

**Malyukov Serguei Pavlovich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: malyukov@fep.tsure.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371603.

The Department of Electronic Apparatuses Design; the Department Head; Dr. of Eng. Sc., Professor; Corresponding Member RANS.

**Saenko Alexandr Victorovich**

E-mail: aleks@fep.tti.sfedu.ru.

The Department of Electronic Apparatuses Design; Postgraduate Student.

УДК 621.35

**А.М. Светличный, О.Б. Спиридонов, Л.Г. Линец, А.С. Коломийцев,  
В.А. Смирнов, Е.Ю. Волков**

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КАРБИДА  
КРЕМНИЯ**

*Рассматриваются вопросы технологии создания пористых слоев карбида кремния (SiC) для газочувствительных сенсоров. Цель работы – исследование технологических режимов получения пористого карбида кремния, с учетом влияния исходных характеристик материала на структуру получаемых пористых слоев карбида кремния. В работе дается обоснование выбранным режимам: плотности тока и времени анодирования. В результате исследования пористых слоев обнаружено отслаивание пористого слоя в образцах анодированных при плотности тока 20 и 40 мА/см<sup>2</sup>. Формирование пористых слоев SiC целесообразно проводить при плотности тока 10 мА/см<sup>2</sup>. При  $j = 40$  мА/см<sup>2</sup> обнаружено существование двух пористых слоев.*

*Карбид кремния; пористость; электрохимическое травление; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).*

**A.M. Svetlichnyi, O.B. Spiridonov, L.G. Linets, A.S. Kolomiytsev, V.A. Smirnov,  
E.Y. Volkov**

**STRUCTURAL INVESTIGATION OF LAYERS OF POROUS SILICON  
CARBIDE**

*The problems of the technology of porous layers of silicon carbide (SiC) for the gas-sensitive sensors. The aim of the work is the investigation of technological conditions of porous silicon carbide fabrication paying attention on the influence of based material characteristics on the structure of obtained layers of porous silicon carbide. Chosen conditions like current density and time of anodization are explained. Peeling of porous layers which were created at a current density of 20 and 40 mA/cm<sup>2</sup> is detected. The formation of porous SiC layers is reasonable to carry out at a current density of 10 mA/cm<sup>2</sup>. The existence of two porous layers is detected at the density of 40 mA/cm<sup>2</sup>.*

*Silicon carbide; porosity; electrochemical etching; scanning electron microscopy (SEM).*

Эффективность работы датчика газа зависит от его адсорбционной способности, в первую очередь определяемой рабочей площадью поверхности чувствительного элемента (ЧЭ). Существенного увеличения рабочей площади, не прибегая к увеличению размеров самого сенсора, можно добиться с помощью использования пористой структуры материала. Поэтому исследование зависимости струк-

туры пористых слоев от параметров анодирования, параметров материала является одной из основных проблем при создании датчиков газа.

Целью работы являлось исследование технологических режимов получения пористого карбида кремния, с учетом влияния исходных характеристик материала на структуру получаемых пористых слоев карбида кремния.

Химические аспекты процесса электрохимического травления SiC согласуются с поведением анодного травления Si, где анодирование происходит при наличии двух реакций:

- ◆ формирования диоксида кремния;
- ◆ удаления оксида в объем электролита.

Реакция оксидирования происходит в присутствии положительных зарядов – дырок. Поэтому концентрация дырок должна удовлетворять определенному значению, при котором начинается процесс порообразования. Процесс, в результате которого образуется достаточно высокая концентрация электронно-дырочных пар в обедненном слое, происходит при достижении электрическим полем значения пробоя.

Механизм пробоя зависит от множества факторов, в первую очередь от степени легирования материала полупроводника. Для полупроводников с высокой степенью легирования наиболее возможный механизм пробоя – туннельный, тогда как лавинный пробой является доминирующим в слаболегированных структурах. Туннельный эффект в Si имеет место, когда напряжение возникновения пробоя  $U_{\zeta} \leq 4 \cdot E_g / q$  ( $E_g$  – ширина запрещенной зоны) [1]. В карбиде кремния ( $E_g = 3,2$  эВ для политипа 6H и  $E_g = 3,4$  эВ для политипа 4H) [2] туннелирование – наиболее возможный механизм пробоя, при концентрации легирования, достигающей значения  $N_d \approx 10^{19} \text{ см}^{-2}$ .

