме приведены в таблице 4.1. Результаты показывают, что скорость безизлучательной рекомбинации намного меньше скоростей по остальным механизмам рекомбинации. Внутренний квантовый выход излучения по определению равен  $\eta = U_{B-B}/U_{total}$ . Как уже указывалось выше, при плотности тока  $J = 100 \text{ А/см}^2$  он равен 94%, что почти на порядок выше аналогов на основе гетероструктур AlGaInN и AlGaN, для которых его значение не превышает 15%.

Таблица 4.1 - Численные значения различных механизмов рекомбинации для УФИД на основе структур  $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{1-x}$

Механизм рекомбинации	Величина скорости рекомбинации при плотности тока $J = 100 \text{ А/см}^2$ , $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$
Излучательная, $U_{B-B}$	$2,94 \cdot 10^{27}$
Безызлучательная, $U_{SHR}$	$1,62 \cdot 10^{26}$
Общая, $U_{total}$	$3,1 \cdot 10^{27}$

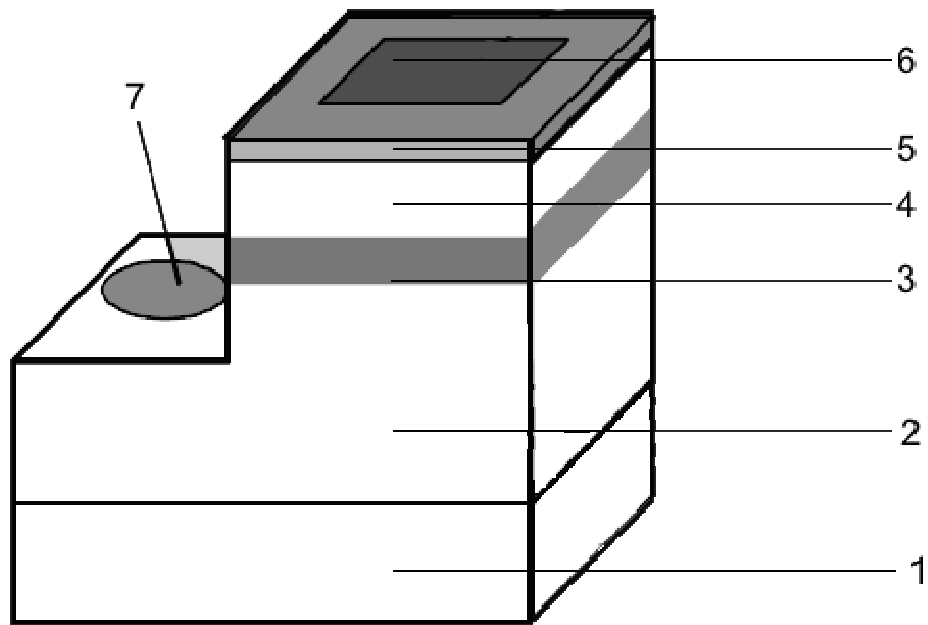
На основании полученных результатов настоящей работы можно заключить, что все технологические операции формирования слоев и гетероструктур ультрафиолетового светодиода на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  возможно реализовать при использовании предлагаемых ионно-плазменных процессов.

### 4.3 Фотодиод на основе твердых растворов $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

За последние годы фотодетектирование излучения в ультрафиолетовой (УФ) области спектра привлекло исключительное внимание. Фотоприемные устройства для УФ-области спектра должны обладать малыми темновыми токами, высокой чувствительностью, быстродействием, а также стабильностью эксплуатационных параметров. Спектральная чувствительность таких фотодетекторов определяется многими факторами, главный из которых – ширина запрещенной зоны используемого полупроводника. С этой точки зрения наиболее перспективны материалы с шириной запрещенной зоны более 3 эВ. Базовыми материалами УФ-фотометрии являются карбид кремния, нитриды галлия, алюминия и их твердые растворы. На их основе разработаны и выведены на рынок фотоприемники, работающие в диапазоне длин волн 180–400 нм [100-102]. Несмотря на то что на данный момент времени приоритетными материалами УФ-фотоэлектроники являются GaN и AlN–GaN, карбид кремния занимает свою устойчивую нишу в следующих областях:

- высокотемпературная УФ-фотоэлектроника;
- контроль излучения мощных УФ-эксимерных лазеров, УФ-ламп и других источников (фотодетекторы на основе SiC и алмаза наиболее стабильны при длительной засветке УФ-излучением);
- регистрация бактерицидного УФ-излучения;
- контроль возгорания, детекторы пламени, датчики электрической искры.

В ходе данной работы были смоделированы и определены оптимальные параметры фотодиода на основе гетероструктур  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  /Si. Конструкция гетероструктуры фотодиода, показана на рис. 1, а её параметры представлены в таблице 1.



1 – подложка-темплейт  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$ ; 2 – слой  $n\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ ; 3 – активная область (нелегированный  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ ); 4 – эмиттер  $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$ ; 5 – контактный слой  $p\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ ; 6 – p-контакт; 7 – n-контакт.

Рисунок 4.13 - Конструкция УФ фотодиода на основе гетероструктуры  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

Таблица 4.1 - Параметры гетероструктуры фотодиода

Эпитаксиальные слои	Состав слоёв (содержание AlN), $x$	Толщина, нм	Концентрация атомов примеси, $\text{см}^{-3}$ .	Время жизни SHR рекомбинации $\tau_{\text{SHR}}$ , нс
контактный слой $p\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$	0	$d_{\text{конт}}$ от 30 до 100	$N_A = 1,10^{19}$	от 2 до 50
эмиттер $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$	от 0,65 до 0,75	80	$N_A = 1,10^{19}$	от 2 до 50
Активная область $i\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$	0	$d_{\text{акт}}$ от 200 до 500	$N_D \approx 1,10^{17}$	от 2 до 50
Слой $n\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$	0	$\approx 1000$	$N_D = 1,10^{18}$	от 2 до 50

Было проведено моделирование фотодиода с параметрами  $x = 0,7$ ,  $d_{\text{конт}} = 30$  нм,  $d_{\text{акт}} = 300$  нм,  $\tau_{\text{SHR}} = 50$  нс при освещении квантами с энергией квантов  $3,755$  эВ (длина волны  $330$  нм), плотность мощности освещения составляла  $1$  мВт/см<sup>2</sup>. Излучение падало на поверхность контактного слоя p-(SiC)<sub>0,7</sub>(AlN)<sub>0,3</sub> структуры.

На рисунках 4.14 – 4.17 представлены основные полученные характеристики этого фотодиода.

