

**Влияние вакуумного отжига на электрические свойства кристаллов 6H-SiC***С. Х. Гаджимагомедов, А. Э. Муслимов*

**В работе исследовано влияние процесса термодеструкции в вакууме при температуре 1300 °С на электрофизические свойства кристаллов 6H-SiC. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления кристаллов 6H-SiC до и после обработки. Установлено, что удельное сопротивление кристаллов при этом возрастает многократно (в 300 раз). Показано, что в результате обработки на поверхности 6H-SiC формируются графеновые слои, а система n-SiC-графен представляет собой диод Шоттки.**

*Ключевые слова:* удельное сопротивление, карбид кремния, графен, диод Шоттки, зондовая микроскопия.

**Ссылка:** Гаджимагомедов С. Х., Муслимов А. Э. // Прикладная физика. 2020. № 3. С. 63.

**Reference:** S. H. Hadjimagomedov and A. E. Muslimov, Applied Physics, No. 3, 63 (2020).

**Введение**

Карбид кремния (SiC), наряду с кремнием и сапфиром на протяжении длительного времени являются самыми востребованными материалами для применения в самых различных областях науки и техники [1–3]. Если функциональные устройства на основе сапфира и кремния использовались в основном в микроэлектронной промышленности, то SiC больше применялся как важный компонент многих композиционных и керамических материалов для высокотемпературных применений. Причиной этому широкий набор уникальных физико-химических свойств, среди которых твердость и механическая прочность при высоких температурах, высокая теплопроводность и низкий температурный коэф-

фициент линейного расширения, износостойкость и сопротивление воздействию агрессивных сред. Однако, интерес научного сообщества к SiC многократно возрос после присуждения нобелевской премии за исследования в области графеновых структур. Дело в том, что самым простым способом формирования графеновых слоев является метод вакуумной термодеструкции [4, 5]. Особенность метода заключается в селективной термодесорбции одного из компонентов соединения с последующей перестройкой приповерхностной структуры. Многочисленные исследования [6, 7] позволили изучить многостадийную модель процесса формирования графена: термодесорбция атомов кремния из двух внешних бислоев Si–C при высоких температурах в вакууме; два оставшихся слоя углерода схлопываются в один слой углеродных гексагонов с элементарной ячейкой, параллельной поверхности SiC, с длиной C–C-связи, равной 1,85; далее слой гексагонов сжимается в графитовый слой с длиной C–C-связи 1,42. При этом, исследованию свойств самой матрицы SiC после этапа высокотемпературной вакуумной обработки в литературе достаточно мало уделяется внимания. Известно, что структура SiC отличается обилием существующих политипных модификаций. Несмотря на это,

Гаджимагомедов Султанахмед Ханахмедович<sup>1</sup>, соискатель, кафедра ФТТ.

Муслимов Арсен Эмирбегович<sup>2</sup>, в.н.с., д.ф.-м.н.

<sup>1</sup> Дагестанский государственный университет.

Россия, 367000, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а.

<sup>2</sup> ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, 59.

E-mail: amuslimov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 12 мая 2020 г.

практический интерес представляют только политипы 4Н, 6Н и 3С, которые встречаются наиболее часто и могут быть получены в виде слитков или эпитаксиальных слоев. Если говорить о политипной стабильности, в [8] показано, что политип 3С необратимо переходит в политип 6Н при температурах порядка 1700 °С. В промышленных масштабах на сегодняшний день выращиваются монокристаллические слитки только политипов 4Н и 6Н при  $T = 2000\text{--}2300$  °С и следовательно их следует считать стабильной модификацией SiC. Традиционно применяемый температурный диапазон для получения углеродных покрытий в виде сплошных пленок в результате вакуумного отжига 1500–1700 °С и, следовательно, ожидать политипной нестабильности при этих температурах не следует. Тем не менее, эти температуры могут быть достаточны для интенсивной десорбции примеси, например азота. В [9], анализируя спектры поглощения, было показано, что при отжиге в атмосфере аргона при 1300 °С наблюдается уменьшение пика поглощения азотных центров. При этом, расчеты показывают, что снижается концентрация азота с  $2,7 \times 10^{18} \text{ см}^{-1}$  до  $1,6 \times 10^{18} \text{ см}^{-1}$  и ниже.