Зависимость напряжения пробоя в SiC от степени легирования может быть рассчитана с помощью формулы [1]

$$U(N_d) = E_M^2 \left( \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{q \cdot N_d} \right),$$

где  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрические постоянные;  $q$  – заряд электрона,  $N_d$  – степень легирования материала,  $E_M$  – максимальное значение напряженности поля.

Исследование влияния режимов анодирования и характеристик материала на процесс порообразования карбида кремния изложено в ряде работ [3–5, 7]. Было обнаружено, что рост плотности тока при постоянном времени анодирования вызывает увеличение количества пор в материале, но не приводит к укрупнению самих пор [3]. В данной работе исследовались пластины 6H-SiC при постоянной плотности тока и фиксированном времени анодирования, при этом наблюдалось увеличение толщины пористого слоя на образцах, полученных при большей плотности тока. При увеличении времени травления с 2 до 20 минут, но постоянной плотности тока наблюдается возрастание количества пор и их слияние, по причине уменьшения расстояния между порами и перекрытия границ соседних пор.

В работе [3] исследовалось влияние состава электролита на морфологию поверхности. При добавлении в стандартный раствор для электрохимического травления SiC воды в соотношении HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH:H<sub>2</sub>O = (1:1:1) происходит изменение формы пор: края пор становятся более ровными, форма пор приближается к округлой.

Исследование зависимости плотности пор от плотности тока в диапазоне (10–60) мА·см<sup>-2</sup> проводилось на подложках 4H-SiC [4]. Наименьшая величина плотности пор (2·10<sup>7</sup> см<sup>-2</sup>) наблюдалась при анодировании пластин SiC с плотностью тока 10 мА·см<sup>-2</sup>. Увеличение плотности тока до 20 мА·см<sup>-2</sup> приводило к уве-

личению плотности пор до  $(9 \cdot 10^7) \text{ см}^{-2}$ , а при плотности  $40 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$  формировалась сеть пор с плотностью  $(1,4 \cdot 10^8) \text{ см}^{-2}$ . Дальнейшее увеличение плотности тока приводило к незначительному увеличению плотности пор в подложке.

Изменение толщины пористого слоя от времени анодирования при фиксированной плотности тока было исследовано в работе [5]. Образцы карбида кремния были приготовлены при постоянной плотности тока  $j = 7 \text{ мА/см}^2$  и времени анодирования, изменявшемся в пределах от 3 до 18 минут. Зависимость толщины пористого слоя от времени анодирования оказалась примерно линейной и представлена на рис. 1.

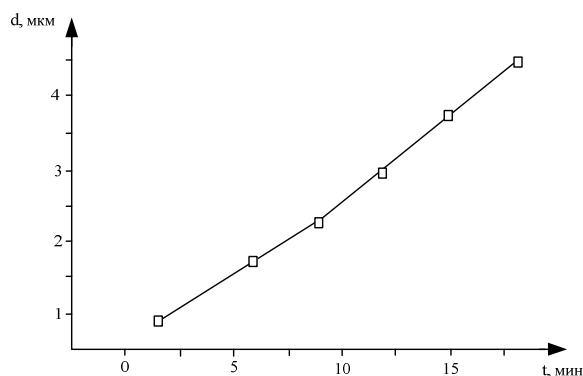


Рис. 1. Зависимость толщины пористого слоя SiC от времени анодирования

В работе [4] также исследовалось влияние изменения напряжения на морфологию поверхности. При подаче напряжения в импульсном режиме (12 импульсов длительностью по 1 минуте при плотности тока  $40 \text{ мА/см}^2$ ) происходит увеличение размера пор до 1 мкм с перекрытием границ, а характеристический размер кристаллитов стенок пор варьируется в пределах 0,2–0,3 мкм.