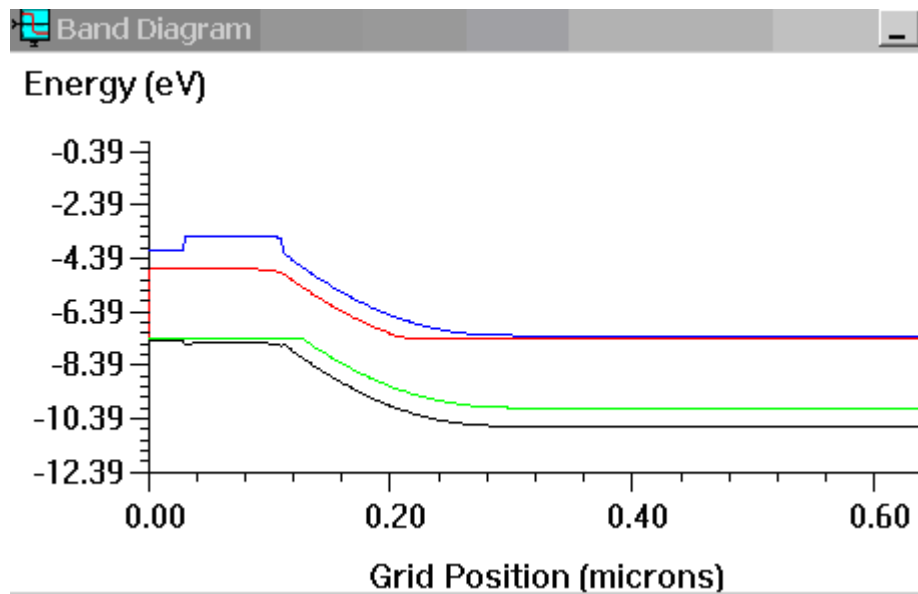


Рисунок 4.14 - Энергетическая диаграмма структуры фотодиода

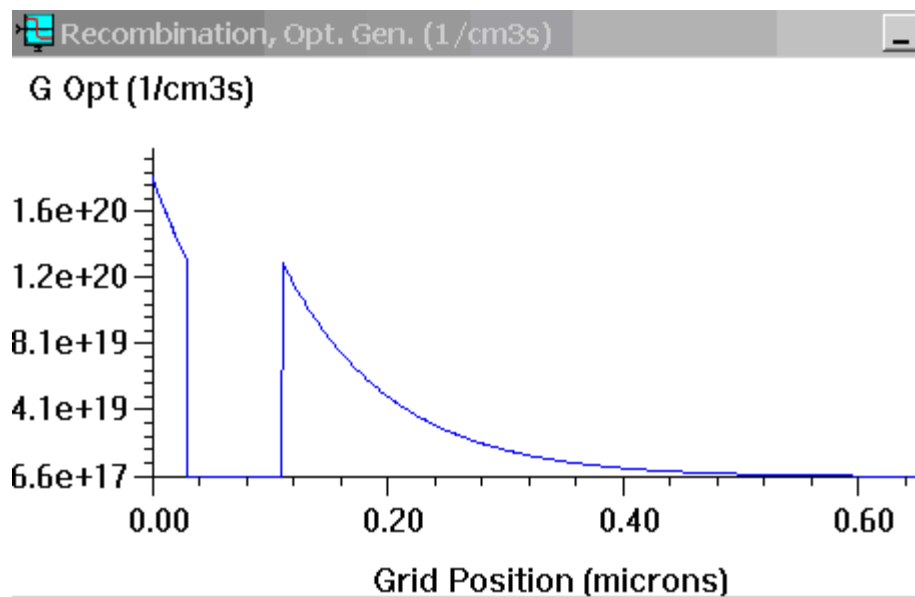


Рисунок 4.15 - Скорость оптической генерации

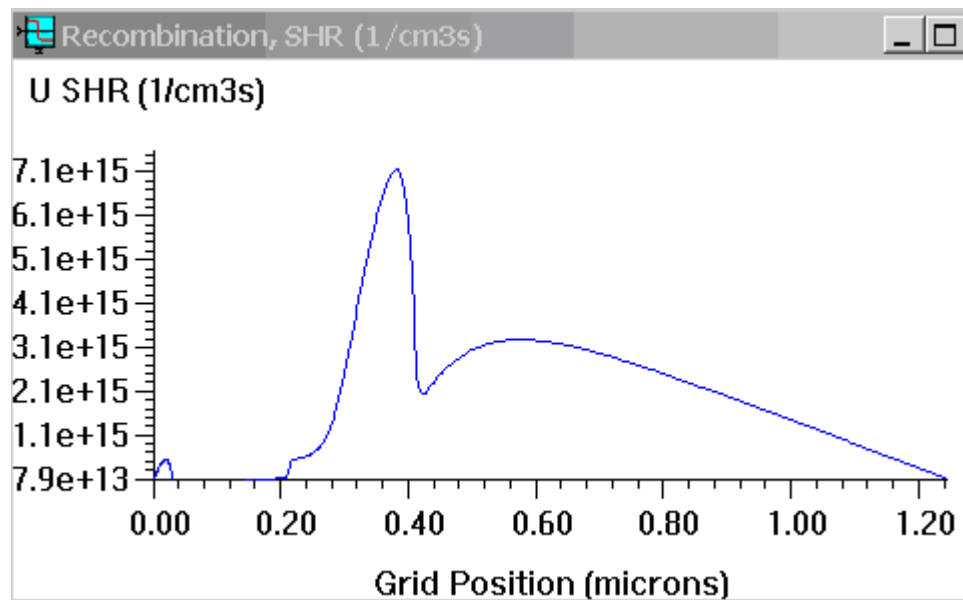


Рисунок 4.16 - Скорость рекомбинации электронов и дырок по механизму Шокли-Холла-Рида в активной области структуры

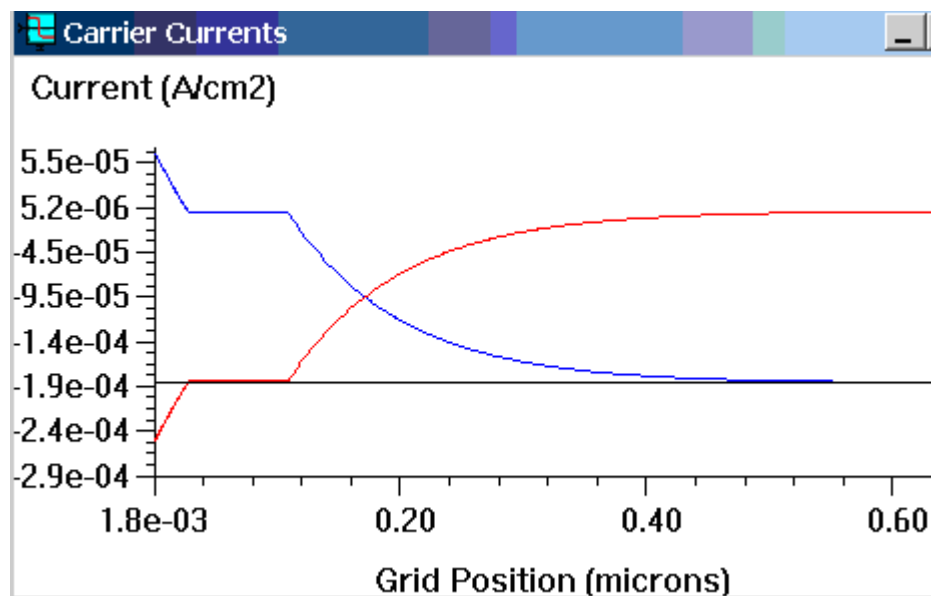


Рисунок 4.17 - Плотность фототока в режиме тока короткого замыкания

$$J_{\text{PH}}, \text{A}/\text{cm}^2$$

Результаты моделирования показывают, что генерация электронов и дырок происходит в основном в активной  $i\text{-(SiC)}_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$  области, меньшая часть излучения поглощается в контактном  $p\text{-(SiC)}_{0.7}(\text{AlN})_{0.3}$  слое, поглощение излучения в  $p\text{-(SiC)}_{0.3}(\text{AlN})_{0.7}$  эмиттере отсутствует, поскольку ширина запрещенной зоны в эмиттере больше энергии квантов излучения. Следует также

отметить, что количество неравновесных электронов и дырок, генерируемых излучением в активной области и рекомбинирующих в ней (интеграл зависимости  $U_{SHR}$  по толщине активной области), намного меньше полного числа электронов и дырок, генерируемых излучением в активной области (интеграл зависимости  $G$  по толщине активной области).

Полная процедура моделирования содержала:

- запуск выбранного файла прибора с необходимыми параметрами: состав эмиттера  $p-(SiC)_{1-x}(AlN)_x$ , толщина контактного слоя  $p-(SiC)_{0,7}(AlN)_{0,3}$ , толщина активной области  $i-(SiC)_{0,7}(AlN)_{0,3}$  и время жизни SHR-рекомбинации  $\tau_{SHR}$ , нс ;
- выбор значения температуры окружающей среды ( $T=300K$  или  $T=623K$ )
- определение величины плотности тока короткого замыкания  $J_{PH}$ ,  $A/cm^2$  при фиксированной величине мощности излучения  $P=1$  мВт/ $cm^2$  и выбранном значении длины волны  $\lambda$ , в диапазоне 250-380 нм. При этом выбирается одно из двух условий: отражение падающего излучения от верхней поверхности контактного  $p-(SiC)_{0,7}(AlN)_{0,3}$  слоя и от границы раздела между контактным слоем и  $p-(SiC)_{1-x}(AlN)_x$  эмиттером отсутствует (режим «отражения нет»), или режим «отражение есть» от границы раздела воздух - верхняя поверхность контактного  $p-(SiC)_{0,7}(AlN)_{0,3}$  слоя и от границы раздела между контактным  $p-(SiC)_{0,7}(AlN)_{0,3}$  слоем и  $p-(SiC)_{1-x}(AlN)_x$  эмиттером.

Далее по результатам моделирования производятся расчёты чувствительности (responsivity) фотодиода  $R = J_{PH}/P$ , А/Вт в режимах «отражения нет» ( $R_0$ ) и «отражение есть» ( $R_{отр}$ ) и эффективного коэффициента отражения  $\kappa_{отр} = R_{отр}/R_0$ .

По определению внутренняя квантовая эффективность  $\eta_{внутр} = R_0 \cdot (E/e)$ , %, где  $E$  – энергия квантов излучения в эВ,  $e$  – заряд электрона. Внешняя квантовая эффективность  $\eta_{внешн} = R_{отр} \cdot (E/e)$ , %. Очевидно, что  $\eta_{внешн} = \kappa_{отр} \cdot \eta_{внутр}$ .

Результаты моделирования оптических свойств фотодиодов представлены в таблицах 4.3-4.7 и на рисунках 4.18-4.23 . Кроме того, при моделировании без освещения были определены значения плотности темнового тока  $J_{темн}$  при обратном напряжении -5 В при температурах окружающей среды  $T = 300$  К,  $T =$

623 К и при временах жизни SHR-рекомбинации  $\tau_{\text{SHR}} = 2$  нс,  $\tau_{\text{SHR}} = 50$  нс (таблица 4.8).

Таблица 4.3 - Зависимость величины плотности тока короткого замыкания ( $J_{PH}$ ), чувствительности ( $R_o$ ) и внутренней квантовой эффективности ( $\eta_{внутр}$ ) при различных составах эмиттера  $p\text{-(SiC)}_{1-x}\text{(AlN)}_x$  от длины волны

$\lambda$ , нм	$J_{PH}, A/cm^2$			$R_o, A/BT$			$\eta_{внутр}, \%$		
	$x=0,65$	$x=0,7$	$x=0,75$	$x=0,65$	$x=0,7$	$x=0,75$	$x=0,65$	$x=0,7$	$x=0,75$
250	7,1e-5	7,0e-5	7,0e-5	0,071	0,070	0,070	35,2	34,7	34,7
260	7,9e-5	7,8e-5	7,9e-5	0,079	0,078	0,079	37,7	37,2	37,7
270	8,8e-5	8,8e-5	9,0e-5	0,088	0,088	0,090	40,4	40,4	41,3
280	9,8e-5	9,7e-5	1,0e-4	0,098	0,097	0,100	43,4	42,8	44,3
290	1,1e-4	1,1e-4	1,4e-4	0,110	0,110	0,140	47,0	47,0	59,8
300	1,2e-4	1,2e-4	1,6e-4	0,120	0,120	0,160	49,6	49,6	66,1
310	1,3e-4	1,7e-4	1,7e-4	0,130	0,170	0,170	52,0	68,0	68,0
320	1,4e-4	1,8e-4	1,8e-4	0,140	0,180	0,180	54,2	69,6	69,6
330	1,9e-4	1,9e-4	1,9e-4	0,190	0,190	0,190	71,2	71,2	71,2
340	2,0e-4	2,0e-4	2,0e-4	0,200	0,200	0,200	72,8	72,8	72,8
350	2,1e-4	2,1e-4	2,1e-4	0,210	0,210	0,210	74,3	74,3	74,3
360	2,3e-4	2,3e-4	2,3e-4	0,230	0,230	0,230	79,1	79,1	79,1
365	4,6e-5	4,6e-5	4,6e-5	0,046	0,046	0,046	16,6	16,6	16,6
370	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$P = 1 мВт$ ;  $x = 0,65 - 0,75$ ; Режим «Отражения нет».

Параметры:  $\tau_{SHR} = 50$  нс;  $d_{КОНТ} = 30$  нм;  $d_{АКТ} = 300$  нм;  $T = 300$  К.