В представленной работе приводятся результаты исследований температурной зависимости удельного сопротивления и вольт-амперных характеристик кристаллов *n*-типа 6Н-SiC до и после термодеструкции в вакууме при температуре 1300 °С с образованием на поверхности графеновых структур. Исходные образцы кристаллов были легированы примесью азота, в результате чего имели низкое сопротивление и равномерную зеленую окраску.

### Эксперимент

Экспериментальные образцы изготовленные из кристаллов *n*-типа 6Н-SiC помещались в камеру вакуумной установки, после чего она вакуумировалась ( $P_{\text{ост.}} \sim 1 \times 10^{-7}$  мбар). Обжиг образцов проводили в течение 10 мин при температуре 1300 °С. Далее, один из торцов образца шлифовался для удаления слоя графена. Температурные зависимости удельного сопротивления проводились на автоматизированной установке с использованием стандартного 4-х зондового метода в темпера-

турном интервале 80÷350 К, с управляющей программой написанной в среде графического программирования LabView. Для измерения сопротивления по 4-х проводной системе использовались соответствующие функция цифрового мультиметра Keithley 2001. Токовые контакты припаивались серебряной пастой к торцам образца, а напряжение снималось с потенциальных зондов, находящихся на значительном расстоянии от токовых контактов, несколько превышающих поперечные размеры образца. Потенциальные зонды крепились к полоскам нанесенным серебряной пастой на образец, ширина которых обычно превышала 0,5 мм. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов снимались в режиме спектроскопии на атомно-силовом микроскопе «Ntegra Aura» (НТ-МДТ, г. Зеленоград). Использовались зонды с золотым покрытием, демонстрировавших омический переход к SiC. Для достоверности вольт-амперные характеристики снимались многократно и в различных токах поверхности. Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимались на приборе «NtegraSpectra» (НТ-МДТ) на длине волны диодного лазера 532 нм.

### Результаты и их обсуждение

Были исследованы два типа образцов: тип I – исходный; тип II – после отжига в вакууме ( $P_{\text{ост.}} \sim 1 \times 10^{-7}$  мбар) в течение 10 мин при температуре 1300 °С. Образец типа II исследовался методом комбинационного рассеяния (КР) (рис. 1). На спектре имеются характерные для кристаллов 6Н-SiC пики на частотах 771, 787, 970  $\text{см}^{-1}$ , которые соответствуют основным наблюдаемым модам колебания (поперечные оптические колебания TO и продольные LO) [10]. Наличие указанных пиков подтверждает политипную стабильность кристаллов 6Н-SiC при отжиге в вакууме при температуре 1300 °С. На спектре также присутствуют пики на частотах 1580  $\text{см}^{-1}$ , 1620  $\text{см}^{-1}$ , 2690  $\text{см}^{-1}$ , которые идентифицируются как G, D', 2D пики и соответствует колебаниям атомов C в плоскости графена (растяжение – сжатие  $sp^2$  связей) [11]. Идентификация однослойного, двухслойного или многослойного графенов проводится по положению,

ширине и форме 2D пика. В случае однослойного графена пик должен иметь симметричную форму, малую ширину (около  $30 \text{ см}^{-1}$ ) и высокую интенсивность по сравнению с G пиком. В данном случае ширина 2D пика составляет порядка  $40\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ , из чего следует, что на поверхности присутствует графеновая структура толщиной в 2–3 слоя.