В работе [3] исследовалась структура пор по всей глубине пористого слоя. Приповерхностная часть слоя, имевшая толщину около 20 нм, имела структуру каналов, направленных под небольшими углами к поверхности пленки. На глубине от 0 до 1 мкм поры формировали густую разориентированную сеть каналов. Между подложкой и пористым слоем существовала четкая граница, что позволило довольно точно определить толщину пористого слоя.

Степень легирования также оказывает влияние на морфологию и количественные характеристики пористых слоев карбида кремния [3]. Проводилось исследование пластин 4H-SiC n-типа проводимости, легированных азотом. Электрохимическое травление образцов осуществлялось в растворе  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$  в течение 2–60 минут, плотность тока менялась в пределах  $10\text{--}80 \text{ мА/см}^2$ . Перед исследованием полученных образцов проводилась ультразвуковая очистка в растворе метанола в течение 10–20 минут. Высоколегированные образцы были анодированы при токе 10 мА и напряжении 7 В. Для среднелегированных и слаболегированных образцов действующее значение напряжения при неизменной величине тока устанавливалось в пределах 48 и 125 В соответственно. Кратковременный период времени, в течение которого ток достигал действующего значения 10 мА, длился 10 секунд для каждого эксперимента, что свидетельствовало об отсутствии зависимости тока от времени. Вскрытие пор в высоколегированном образце показало наличие зернообразного рельефа в образце. Размер зерен, определенный с помощью программного обеспечения атомно-силового микроскопа Nanoscope III, составил 60 нм, поры имели очень маленький диаметр. Образцы слаболегированного

6H-SiC анодировались в течение 5 минут. Анализ изображений показал, что с глубиной диаметр пор возрастает и может достигь размеров нескольких микрометров. Плотность пор намного ниже, чем у высоколегированных образцов.

Зависимость размера диаметра пор от степени легирования подложки представлена на рис. 2 [4].

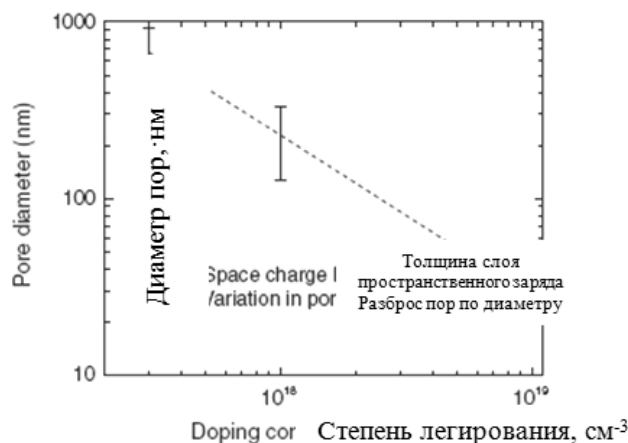


Рис. 2. Зависимость диаметра пор в SiC от степени легирования

О влиянии степени дефектности подложек на размеры пор, пористость и толщину пористого слоя указывалось в [6]. В подложках 6H-SiC фирмы CREE, с плотностью дислокаций около 10<sup>4</sup> см<sup>-2</sup>, был получен диаметр пор 20 нм, а в более дефектных подложках, с плотностью дислокаций около 10<sup>6</sup> см<sup>-2</sup>, диаметр пор составлял около 120 нм.

В данной работе использовались стандартные пластины n-6H-SiC, легированные азотом в пределах концентрации 1·10<sup>19</sup> см<sup>-3</sup>. Формирование пористого слоя осуществлялось в результате анодного травления в спиртовом растворе плавиковой кислоты HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1 при изменении плотности тока анодирования от 10 до 40 мА/см<sup>2</sup> и фиксированном времени. Для проведения анодного травления пластин карбида кремния была использована электрохимическая ячейка, вид которой представлен на рис. 3, где 1 – фторопластовая ячейка, 2 – уплотнительные кольца, 3 – платиновый электрод, 4 – пластина SiC, 5 – источник питания (U = 0–100 В, I = 0,15 А), 6 – амперметр, 7 – вольтметр.