[illegible]

Таблица 4.5 - Зависимость величины плотности тока короткого замыкания, чувствительности и внешней квантовой эффективности при временах жизни рекомбинации  $\tau_{\text{SHR}}$  2 и 50 нс

$\lambda$ , нм	$J_{PH}, A/cm^2$		$R_{отр}, A/BT$		$\eta_{внешн}, \%$	
	(отражения нет)		(отражение есть)		(отражение есть)	
	$\tau_{SHR} =$ 50 нс	$\tau_{SHR} =$ 2 нс	$\tau_{SHR} =$ 50 нс	$\tau_{SHR} =$ 2 нс	$\tau_{SHR} =$ 50 нс	$\tau_{SHR} =$ 2 нс
250	7,0e-5	7,0e-5	0,057	0,057	28,3	28,3
260	7,8e-5	7,8e-5	0,064	0,064	30,5	30,5
270	8,8e-5	8,8e-5	0,071	0,071	32,6	32,6
280	9,7e-5	9,7e-5	0,079	0,079	35,0	35,0
290	1,1e-4	1,1e-4	0,087	0,087	37,1	37,1
300	1,2e-4	1,2e-4	0,096	0,096	39,6	39,6
310	1,7e-4	1,7e-4	0,13	0,13	52,0	52,0
320	1,8e-4	1,8e-4	0,14	0,14	54,2	54,2
330	1,9e-4	1,9e-4	0,15	0,15	56,3	56,3
340	2,0e-4	2,0e-4	0,16	0,16	58,24	58,24
350	2,1e-4	2,1e-4	0,165	0,165	58,4	58,4
360	2,3e-4	2,3e-4	0,19	0,19	65,4	65,4
365	4,6e-5	4,3e-5	0,033	0,031	11,2	10,5
370	7e-31	2e-29	$\approx 0$	$\approx 0$	$\approx 0$	$\approx 0$
<p style="text-align: center;"><math>P = 1 \text{ мВт}; x = 0,7.</math></p> <p>Параметры: <math>\tau_{SHR} = 50 \text{ нс}</math> и <math>\tau_{SHR} = 2 \text{ нс}</math>; <math>d_{кошт} = 30 \text{ нм}</math>; <math>d_{акт} = 300 \text{ нм}</math>; <math>T = 300 \text{ К}</math>.</p>						

$\lambda$ , нм	$J_{PH}, A/cm^2$ (Отражения нет) $\tau_{SHR} = 2$ нс		$R_o, A/BT$ (Отражения нет) $\tau_{SHR} = 2$ нс		$\eta_{внутр}, \%$ (Отражения нет) $\tau_{SHR} = 2$ нс	
	T = 300 K	T = 623 K	T = 300 K	T = 623 K	T = 300 K	T = 623 K
250	7,0e-5	5,8e-5	0,070	0,058	34,7	28,8
260	7,8e-5	7,2e-5	0,078	0,072	37,2	34,3
270	8,8e-5	8,1e-5	0,088	0,081	40,4	37,2
280	9,7e-5	9,0e-5	0,097	0,090	43,0	39,9
290	1,1e-4	1,0e-4	0,11	0,100	47,0	42,7
300	1,2e-4	1,1e-4	0,12	0,110	50,0	45,4
310	1,7e-4	1,6e-4	0,17	0,160	68,0	64,0
320	1,8e-4	1,7e-4	0,18	0,170	70,0	65,8
330	1,9e-4	1,8e-4	0,19	0,180	71,3	67,5
340	2,0e-4	1,9e-4	0,20	0,190	72,8	69,2
350	2,1e-4	2,0e-4	0,21	0,200	73,4	70,8
360	2,3e-4	2,1e-4	0,23	0,210	79,1	72,3
365	4,3e-5	2,2e-4	0,046	0,220	15,6	74,6
370	2e-29	2,2e-4	$\approx 0$	0,220	$\approx 0$	73,7
380	$\approx 0$	2,4e-4	$\approx 0$	0,240	$\approx 0$	78,3
<div><div><math>P = 1</math> мВт; <math>x=0,3</math>.</div><div>Параметры: <math>\tau_{SHR} = 2</math> нс; <math>d_{конт} = 30</math>нм; <math>d_{акт} = 300</math> нм; <math>T = 300</math>К и <math>T=623</math>К.</div></div>						

Таблица 4.7 - Зависимость величины плотности тока короткого замыкания, чувствительности и внутренней квантовой эффективности при режиме «отражения нет», времени жизни рекомбинации  $\tau_{\text{SHR}}$  50 нс и толщине контакта 30 и 100 нм

$\lambda$ , нм	$J_{PH}, A/cm^2$ (Отражения нет) $\tau_{SHR}=50$ нс		$R_o, A/BT$ (Отражения нет) $\tau_{SHR}=50$ нс		$\eta_{внутр}, \%$ (Отражения нет) $\tau_{SHR}=50$ нс	
	$d_{кошт} =$ 30 нм	$d_{кошт} =$ 100 нм	$d_{кошт} =$ 30 нм	$d_{кошт} =$ 100 нм	$d_{кошт} =$ 30 нм	$d_{кошт} =$ 100 нм
250	7,0e-5	1,9e-5	0,070	0,019	34,7	9,42
260	7,8e-5	2,3e-5	0,078	0,023	37,2	11,0
270	8,8e-5	2,8e-5	0,088	0,028	40,4	12,9
280	9,7e-5	3,3e-5	0,097	0,033	43,0	14,6
290	1,1e-4	3,9e-5	0,110	0,039	47,0	16,7
300	1,2e-4	4,7e-5	0,120	0,047	50,0	19,4
310	1,7e-4	7,0e-5	0,170	0,070	68,0	28,0
320	1,8e-4	7,9e-5	0,180	0,079	70,0	30,6
330	1,9e-4	8,9e-5	0,190	0,089	71,3	33,4
340	2,0e-4	9,9e-5	0,200	0,099	72,8	36,0
350	2,1e-4	1,1e-4	0,210	0,110	73,4	39,0
360	2,3e-4	1,7e-4	0,230	0,170	79,1	58,5
365	4,6e-5	4,4e-5	0,046	0,044	15,6	14,9
370	7e-31	7e-31	$\approx 0$	$\approx 0$	$\approx 0$	$\approx 0$

$P = 1 мВт; x = 0,3.$

Параметры:  $\tau_{SHR}=50$  нс;  $d_{кошт} = 30$  нм и  $d_{кошт} = 100$  нм;  $d_{акт} = 300$  нм;  $T=300K$ .

Таблица 4.8 – Зависимость плотности темнового тока  $J_{\text{темн}}$  от основных параметров фотодиода

$J_{\text{темн}},$ $\text{А/см}^2$	$T = 300 \text{ К}$		$T = 623 \text{ К}$	
	$\tau_{\text{SHR}} = 2 \text{ нс}$	$\tau_{\text{SHR}} = 50 \text{ нс}$	$\tau_{\text{SHR}} = 2 \text{ нс}$	$\tau_{\text{SHR}} = 50 \text{ нс}$
	$1,5 \cdot 10^{-25}$	$5 \cdot 10^{-27}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-11}$
$x = 0,7; d_{\text{конт}} = 30 \text{ нм}; d_{\text{акт}} = 300 \text{ нм}; U_{\text{обр}} = -5 \text{ В}$				

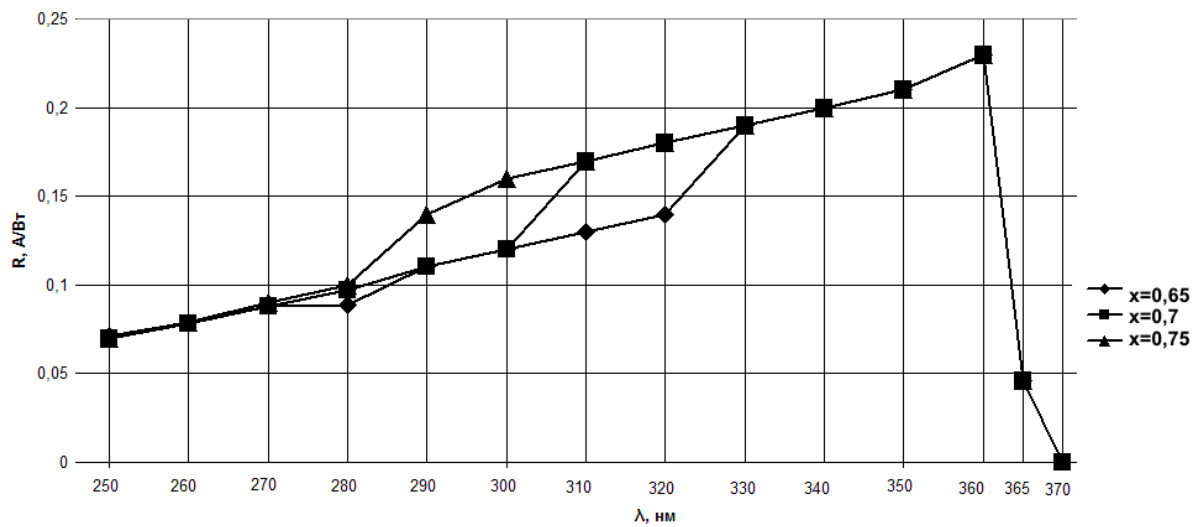


Рисунок 4.18 - Зависимость чувствительности фотодиода  $R$  при различном содержании нитрида алюминия в эмиттере  $p\text{-(SiC)}_{1-x}\text{(AlN)}_x$  от длины волны падающего излучения