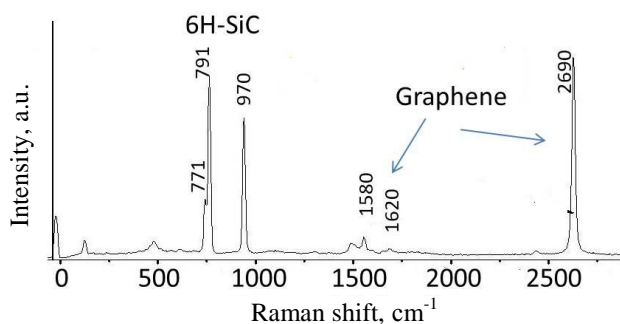


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния образца типа II.

ВАХ (рис. 2) образца тип II (контакты наносились с противоположных сторон образца: на сторону SiC и пленку графена) отличалось нелинейностью и несимметричностью, характерной для диодов Шоттки. Напряжение пробоя при обратном смещении 0,8 В и напряжение открытия при прямом смещении 0,4 В. Ток насыщения был близок к нулю. Для исследования макроскопических преобразований в образце в процессе вакуумного отжига были исследованы температурные зависимости сопротивления для образцов типа I и II (рис. 3). Образец типа I при комнатной температуре имел удельное сопротивление порядка 6,8 (Ом см). Удельное сопротивление при комнатной температуре образца типа II возросло на несколько порядков и достигло 2000 (Ом см), что, согласно результатам [9] может быть связано с выведением основной примеси азота в процессе вакуумного отжига из кристалла карбида кремния, определяющей высокую проводимость. Температурная зависимость проводимости образца типа I (рис. 3, кривая 1) носит активационный характер типичный для полупроводникового кристалла SiC. Для образца типа II (рис. 3, кривая 2) наблюдаются радикальные изменения в температурной зависимости. В целом она ближе к линейной, что нетипично для полупроводни-

ковых кристаллов. Тем не менее можно выделить два участка с противоположным знаком кривизны – на участке 80–130 К и 130–180 К. По всей видимости, это связано с формированием после термообработки двухфазной системы: объемный полупроводниковый кристалл SiC, обладающий высоким сопротивлением и поверхностная фаза графена с высокой проводимостью. Несмотря на снижение концентрации донорной примеси в кристалле SiC после термообработки, температурная зависимость проводимости должна была сохранять активационный характер, однако значительный вклад в проводимость при низких температурах дает слой графена. Проводимость в графене определяется концентрацией носителей и их подвижностью. Концентрация носителей в графене незначительно зависит от температуры и обычно порядка  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  [12]. Следовательно, на температурную зависимость в графене основное влияние оказывает подвижность носителей заряда. Согласно тем же расчетам [12] подвижность максимальна при низких температурах и с увеличением температуры в низкотемпературной области падает. В соответствии с этими данными проводимость в графене с увеличением температуры должна падать, что антисимбатно активационному характеру проводимости в полупроводнике SiC. По этой причине температурная зависимость для образца типа II (рис. 3, кривая 2) не типична для полупроводникового кристалла.