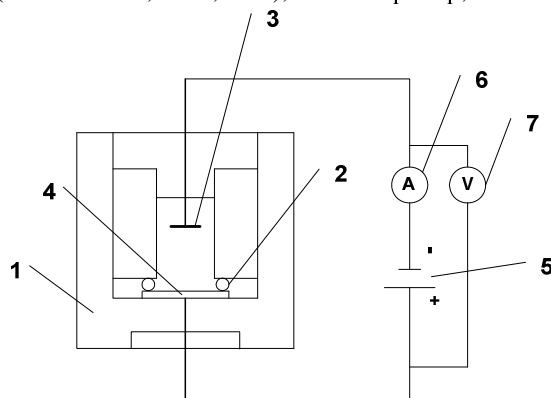


Рис. 3. Электрохимическая ячейка

Структура пористых слоев карбида кремния исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа Nova NanoLab 600 и атомно-силового микроскопа Solver P47 Pro.

В результате анализа SEM-изображения слоев, полученных при  $j = 10 \text{ мА/см}^2$ , было обнаружено, что форма и структура расположения пор в образце не имеют строгой ориентации: часть пор расположена перпендикулярно поверхности пластины, другая часть пор под небольшим углом.

На рис. 4 хорошо видна структура «елочки», форма пор близка к треугольной, что совпадает с результатами, описанными в работах [7, 8]. Характерный объем диаметра пор незначительно отличался от образцов, полученных при плотности тока 20 и 40 мА/см<sup>2</sup>. При использовании невысоких значений плотности тока ( $j = 10 \text{ мА/см}^2$ ) процесс анодирования являлся хорошо контролируемым из-за возможности изменения времени травления материала в широком диапазоне. Кроме того, при использовании данного режима не происходило отслаивание пористой структуры материала.

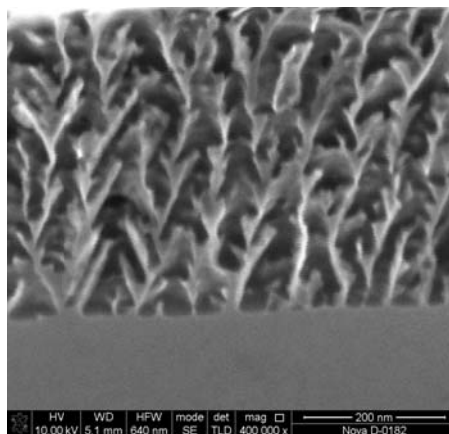


Рис. 4. SEM-изображение скола пластины SiC с пористым слоем ( $j = 20 \text{ мА/см}^2$ )

Для пластины, анодированной при наибольшем значении плотности тока  $j = 40 \text{ мА/см}^2$ , все поры имеют четкую ориентацию по глубине травления, по расположению каналов травления можно определить пути протекания анодного тока.

При исследовании образцов, полученных при плотности тока  $j = 20$  и  $40 \text{ мА/см}^2$ , обнаружено отслаивание пористого слоя. Отслоившиеся пористые слои обоих образцов имеют сходную структуру. Для образца, представленного на рис. 5, характерна более развитая пористая поверхность с порами большего диаметра. Травление материала кристалла происходит послойно. При этом увеличение размера пор происходит не вглубь кристалла, а в стороны. Таким образом, можно предположить, что в результате анодирования границы соседних пор растравливаются, образуются поры большего диаметра, в результате чего происходит отслаивание пористого слоя [7].

При исследовании образца, полученного при  $j = 40 \text{ мА/см}^2$ , обнаружено существование двух пористых слоев, между которыми находится монокристаллический слой SiC, соответствующий исходному материалу.