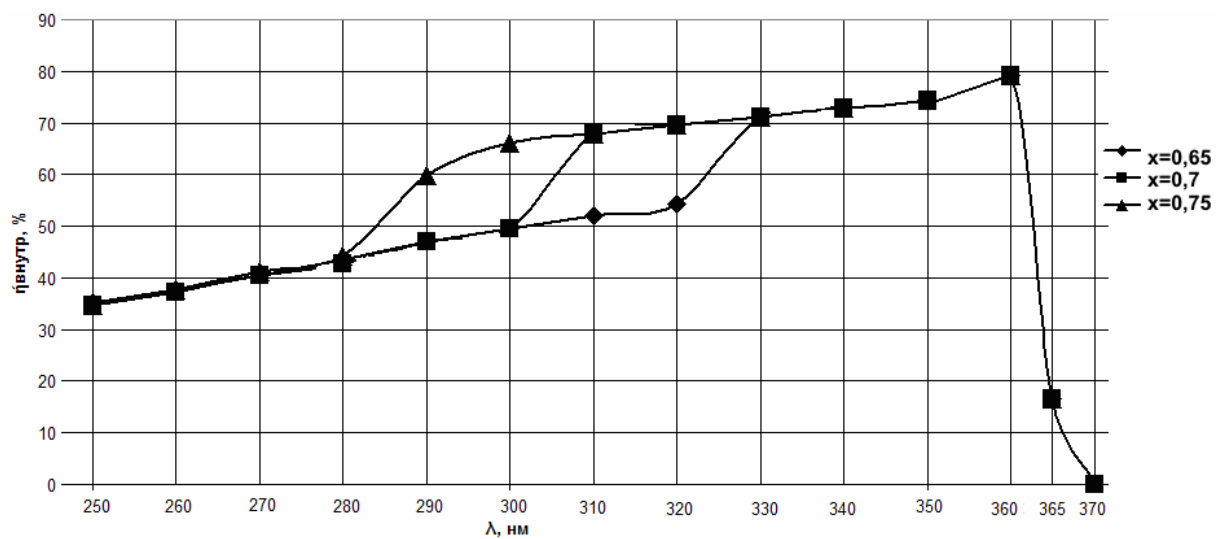


Рисунок 4.19 - Зависимость внутренней квантовой эффективности  $\eta_{\text{внутр}}$  фотодиода при различном содержании нитрида алюминия в  $p\text{-(SiC)}_{1-x}\text{(AlN)}_x$  эмиттере от длины волны падающего излучения

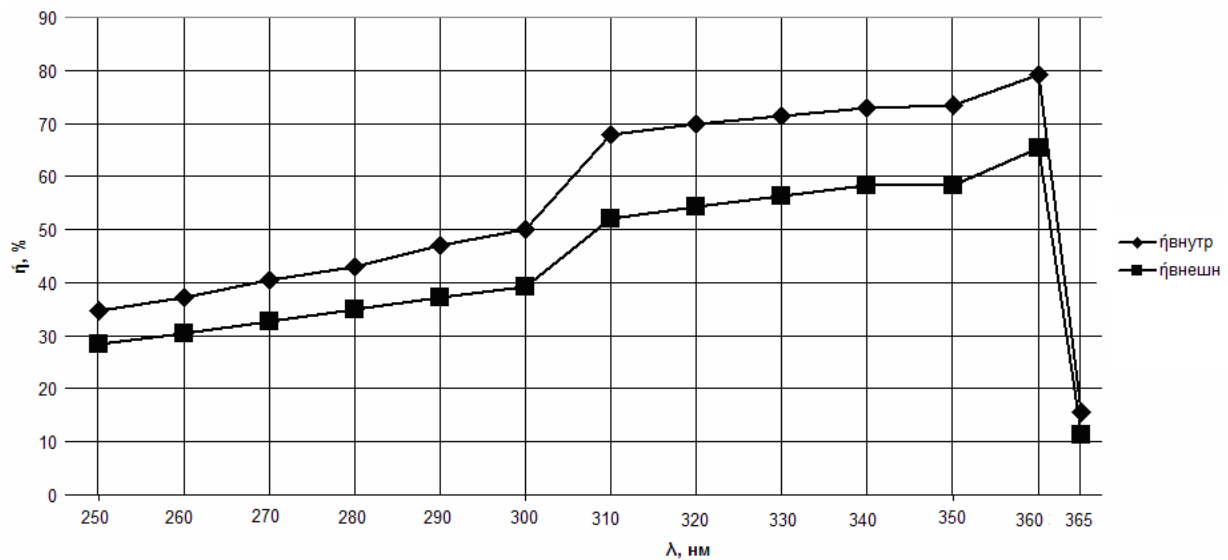


Рисунок 4.20 - Зависимость внутренней  $\eta_{\text{внутр}}$  и внешней  $\eta_{\text{внешн}}$  квантовой эффективности фотодиода при содержании 70% мол. нитрида алюминия ( $x=0,7$ ) в эмиттере  $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$  от длины волны падающего излучения

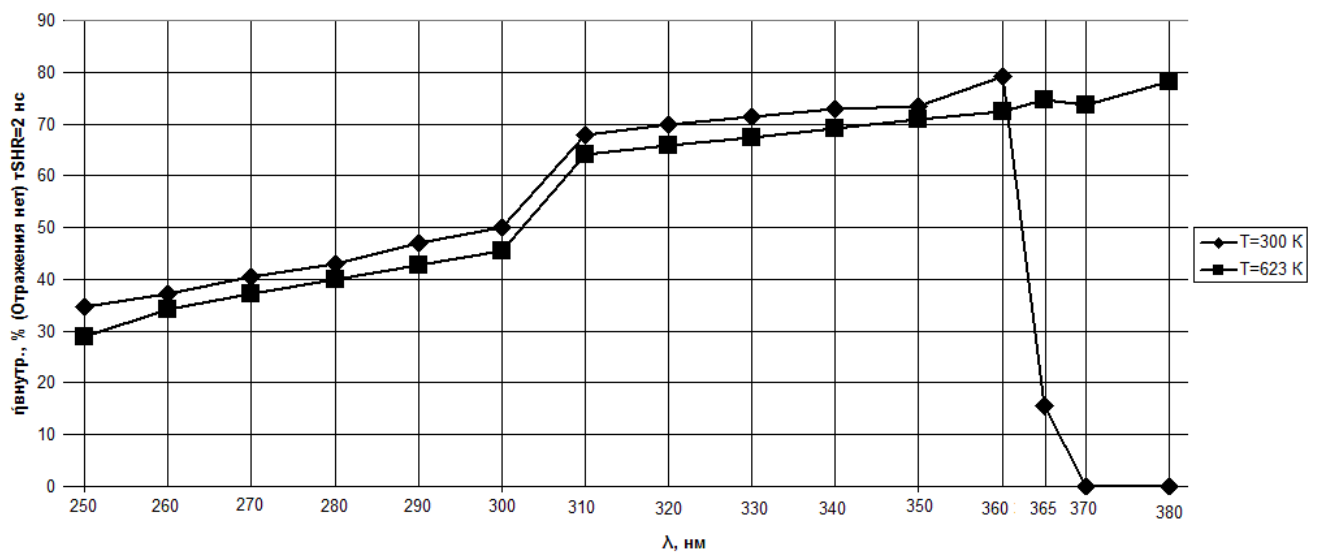


Рисунок 4.21 - Зависимость внутренней  $\eta_{\text{внутр}}$  квантовой эффективности фотодиода при различной температуре, времени жизни  $\tau_{\text{SHR}}=2\text{ нс}$  и содержании 70% мол. нитрида алюминия ( $x=0,7$ ) в эмиттере  $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$  от длины волны падающего излучения

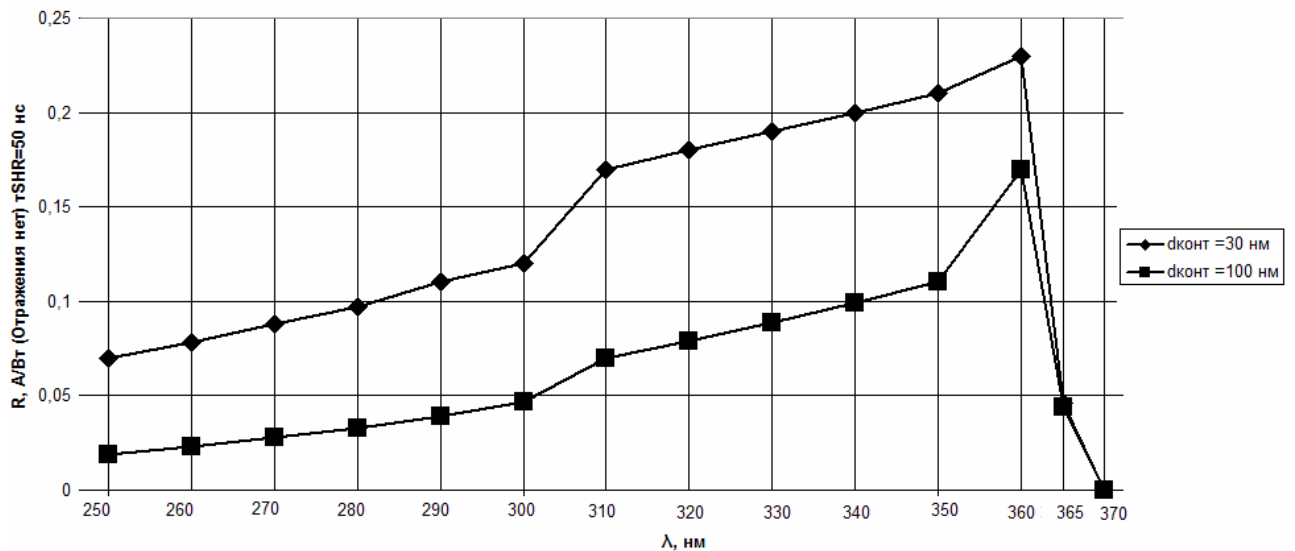


Рисунок 4.22 - Зависимость чувствительности фотодиода  $R_0$  при различной толщине  $d_{\text{конт}}$  контактного  $p\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  слоя, содержания 70% мол. нитрида алюминия ( $x=0,7$ ) в эмиттере  $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$  и температуре  $T=300\text{K}$  от длины волны падающего излучения.

По результатам анализа возможности создания ультрафиолетового фотодиода на основе твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  можно заключить:

1. Было выяснено, что в диапазоне длин волн 250 – 350 нм практически 100% - генерация неравновесных электронов и дырок в активной, специально нелегированной  $i\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  области, осуществляется при её толщине  $d_{\text{акти}} = 300\text{ нм}$ . Поэтому, при последующих шагах моделирования эта толщина была принята за базовую (таблица 4.9).