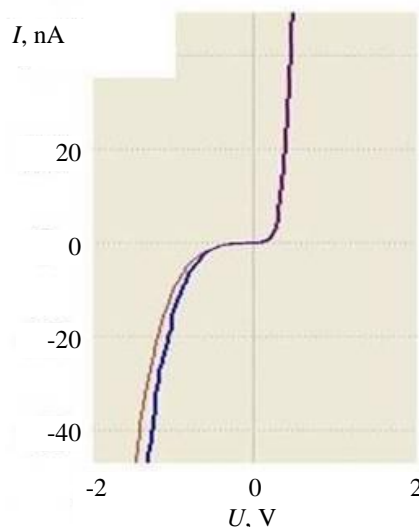
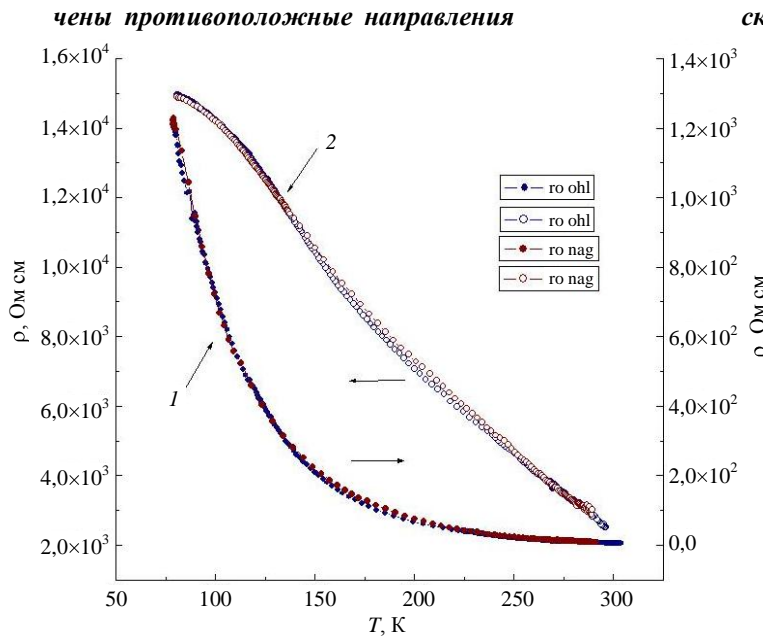
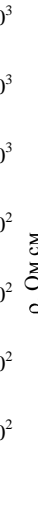


Рис. 2. ВАХ образца типа II: n-SiC-графен. Различным цветом обозна-



**сканирования по напряжению.**



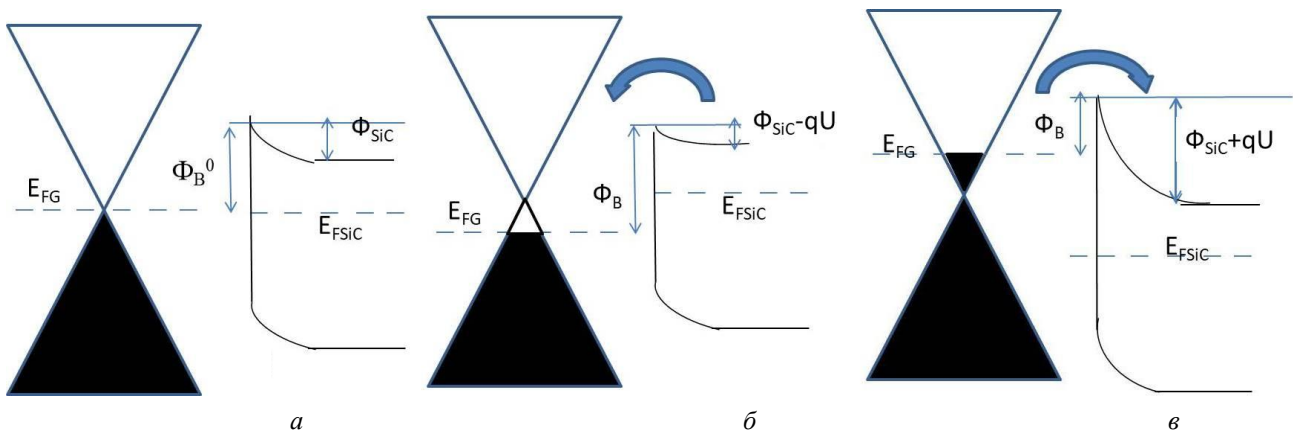
**Рис. 3. Температурная зависимость сопротивления образцов типа I (кривая 1) и типа II (кривая 2).**