2. Моделирование зависимостей чувствительности  $R_0$  и внутренней квантовой эффективности  $\eta_{\text{внутр}}$  от содержания нитрида алюминия  $x$  в  $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$  эмиттере (при прочих равных условиях:  $\tau_{\text{SHR}} = 50\text{ нс}$ ,  $d_{\text{конт}} = 30\text{ нм}$ ,  $d_{\text{акт}} = 300\text{ нм}$ ,  $T = 300\text{ K}$ ) показало, что в диапазонах длин волн 250-280 нм и 330-360 нм эти параметры имеют одинаковую величину при  $x$  от 0,65 до 0,75. В диапазоне длин волн 280 - 330 нм чувствительность и внутренняя квантовая эффективность имеют максимальные значения при  $X=0,75$ . Поэтому в качестве оптимального содержания алюминия в эмиттере предлагается выбрать  $X=0,75$ .

3. Определение толщины контактного слоя  $p\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  проводилось моделированием при прочих равных условиях:  $x = 0,7$ ,  $\tau_{\text{SHR}} = 50$  нс,  $d_{\text{акт}} = 300$  нм,  $T = 300$  К. Результаты по зависимости внутренней квантовой эффективности  $\eta_{\text{внутр}}$  от  $d_{\text{конт}}$  приведены в таблице 4.7 и на рисунке 4.22. Результаты показывают, что увеличение толщины от 30 нм до 100 нм приводит к сильному уменьшению  $\eta_{\text{внутр}}$ . Однако, дальнейшее уменьшение толщины контактного слоя приведёт к потере его свойств, в частности, к ухудшению однородности распределения плотности фототока по площади структуры фотодиода. Поэтому в качестве оптимальной толщины выбрано значение  $d_{\text{конт}} = 30$  нм.

4. Моделирование показало, что при прочих равных условиях:  $x = 0,7$ ,  $d_{\text{акт}} = 300$  нм,  $d_{\text{конт}} = 30$  нм,  $T = 300$  К, чувствительность  $R$  и внешняя квантовая эффективность  $\eta_{\text{внешн}}$  не зависят от уменьшения величины  $\tau_{\text{SHR}}$  от 50 до 2 нс. Это весьма важный вывод, так как величина  $\tau_{\text{SHR}}$  в гетероструктурах на основе  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  определяется величиной плотности дислокаций.

5. Величина внешней квантовой эффективности  $\eta_{\text{внешн}}$  и внутренней квантовой эффективности  $\eta_{\text{внутр}}$  связаны соотношением  $\eta_{\text{внешн}} = K_{\text{отр}} \cdot \eta_{\text{внутр}}$ , где  $K_{\text{отр}}$  – эффективный коэффициента отражения падающего излучения от границы раздела воздух - верхняя поверхность контактного  $p\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  слоя и от границы раздела между контактным  $p\text{-(SiC)}_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$  слоем и  $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$  эмиттером. Моделирование показало, что в диапазоне длин волн 250-365 нм и параметрах структуры  $x = 0,7$ ,  $d_{\text{конт}} = 30$  нм,  $d_{\text{акт}} = 300$  нм и температуре  $T = 300$  К эффективный коэффициента отражения  $K_{\text{отр}} = 0,8$ .

6. Моделирование при температуре  $T = 623$  К и при параметрах структуры  $x = 0,7$ ,  $d_{\text{конт}} = 30$  нм,  $d_{\text{акт}} = 300$  нм,  $\tau_{\text{SHR}} = 2$  нс показало, что внутренняя квантовая эффективность  $\eta_{\text{внутр}}$  сохраняет высокое значение (более 30%) в диапазоне длин волн 250-380 нм.

7. Результаты моделирования позволяют сформулировать оптимальную совокупность параметров фотодиода (таблица 4.9), имеющего в диапазоне длин волн 250-365 нм величину внешней квантовой эффективности  $\eta_{\text{внешн}}$  не менее 20% при температурах 300 К и 623 К.



Таблица 4.9 – Оптимальные параметры фотодиода на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

Эпитаксиальные слои	Состав слоёв (содержание AlN), x	Толщина, нм	Концентрация атомов примеси, $\text{см}^{-3}$ .	Время жизни SHR рекомбинации $\tau_{\text{SHR}}$ , нс
контактный слой $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$	0,3	$d_{\text{конт}} = 30$	$N_A = 1,10^{19}$	от 2 до 50
эмиттер $p\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$	0,75	80	$N_A = 1,10^{19}$	от 2 до 50
Активная область $i\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$	0,3	$d_{\text{акт}} = 300$	$N_D \approx 1,10^{17}$	от 2 до 50
Слой $n\text{-(SiC)}_{1-x}(\text{AlN})_x$	0,3	$\approx 1000$	$N_D = 1,10^{18}$	от 2 до 50

8. Было проведено моделирование определение величины плотности темнового тока  $J_{\text{темн}}$ . При температурах 300 К и 623 К (таблица 4.8). При  $T=300\text{К}$   $J_{\text{темн}}$  имеет очень малую величину как при  $\tau_{\text{SHR}} = 50$  нс, так и при  $\tau_{\text{SHR}} = 2$  нс.

Анализ возможности использования разработанного технологического процесса дает все основания полагать, что ионно-плазменное получение наноразмерных слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и гетероструктур на их основе с использованием темплейтов, включая контактные слои, позволяет создать достаточно экономически эффективную технологию фотодиодной техники.

## Выводы по главе 4

1 Разработанный технологический процесс получения монокристаллических слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  магнетронным распылением однородной компактной мишени аналогичного состава с использованием принципов эндотаксии и эпитаксии на монокристаллической подложке кремния позволил кратко рассмотреть возможности использования так называемых искусственных подложек (темплейтов)  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x/\text{Si}$  для создания ряда электронных устройств.

2 Проанализирована и продемонстрирована принципиальная возможность использования разработанных темплейтов и самого технологического процесса получения слоев  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  магнетронным распылением для создания оптоэлектронных устройств.

3 Моделированием и экспериментально с применением магнетронного получения слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и гетероструктур на их основе подтверждена возможность создания диодов Шоттки для силовой электроники, превышающих по параметрам классические кремниевые диоды. У полученных структур диодов практически отсутствует эффект обратного восстановления, время восстановления обратного сопротивления при переключении в диапазоне температур 25 – 150 °C составило не более 50 нс, прямой ток достигает значений до 25 А, а значения напряжения пробоя для диапазона температур 25 – 150 °C составляет величину на уровне 650 В, значение тока утечки не превышает 20 мкА.

4 Показано, что на основе слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  возможно создание ультрафиолетовых светодиодов с длинной волны в максимуме спектра излучения от 350 до 220 нм. Структура кристалла УФВД подразумевает применение слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  различного состава, типа проводимости и толщины. Анализ показывает, что большинство задач можно реализовать с использованием вакуум-плазменных процессов и технологических приемов.

5 Показана также возможность создания фотодиода с использованием темплейта  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$ , слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  различного состава и типа проводимости. Предложенные фотодиоды по своим параметрам не уступают таковым на основе нитридов III группы. Большинство задач по созданию рассмотренной гетероструктуры могут быть решены с применением разработанных и разрабатываемых ионно-плазменных процессов.

## Общие выводы по работе

1 Разработан низкотемпературный технологический процесс получения наноразмерных слоев на монокристаллической подложке кремния и гетероструктур на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с применением магнетронного распыления однородной компактной мишени при энергии ионов аргона до 500 эВ и плотности ионного потока до  $10 \text{ мА/см}^2$ .

2 Установлены технологические параметры процесса магнетронного распыления мишени (энергия и плотность ионного потока) из твердых растворов  $(\text{SiC})_{0,5}(\text{AlN})_{0,5}$  и  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}$ , обеспечивающие формирование слоя со скоростью до 0,2 нм/с на различных подложках (кремний, карбид кремния) без их предварительного нагрева.

3 Полученные экспериментальные и расчетные результаты по кинетике нанесения слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  магнетронным распылением мишеней на постоянном токе ионами аргона при плотности тока  $5\text{-}10 \text{ мА/см}^2$  и энергии ионов до 700 эВ показали, что наибольшее согласование экспериментальных и расчетных данных может быть получено при использовании кластерной модели распыления с размером кластера 1,0-1,5 нм.

4 Показано, что химический и фазовый состав слоев, полученных магнетронным распылением поликристаллической однородной компактной мишени  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ , практически одинаков с её составом после предварительного распыления в течении 10-15 минут и при плотности тока  $7\text{-}8 \text{ мА/см}^2$ .

5 Физико-химическими расчетами межатомного взаимодействия в системе SiC-AlN с использованием модели изоморфного ионного замещения показана возможность и достоверность получения твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  во всем диапазоне «x» при температуре ниже  $900^\circ\text{C}$ . Результаты расчетов подтверждаются полученными экспериментальными данными.

6 Установлено, что атомная структура наноразмерных слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на монокристаллической подложке кремния с ориентацией

(111) определяется как температурой подложки, так и скоростью нанесения слоя. Поликристаллические слои формируются при температуре подложки ниже  $800^{\circ}\text{C}$  при скорости роста до  $0,2\text{ нм/с}$ . Монокристаллические слои при эпитаксии образуются при температуре подложки  $800^{\circ}\text{C}$  и выше и скорости роста  $0,10\text{--}0,15\text{ нм/с}$ . Показано, что получение монокристаллических слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  на монокристаллическом кремнии с ориентацией (111) возможно и при использовании принципов эндотаксии. Установлено, что отжиг гетероструктуры поликристаллический слой твердого раствора толщиной до  $60\text{ нм}$  на монокристаллической кремниевой подложке при температуре  $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$  в среде аргона в течении  $30\text{--}40$  минут обеспечивает формирование монокристаллического слоя. Микрошероховатость поверхности монокристаллических слоев твердого раствора во всех случаях находится на уровне шероховатости монокристаллической подложки и соответствует 14 классу.

7 Показано, что разработанный ионно-плазменный процесс с магнетронным распылением однородной компактной мишени из твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  различного состава позволяет получить многослойные наноразмерные гетероструктуры на монокристаллической кремниевой подложке и использовать ионно-электронную эмиссию как метод контроля процесса травления тонкопленочных материалов и гетерокомпозиций с регистрацией всех его стадий при создании необходимой топологии.

8 Показана возможность применения слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и самого технологического процесса их получения магнетронным распылением однородной компактной мишени для создания ряда электронных устройств с использованием искусственных подложек (темплейтов) на монокристаллическом кремнии. Разработана физико-топологическая модель ультрафиолетового светодиода с длинной волны в максимуме излучения от  $350$  до  $220\text{ нм}$  на основе твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  с различным числом квантовых ям. Показана возможность создания фотодиода с использованием темплейта  $(\text{SiC})_{0,7}(\text{AlN})_{0,3}/\text{Si}$  и слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  различного состава и

типа проводимости, позволяющего достичь величины внешней квантовой эффективности не менее 20% в диапазоне длин волн 250-365 нм.

9 Моделированием и экспериментально с применением магнетронного получения слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  и гетероструктур на их основе подтверждена возможность создания диодов Шоттки для силовой электроники. В диапазоне температур от 25 до 150 °С в полученных гетероструктурах диодов практически полностью отсутствует эффект обратного восстановления (время восстановления не более 50 нс), значения тока утечки не превышают 20 мкА при напряжении пробоя на уровне 650 В, прямой ток достигает значений до 25 А.

## Список использованных источников

1. Сафаралиев, Г.К. Твердые растворы на основе карбида кремния: монография / Г.К. Сафаралиев. - М.: Физматлит, 2011. – 296 с.
2. Сафаралиев, Г.К. Широкозонные твердые растворы  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  / Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков // ФТП. – 1991. – Т. 25. – Вып. 08. – С. 1437-1447
3. Полищук, А.В. Полупроводниковые приборы на основе карбида кремния – настоящее и будущее силовой электроники / А.В. Полищук // Компоненты и технологии. – 2004. – №8.
4. Бланк, Т.В. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра. Обзор / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37. – Вып. 9. – С. 1025-1055.
5. Харламов Н.А. Прогнозирование возможностей создания ультрафиолетовых светодиодов на основе гетероструктур твердых растворов в системе  $(\text{AlN})_x(\text{SiC})_{(1-x)}$  / Н.А. Харламов, Г.Д. Кузнецов, В.П. Сушков // Труды X Юбилейной международной научной конференции "Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии". Ставрополь: Изд. Северо-Кавказского государственного технического университета. – 2010. – С. 236-239.
6. Киреев, В. Ю. Введение в технологии микроэлектроники и нанотехнологии / В.Ю. Киреев. – М.: ФГУП «ЦНИИХМ», 2008. – 432 с.
7. Григорьев, Ф.И. Осаждение тонких пленок из низкотемпературной плазмы и ионных пучков в технологии микроэлектроники: учебное пособие / Ф.И. Григорьев. – М.: Моск. гос. ин-т электроники и математики, 2006. – 36 с.
8. [www.plasmacentre.ru](http://www.plasmacentre.ru)
9. Cheung, R. Silicon Carbide Microelectromechanical Systems for Harsh Environments / R. Cheung. – London: Imperial College Press, 2006. -181 p.
10. Калауэй, Дж. Теория энергетической зонной структуры / Дж. Калауэй; пер. с англ. В.А. Широковского В.А. – М.: Мир, 1969. – 380 с.

11. Анималу, А. Квантовая теория кристаллических твердых тел / А. Анималу; пер. с англ. Е.Л. Ивченко, А.Л. Эфрос. – М.: Мир, 1981. – 574 с.
12. Цидильковский, И.М. Зонная структура полупроводников / И.М. Цидильковский. – М.: Наука, 1972. – 380 с.
13. Philips, J.C. Dielectric definitions of electronegativity / J.C. Philips, L. Kleiman // Phys. Rev. Lett. – 1968. – V. 14. – P. 550–552.
14. Van-Vechten, J.A. Electronic Structures of Semiconductors Alloys / J.A. Van-Vechten // Phys. Rev. B. – 1970. – V. 1. – P. 3351–3358.
15. Van-Vechten, J.A. Quantum dielectric theory of electro negativity in covalent system. Parts I–III / J.A. Van-Vechten // Phys. Rev. – 1969. –V. 182. – P. 891; Phys. Rev. – 1969. – V. 187. – P. 1007; Phys. Rev. B. – 1970. –V. 7. –№4. – P. 1479–1507.
16. Zangvil, A. Phase relationships in the silicon carbide-aluminum nitride system / A. Zangvil, R. Ruh // J. Amer. Ceram. Soc. – 1988. –V.71 – №10. – P. 884–890.
17. Лебедев, А. А. SiC—электроника: прошлое, настоящее, будущее / А.А. Лебедев, С.А. Сбруев // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2006. –№5. – С. 28–41.
18. Лучинин, В.В. Структуро- и формообразование микро- и наносистем на основе широкозонных материалов, обладающих полиморфизмом: дис... докт. техн. наук. / Лучинин Виктор Викторович. – СПб, 1999. – 580 с.
19. Лучинин, В.В. Отечественный карбид кремния. Обзор / В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров // Известия высших учебных заведений. Электроника. –2011. – №6 (92). – С. 3-26.
20. Stephani, D. The industrial utilization of SiC power devices - Aspects and Prospects / D. Stephani // Lecture given at the Workshop on Future Electron Devices (FED), Yokohama (JP), 2003.
21. Цветков, Д.В. «Идеальные диоды» от компании STMicroelectronics / Д.В. Цветков // Новости электроники. – 2009. – №14. – С. 23-25.
22. Рыжук, Р. В. Разработка и исследование технологических основ формирования диодных ионно-легированных структур на основе карбида



кремния : дис... канд. тех. наук.: 05.27.01 / Рыжук Роман Валериевич. – Таганрог, 2010. – 141 с.

23. Рыжук, Р.В. Влияние режимов формирования и эксплуатации на свойства ионно-легированных карбидокремниевых диодных структур / Р.В. Рыжук, Н.И. Каргин, Б.А. Билалов, В.А. Гудков // Известия высших учебных заведений. Электроника. – М.: Изд. МИЭТ. – 2009. – №5 (79). – С. 7-14.

24. Stephani D. Today's and tomorrow's industrial utilization of silicon carbide semiconductor power devices / D. Stephani // Revue de l'Électricité et de l'Électronique. – 2004. – P. 23–24.

25. Лучинин, В.В. Гетероэпитаксиальная композиция: редкий политип карбида кремния 2H на изолирующей подложке: нитрид алюминия – сапфир / В.В. Лучинин, М.Ю. Таиров // Письма в ЖТФ. – 1984. – Т. 10. – Вып. 14. – С. 873.

26. Корляков, А.В. Микроэлектромеханические структуры на основе композиции «карбид кремния – нитрид алюминия / А.В. Корляков, В.В. Лучинин, П.П. Мальцев // Микроэлектроника. – 1999. – № 3. – С. 201–212.

27. Киреев, В.Ю. Технология и оборудование для производства интегральных микросхем. Состояние и тенденции развития / В.Ю. Киреев // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. – 2004. – №7. – С. 72-77.

28. Киреев, В.Ю. Микроэлектронное производство. Законы экономической эффективности / В.Ю. Киреев // Электроника. Наука. Технология. Бизнес. – 2007. – №1. – С. 120-128.

29. Nishino, S. Production of large-area single-crystal wafers of cubic SiC for semiconductor devices / Shigehiro Nishino, J. Anthony Powell, Herbert A. Will // App. Phys. Let. – 1983. – V. 42. – №5. – P. 460–462.

30. Ambrosone, G. Properties of a-SiC:H films deposited in high power regime / G. Ambrosone, V. Ballarini, U. Coscia // Thin Solid Films. – 2003. – V. 427. – P. 279–283.

31. Ильин В.А. Методика эпитаксиального наращивания кубического карбида кремния на кремнии по технологии CVD / В.А.Ильин, А.В.Матузов,

А.З.Казак-Кзакевич, А.С.Петров // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2007. – №3. – С. 22–26.

32. Tairov, Yu. M. General principles of growing large-size single crystals of various silicon carbide polytypes / Yu. M. Tairov, V.F. Tsvetkov // J. Cryst. Growth. –1978. – V. 43. – №209.

33. [www.cree.com](http://www.cree.com)

34. Рубан О.А. Америка доказала, что мы можем / О.А. Рубан // Эксперт. – 2013. – №45 (827).

35. Silicon Carbide: Materials Processing and Devices / Edited Zhe Chuan Feng, Jian H. Zhao. – London: Taylor, Francis. –2004. – V. 1–2.

36. [www.yole.fr](http://www.yole.fr)

37. Klein, S. Low substrate temperature deposition of crystalline SiC using HWCVD / Stefan Klein, Reinhard Cariusa, Friedhelm Finger // Thin Solid Films. –2006. – V. 501. – P. 169–172.

38. Gupta, A. An atomic force microscopy and optical microscopy study of various shaped void formation and reduction in 3C-SiC films grown on Si using chemical vapor deposition / A. Gupta, J. Sengupta, C. Jacob. // Thin Solid Films. – 2008. – V. 516. – P. 1669–1676.

39. Vetter, M. Characterization of a-SiC<sub>x</sub>:H Films for c-Si Surface Passivation / M. Vetter, I. Martín, A. Orpella // Materials Research Society. – 2002. – V. 715. – P. 2451-2456.

40. Akaoglu, B. Thickness and optical constant distributions of PECVD a-SiC<sub>x</sub>:H thin films along electrode radial direction / I. Atilgan, B. Katircioglu // Thin Solid Films. – 2003. – V. 437. – P. 257–265.

41. Kang, B.-C. A comparative study on SiC thin films grown on both uncatalyzed and Ni catalyzed Si(100) substrates by thermal MOCVD using single molecular precursors / B.-C. Kang, O.-M. Moon, J.-H. Boo // Thin Solid Films. – 2006. – V. 501. – P. 181–185.