С наличием графена на поверхности SiC можно связать низкое напряжение пробоя порядка 0,8 В и сравнительно большое напряжение открытия контакта порядка 0,4 В (рис. 2), а также малые обратные токи, определяемые только неосновными носителями в SiC и термоэлектронной эмиссией электронов из графена. Особенности зонной структуры в системе *n*-SiC–графен изображены на рис. 4. Из зонной диаграммы можно увидеть, что при нулевой разности потенциалов (рис. 4, а) для электронов при переходе их SiC в графен существует барьер  $\Phi_{SiC}$  определяемый сродством к электронам SiC. Величина  $\Phi_{SiC}$ , в случае если уровень Ферми графена ( $E_{FG}$ ) лежит ниже уровня Ферми для SiC ( $E_{FSiC}$ ), определяется разницей  $E_{FSiC}-E_{FG}$ . Для электронов из

графена в SiC существует барьер  $\Phi_B^0$ , который определяется уровнем Ферми в графене  $E_{FG}$  и сродством  $\Phi_{SiC}$  к электрону для SiC. При приложении прямого напряжения  $U$  (рис. 4, б) величина барьера  $\Phi_{SiC}$  для электронов из SiC в графен уменьшается на величину  $qU$ . При этом барьер для обратного движения электронов из графена  $\Phi_B$  определяется согласно [13]:

$$\Phi_B = \Phi_B^0 + \gamma q U - R_s I ,$$

где  $R_s I$  – падение напряжения на дефектной границе раздела;  $\gamma$  – коэффициент наклона. Величина  $\Phi_B$  увеличивается при прямом смещении и уменьшается при обратном. Таким образом, величины  $\Phi_{SiC} - qU$  и  $\Phi_B$  определяют напряжение пробоя и напряжение открытия.



**Рис. 4. Зонная диаграмма системы графен – *n*-SiC в отсутствии смещения (а), при прямом смещении (б), при обратном смещении (в).**

### Заключение

В работе приводятся результаты исследований температурной зависимости удельного сопротивления, вольт-амперных характеристик кристаллов SiC с электронным типом проводимости легированных азотом до и после термодеструкции в вакууме при температуре 1300 °С с образованием на поверхности графеновых структур. Установлено, что удельное сопротивление кристаллов возрастает многократно (в 300 раз). Предположительно, причиной этому может являться интенсивная десорбция примеси азота. С использованием методики комбинационного рассеяния подтверждена политипная стабильность кристаллов 6H-SiC в процессе вакуумной термообработки ( $P_{\text{ост.}} \sim 1 \times 10^{-7}$  мбар) при температуре 1300 °С. Показано, что в результате термодеструкции поверхности кристаллов 6H-SiC формируются графеновые слои и система *n*-SiC–графен функционирует как диод Шоттки. Анализ полученных результатов проведен с использованием зонной диаграммы системы графен – *n*-SiC при различных смещениях.

Работа выполнена при поддержке  
Министерства науки и высшего образования  
РФ в рамках выполнения работ  
по Государственному заданию  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН  
в части «исследования кристаллов»,

Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12099 мк) в части «анализа полученных результатов».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Alliegro R. A., Burke J. J. Processing and fabrication of non-hotpressed SiC, in *Ceramics for High Performance Applications*. – Columbus, OH.: «Metals and Ceramics Inf. Center», 1974. P. 253–263.
2. Sangsuwan P., Orejas J. A., Gatica J. E., Tewari S. N., et al. // *Industrial & engineering chemistry research*. 2001. Vol. 40. № 23. P. 5191.
3. Wang Y-X., Tan Sh-H., Jiang D-L. // *Ceramics international*. 2004. Vol. 30. № 3. P. 435. (Sorgenfrei R., Greiffenberg D., Bachem K. H. et al. // *J. Cryst. Growth*. 2008. Vol. 310. P. 2062).
4. Shivaraman S., Herman L. H., Rana F. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 100. P. 183112.
5. Hertel S., Waldmann D., Jobst J. et al. // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 3. P. 957.
6. Badami D. V. // *Carbon*. 1965. Vol. 3. P. 53.
7. Van Bommel A. J., Crombeen J. E., Van Tooren A. // *Surf. Sci.* 1975. Vol. 48. P. 463.
8. Pusche R., Hundhausen M., Ley L., Semmelroth K., Schmid F., Pensl G., Nagasawa H. // *Appl. Phys.* 2004. Vol. 96. P. 5569.
9. Новиков Д. Д., Ахметшин Э. А. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. № 3. С. 162.
10. Nakashima S., Harima H. // *Physica Status Solidi*. 1997. Vol. 162 (a). P. 39-39-64.
11. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G. et al. // *Adv. Phys.* 2011. Vol. 30. P. 413.
12. Akturk A., Goldsman N. // *Proc. Intl. Conf. on Simulation of Semiconductor Processes and Devices*. 2008. P. 173.
13. Di Bartolomeo A., Luongo G., Iemmo L., Giubileo F. 2017. P. 10.1109/TNANO.2018.2853798.

PACS: 81.15.Cd

## Influence of vacuum treatment on electrical properties of 6H-SiC crystals

S. H. Hadjimagomedov<sup>1</sup> and A. E. Muslimov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dagestan State University  
43-a Gadzhiev st., Makhachkala, 367000, Republic of Dagestan, Russia

<sup>2</sup> FSRC “Crystallography and Photonics” RAS  
59 Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia

Received May 12, 2020

*The influence of vacuum thermodestruction at a temperature of 1300C on electric properties of crystals 6H-SiC are investigated in this work. Temperature dependence of resistivity of crystals of 6H- SiC before and after treatment were investigated. It has been found that the resistivity of crystals increases many times (300 times). As a result of the treatment, graphene layers are formed on the surface of the 6H-SiC, and the n-SiC-graphene system is a Schottky diode.*

*Keywords:* resistivity, silicon carbide, graphene, Schottky diode, atomic force microscopy.

## REFERENCES

1. R. A. Alliegro and J. J. Burke, Processing and fabrication of non-hotpressed SiC, in Ceramics for High Performance Applications, Columbus, OH.: «Metals and Ceramics Inf. Center». 1974. P. 253– 263.
2. P. Sangsuwan, J. A. Orejas, J. E. Gatica, S. N. Tewari et al., Industrial & engineering chemistry research **40** (23), 5191 (2001).
3. Y–X. Wang, Sh–H. Tan, and D–L. Jiang, Ceramics international **30** (3), 435 (2004); (R. Sorgenfrei, D. Greiffenberg, K. H. Bachem, et al., J. Cryst. Growth **310**, 2062 (2008)).
4. S. Shivaraman, L. H. Herman, F. Rana, et al., Appl. Phys. Lett. **100**, 183112 (2012).
5. S. Hertel, D. Waldmann, J. Jobst, et al., Nat. Commun. **3**, 957 (2013).
6. D. V. Badami, Carbon. **3**, 53 (1965).
7. A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen, and A. Van Tooren, Surf. Sci. **48**, 463 (1975).
8. R. Pusche, M. Hundhausen, L. Ley, K. Semmelroth, F. Schmid, G. Pensl, and H. Nagasawa, Appl. Phys. **96**, 5569 (2004).
9. D. D. Novikov and E. A. Ahmetshin, Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii, No. 3, 162 (2015).
10. S. Nakashima and H. Harima, Physica Status Solidi **162** (a), 39-39-64 (1997).
11. R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, et al., Adv. Phys. **30**, 413 (2011).
12. A. Akturk and N. Goldsman, Proc. Intl. Conf. on Simulation of Semiconductor Processes and Devices. 2008. P. 173.
13. A. Di Bartolomeo, G. Luongo, L. Lemmo, F. Giubileo, 2017. P. 10.1109/TNANO.2018.2853798.