42. Kang, B.-C. Growth of h-SiC nanowires on Si(100) substrates by MOCVD using nickel as a catalyst / B.-C. Kang, S.-B. Lee, J.-H. Boo // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 464–465. – P. 215–219.

43. Королев, Ю. М. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений / Королев Ю. М., Столяров В. И. – М.: МГУ, 1981. – 203 с.

44. Schöner, A. Highly Uniform Epitaxial SiC-Layers Grown in a Hot-Wall CVD Reactor with Mechanical Rotation / A. Schöner, A. Konstantinov, S. Karlsson and R. Berge // *Materials Science Forum*. – 2002. – V. 389. – P. 187-190.

45. Ильин, В. А. Методика эпитаксиального наращивания кубического карбида кремния на кремнии по технологии CVD. / В.А. Ильин, А.З. Казак-Казакевич, А.В. Матузов, А.С. Петров // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2007. – №3. – С. 22-26.

46. Киреев, В. Ю. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы / В.Ю. Киреев, А.А. Столяров – М.: Техносфера, 2006. – 83 с.

47. Ильин В.А. Исследование процесса получения гетероэпитаксиальных структур 3С-карбида кремния на подложках кремния / В.А. Ильин, А.В. Матузов, А.С. Петров // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2008. – №4. – С. 31-34.

48. Рындя, С.М. Особенности структуры тонких пленок SiC, формируемых методом импульсного лазерного осаждения на подложках Si и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: дис... канд. тех. наук.: 01.04.07 / Рындя Сергей Михайлович. – Москва, 2014. – 158 с.

49. Расстегаев, В. П. Получение монокристаллов полупроводникового карбида кремния в вакууме / В.П. Расстегаев // *Перспективные материалы*. – 2008. – №2. – С. 43-48.

50. Бауман, Д.А. Особенности роста жидкофазных эпитаксиальных слоев карбида кремния в вакууме / Д.А. Бауман, А.В. Гаврилин, В.А. Иванцов, А.М. Морозов // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35. – Вып. 10. – С. 1184-1187.

51. Zytkeiwicz, Z.R. Growth by molecular beam epitaxy and properties of inclined GaN nanowires on Si(001) substrate / Z.R. Zytkeiwicz // Thin Solid Films. – 2002. – V. 412 – P. 64-70.
52. Nishino, S. Lateral over-growth of 3C-SiC on patterned Si(111) substrates / S. Nishino, C. Jacob, Y. Okui, S. Ohshima, Y. Masuda // J. Cryst. Growth. – 2002. – V. 1250. – P. 237-239
53. Davis, R.F. Pendeo-epitaxial growth of thin films of gallium nitride and related materials and their characterisation / R.F. Davis, T. Gehrke, K.J. Linthicuma, E. Preblea, P. Rajagopala, C. Ronningc, C. Zormand, M. Mehregany // J. Cryst. Growth. – 2001. – V. 225. – P. 134-140
54. Сафаралиев, Г.К. Получение и свойства поликристаллических твердых растворов SiC-AlN / Г.К. Сафаралиев // ФТП. –1993. –Т. 27. –Вып. 3. – С. 402-408.
55. Нурмагомедов, Ш.А. Особенности получения эпитаксиальных слоев твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  / Ш.А. Нурмагомедов, Н.Д. Сорокин, Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков // Изв. АН СССР, Неорг. матер. –1986. – Т. 22. – Вып. 10. – С. 1872-1874.
56. Нурмагомедов, Ш.А. Получение и исследование эпитаксиальных слоев широкозонных твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  / Ш.А. Нурмагомедов, А.Н. Пихтин, В.Н. Разбегаев, Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков // Письма в ЖТФ. – 1986. – Т. 12. – Вып. 17. – С. 1043-1045.
57. Офицерова, Н. В. Особенности получения гетероэпитаксиальных структур на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  / Н. В. Офицерова, М.К. Курбанов, И.П. Никитина, Н.Д. Сорокин. Г.К. Сафаралиев, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков // Изв. РАН, Неогр. матер. – 1992. – Т. 28. № 9. – С. 2011-2012.
58. Разработка методики моделирования характеристик гетероструктуры светодиода с дальним ультрафиолетовым излучением: отчет о НИР / Г.Д. Кузнецов. – Москва: НИТУ «МИСиС», 2010. – 21 с.
59. Разработка гетероструктуры светодиода на основе карбида кремния: отчет о НИР / Г.Д. Кузнецов. – Москва: НИТУ «МИСиС», 2010. – 27 с.

60. Разработка методики ионно-стимулированного получения кристаллоориентированных слоев твердого раствора  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ : отчет о НИР / Г.Д. Кузнецов. – Москва: НИТУ «МИСиС», 2011. – 32 с.
61. Физико-химические расчеты параметров светодиодной гетероструктуры на основе твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$ : отчет о НИР / Г.Д. Кузнецов. – Москва: НИТУ «МИСиС», 2011. – 26 с.
62. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / Хачатурян А.Г. – М.: Наука, 1974. – 384 с.
63. Жданов, Г.С. Физика твердого тела / Г.С. Жданов. – М: МГУ, 1982. – 504 с.
64. Breitschwerdt, K.G. Characteristics of diffused p-n-junctions in epitaxial layers / K.G. Breitschwerdt // Transactions on Electron Devices. – 1965. –V.12. –№1. –P. 13-19.
65. Singh, V.A. Phenomenology of Solid Solubilities and ion-implantation sites: An orbital radio approach / V.A. Singh // Phys.Rev. – 1982. –V. 36. – №8. – P. 217-221.
66. Simons, G. Pauli-force model potential for solids / G. Simons, A.N. Bloch // Phys. Rev.B. –1982. –V. 37. –№6. –P. 2754-2758.
67. Johnson, O. The 4H – polytype of silver iodide / O. Johnson, R.N. Schock // Acta cryst. B. – 1975. –V. 31. –№5. – P. 1482–1485.
68. Hascay, M. Ionic radius – lattice defect model for the distribution coefficient in Si, Ge and III-V compounds / M. Hascay // Phys. st. sol. – 1973. –V.1. – № 2. – P. 497-501.
69. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия. / В.С. Урусов. – М.: МГУ, 1987. – 307 с.
70. Урусов, В.С. Геохимия твердого тела / В.С. Урусов, В.Л. Таусон, В.В. Акимов – М.: ГЕОС, 1997. – 384 с.
71. Добрынин, А.В. Термодинамическая устойчивость растворов на основе элементов  $A^{\text{III}}$  / А.В. Добрынин // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2000. – №3. – С. 48-53.

72. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. – М.: Высшая школа, 1982. – 488 с.
73. van Schifgaarde, M. Theory of AlN, GaN, InN and their alloys / M. van Schifgaarde, A.Sher, A.B.Chen // J.Crystal Growth. – 1997. – V. 178. – №1. – P.8-31
74. Stringfellow, G.B. Calculation of regular solution interaction parameters in semiconductor solid solutions / G.B. Stringfellow // J.Phys.Chem. Solids. – 1973. – V. 73. – №10. – P. 1749-1751.
75. Францевич, И.Н. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. – Киев: Наукова думка, 1982. – 503 с.
76. Cohen, M. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids / M. Cohen // Phys.Rev. B. – V. 32. – N. 12. – P. 7988-7991.
77. Ito, T. Empirical interatomic potentials for nitride compound semiconductors / T. Ito // Jap.J.Appl.Phys. – 1998. – Pt. 2. – V. 37. – P. 1574-1576.
78. Phillips, J.C. Ionicity of the chemical bond in crystals / J.C. Phillips // Rev. Modern Physics. – 1970. – V. 42. – №3. – P. 317-356.
79. Van Vechten, J.A. New set of tetrahedral covalent radii / J.A. Van Vechten, J.C. Phillips // Phys.Rev. B. – 1970. – V. 2. – №6. – P. 2160-2167.
80. Burton, B. P. First principles phase diagram calculations for the wurtzite-structure quasibinary systems SiC-AlN, SiC-GaN and SiC InN / B. P. Burton, S. Demers, A. van de Walle // Journal of applied phys. – 2011. – V. 110.
81. Сушков, В.П. Микроэлектроника. Компьютерное моделирование параметров полупроводниковых компонентов микроэлектроники: Учеб.-метод. пособие / Сушков В.П., Кузнецов Г.Д., Рабинович О.И. – М.: МИСиС, 2005. – 105 с.
82. Winston, D.W. Physical simulation of optoelectronic semiconductor devices: The thesis for the Doctor of Philosophy degree / D.W. Winston. – Colorado, Department of Electrical and Computer Engineering of the University, 1996. – 367 p.
83. Рабинович, О.И. Основные этапы развития светоизлучающих диодов / О.И. Рабинович // История науки и техники. – 2012. – №11. – С. 23-34.

84. Rabinovich, O.I. In-GaN and InGaP heterostructure simulation / O.I. Rabinovich // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – №1. – P. 258-261.
85. Rabinovich, O.I. Quantum yield of LEDs based on InGaN/GaN structures at Silicon substrates / O.I. Rabinovich // Светотехника. –2013. –№21. – С. 78-82.
86. Rabinovich, O.I. LEDs: contemporary and future targets / O.I. Rabinovich // Lecture notes in information technology. – 2012. – V. 13. – P. 196-201.
87. Рабинович, О.И. Метод исследования полупроводниковых материалов и гетероструктур на основе компьютерного моделирования / О.И. Рабинович, В.П. Сушков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – №8. – С. 37-41.
88. Рабинович, О.И. Исследование особенностей рабочих характеристик многокомпонентных гетероструктур и светоизлучающих диодов на основе AlInGaN / О.И. Рабинович, В.П. Сушков // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43. – №4. – С. 548-551.
89. Рабинович, О.И. Моделирование зависимости квантового выхода InGaN/Si –светодиодов от плотности тока / О.И. Рабинович, В.П. Сушков // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2012. –№3. – С. 51-54.
90. Рабинович, О.И. Методика исследования оптоэлектронных приборов. / О.И. Рабинович // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2012. – №10. – С. 47-50.
91. Кузьмичёв, А. И. Магнетронные распылительные системы / А. И. Кузьмичёв. –Киев: Аверс, 2008. – 244 с.
92. Гусейнов, М.К. Получение пленок твердых растворов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  методом магнетронного распыления / М.К. Гусейнов, М.Б. Курбанов, Г.К. Сафаралиев, Б.А. Билалов // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 31. – №4. – С. 13–16.
93. Крапухин, В.В. Технология материалов электронной техники / В.В. Крапухин, И.А. Соколов, Г.Д. Кузнецов. - М.: МИСиС, 1995. –370 с.
94. Кислов, Н.М. Моделирование кинетической ионно- электронной эмиссии с поверхности полупроводников и металлов / Н.М. Кислов, А.А.

Сергиенко, С.Б. Симакин // Тез. докл. 3-й Рос. конф. «Кремний-2003». - Москва, 2003.

95. Габович, М.Д. Пучки ионов и атомов для управляемого термоядерного синтеза и технологических целей / М.Д. Габович, Н.В. Плешивцев, Н.Н. Семашко. - М.: Энергоатомиздат, 1986. – 289 с.

96. Симакин, С.Б. Неразрушающий контроль процесса ионно-лучевого травления наноразмерных гетероструктур / С.Б. Симакин, А.А. Сергиенко, А.С. Курочка, С.П. Курочка, Г.Д. Кузнецов, Н.А. Харламов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – №03 (77). – С. 16-27.

97. Kurochka, A. Features of Electronic Emission from Surface of Dielectric Thin-film Materials with Ion-beam Etching / A. Kurochka, A. Sergienko, S. Kurochka, V. Kolybelkin // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2014. – №3.

98. Кузнецов, Г.Д. Электронная эмиссия в процессе реактивного ионно-лучевого травления материалов электронной техники / Г.Д. Кузнецов, А.С. Курочка, А.А. Сергиенко, С.П. Курочка // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2011. – №3. – С. 62 - 67.

99. Билалов, Б.А. Устройство контроля процесса ионно-лучевого травления многослойных гетероструктур с использованием ионно-электронной эмиссии: патент. / Б.А. Билалов, Г.К. Сафаралиев, С.П. Курочка, А.С. Курочка, Г.Д. Кузнецов, А.А. Сергиенко, С.Б. Симакин // Патент № 84366, 2009.

100. Verenchikova, T. D. Ultraviolet photodetector using a Cr-SiC surface-barrier diode / T. D. Verenchikova, V. I. Sankin // Sov. Tech. Phis. Lett. –1988. – V. 14. – №10. – P. 756-758.

101. Xu, D. High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN p-i-n and AlGaN(p)-GaN(i)-GaN(n) structures / D. Xu, A. Salvador, A. E. Botchkarev, W. Kirn // Materials Science Forum. Switzerland: TransTech Publications. –1998. –V. 264. – P. 1441-1444.

102. Monroy, E. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors / E. Monroy, F. Omnes, F. Calle // Semiconductor Science and Technology. – 2003. – V. 18. – P. 33-51.



## Приложение П-1

Файл материала параметров материалов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$

# AlN

# Файл составлен на основе данных архива свойств материалов, опубликованного ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе

Material=AlN

Alloy=Default

BAND\_GAP Model=Band\_gap Terms=6.026,0,0,-1.8e-3,1462

ELECTRON\_AFFINITY Value=2.110,0,0,0.90e-3,1462

# при  $T=300$  К электронное сродство равно 2.11 эВ, при других температурах используется модель с такими же коэффициентами, как для Si, GaAs и GaN.

STATIC\_PERMITIVITY Value=8.5

# при  $T=300$  К

REFRACTIVE\_INDEX Value=2.53

#упрощённо во всём диапазоне энергий квантов E.

ABSORPTION Segments=3

start\_E=0 end\_E=g Value=0.0

start\_E=g end\_E=g+0.1 Value=9e4+9e5\*(E-g-0.1)

start\_E=g+0.1 end\_E=g+1.6 Value=2e5+7.3e4\*(E-g-1.6)

#при температурах более 77 К, использована линейная зависимость коэффициента #поглощения от энергии квантов до величины  $E=8.0$  эВ.

THERMAL\_CONDUCTIVITY Value=2.85

DERIV\_THERMAL\_CONDUCT value=0

ELECTRON\_MOBILITY Value=300

HOLE\_MOBILITY Value=14

ELECTRON\_DOS\_MASS Value=0.400

HOLE\_DOS\_MASS Value=7.26

ELECTRON\_COND\_MASS Value=0.400  
 HOLE\_COND\_MASS Value=7.26  
 ELECTRON\_SHR\_LIFETIME Value=2e-9  
 HOLE\_SHR\_LIFETIME Value=2e-9  
 RAD\_RECOMB\_CONST Value=0.4e-10  
 ELECTRON\_ENERGY\_LIFETIME Value=1.e-12  
 HOLE\_ENERGY\_LIFETIME Value=1.e-12  
 QW\_RAD\_RECOMB\_CONST Value=1.54e-4  
 ELECTRON\_COLLISION\_FACTOR Value=0.5  
 HOLE\_COLLISION\_FACTOR Value=0.5  
 ELECTRON\_AUGER\_COEFFICIENT Value=1.5e-31  
 QW\_ELECTRON\_AUGER\_COEFFICIENT Value=1.5e-19  
 HOLE\_AUGER\_COEFFICIENT Value=1.5e-31  
 QW\_HOLE\_AUGER\_COEFFICIENT Value=1.5e-19

# SiC

# Файл составлен на основе данных архива свойств материалов, опубликованного ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе

Material=SiC  
 Alloy=Default  
 BAND\_GAP Model=Band\_gap terms=3.23,0,0,-1.8e-3,1462  
 ELECTRON\_AFFINITY Value=3.2  
 STATIC\_PERMITIVITY Value=9.66  
 REFRACTIVE\_INDEX Value=2.55  
 ABSORPTION Segments=2  
 start\_e=0.0 end\_e=g value=0  
 start\_e=g end\_e=g+0.67 value=3.56e3\*(e-g)^2.0  
 THERMAL\_CONDUCTIVITY Value=3.7  
 DERIV\_THERMAL\_CONDUCT Value=0  
 ELECTRON\_MOBILITY Value=900

HOLE\_MOBILITY Value=120  
 ELECTRON\_DOS\_MASS Value=0.77  
 HOLE\_DOS\_MASS Value=1.00  
 ELECTRON\_COND\_MASS Value=0.36  
 HOLE\_COND\_MASS Value=1.00  
 ELECTRON\_SHR\_LIFETIME Value=1.e-7  
 HOLE\_SHR\_LIFETIME Value=1.e-7  
 ELECTRON\_AUGER\_COEFFICIENT Value=1.5e-31  
 QW\_ELECTRON\_AUGER\_COEFFICIENT Value=0.0  
 HOLE\_AUGER\_COEFFICIENT Value=1.5e-31  
 QW\_HOLE\_AUGER\_COEFFICIENT Value=0.0  
 RAD\_RECOMB\_CONST Value=1.5e-12  
 ELECTRON\_ENERGY\_LIFETIME Value=1.e-8  
 HOLE\_ENERGY\_LIFETIME Value=1.e-8  
 QW\_RAD\_RECOMB\_CONST Value=0.0  
 ELECTRON\_COLLISION\_FACTOR Value=-0.5  
 HOLE\_COLLISION\_FACTOR Value=-0.5

# (SiC) $_{1-x}$ (AlN) $_x$

Material=SiC

Alloy=AlN

BAND\_GAP Segments=2

Start\_x=0.00 end\_x=0.25 Model=Band\_gap terms=3.23,0,0,-1.8e-3,1462

Start\_x=0.25 end\_x=1.00 Model=Band\_gap terms=3.96,-4.464,6.72,-1.8e-3,1462

# температурная зависимость не учтена.

ELECTRON\_AFFINITY Value=3.2,-1.09,

# при T=300K.

STATIC\_PERMITIVITY Value=9.66,-1.16

# при T=300K.

REFRACTIVE\_INDEX Value=2.53

#упрощённо во всём диапазоне энергий квантов света.

ABSORPTION Segments=3

start\_E=0 end\_E=g Value=0.0

start\_E=g end\_E=g+0.1 Value= $9e4+9e5*(E-g-0.1)$

start\_E=g+0.1 end\_E=g+1.6 Value= $2e5+7.3e4*(E-g-1.6)$

#в диапазоне температур более 77K, используется линейная аппроксимация зависимости коэффициента поглощения от энергии квантов до максимального значения  $E=8.0$  эВ.

THERMAL\_CONDUCTIVITY Value=3.70,-0.85

DERIV\_THERMAL\_CONDUCT value=0

ELECTRON\_MOBILITY Value=300

HOLE\_MOBILITY Value=14

ELECTRON\_DOS\_MASS Value=0.400

HOLE\_DOS\_MASS Value=7.26

ELECTRON\_COND\_MASS Value=0.400

HOLE\_COND\_MASS Value=7.26

ELECTRON\_SHR\_LIFETIME Value= $2e-9$

HOLE\_SHR\_LIFETIME Value= $2e-9$

RAD\_RECOMB\_CONST Value= $0.4e-10$

ELECTRON\_ENERGY\_LIFETIME Value= $1.e-12$

HOLE\_ENERGY\_LIFETIME Value= $1.e-12$

QW\_RAD\_RECOMB\_CONST Value= $1.54e-4$

ELECTRON\_COLLISION\_FACTOR Value=0.5

HOLE\_COLLISION\_FACTOR Value=0.5

ELECTRON\_AUGER\_COEFFICIENT Value= $1.5e-31$

QW\_ELECTRON\_AUGER\_COEFFICIENT Value= $1.5e-19$

HOLE\_AUGER\_COEFFICIENT Value= $1.5e-31$

QW\_HOLE\_AUGER\_COEFFICIENT Value= $1.5e-19$

Файл параметров материалов  $(\text{SiC})_{1-x}(\text{AlN})_x$  , составленный на основе данных архива свойств материалов, опубликованного ФТИ РАН им. А.Ф. Иоффе, приведен в приложении