Толщина отслоившегося приповерхностного пористого слоя составляет около 260 нм, второй пористый слой имеет толщину около 875 нм. При этом структура пор во втором слое наиболее близка к образцу, полученному при плотности

тока  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ . Размеры пор в образцах, полученных при меньших плотностях тока находятся в диапазоне 30–100 нм, а в образце, полученном при плотности тока  $40 \text{ mA/cm}^2$ , – около 30–150 нм.

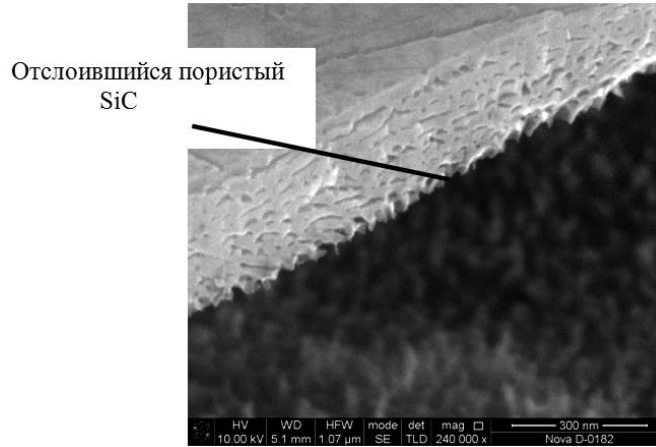


Рис. 5. SEM-изображение структуры отслоившегося пористого слоя SiC, ( $j = 40 \text{ mA/cm}^2$ )

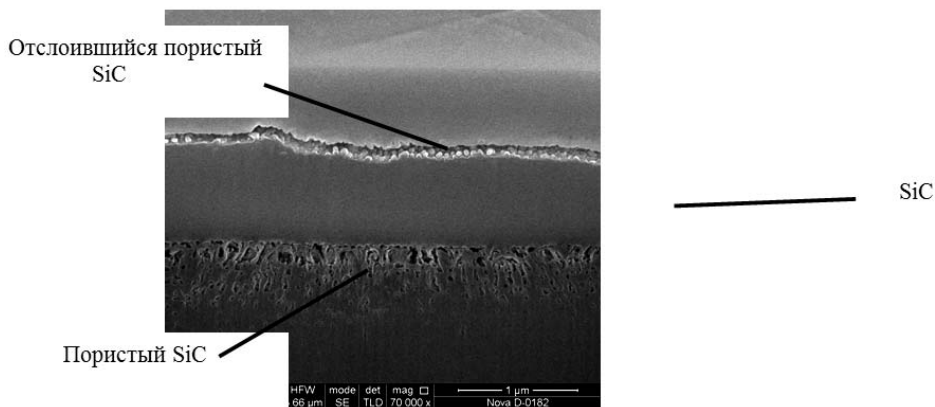


Рис. 6. SEM-изображение скола пластины SiC ( $j = 40 \text{ mA/cm}^2$ )

Обобщая результаты исследований, нужно отметить, что наиболее привлекательным является использование сильнолегированного материала (более  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), поскольку лучшее соотношение объема пор к их количеству наблюдается в образцах с высокой степенью концентрации примеси. Установлено, что отслаивание пористого слоя в образцах наблюдается в режиме анодирования с плотностью тока 20 и  $40 \text{ mA/cm}^2$ , причиной которого является боковое растравливание. Поэтому для формирования пористых слоев карбида кремния для газочувствительных сенсоров высокотемпературных устройств наноэлектроники целесообразно проводить анодирование SiC при плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$ .

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Fenstra Randall M., Wood Colin E.C. Porous silicon carbide and gallium nitride: epitaxy, catalysis and biotechnology applications. – John Wiley & Sons Ltd. England, 2008. – P. 324.

2. *Feng Z.C., Zhao J.H.* Silicon carbide: materials, processing and devices. – Taylor & Francis, New York, 2004. – P. 402.
3. *Soloviev S., Das T., Sudarshan T.* Structural and electrical characterization porous silicon carbide formed in n-6H-SiC substrates // *Electrochemistry Solid State of Letters*. – 2003. – № 6. – P. 22-24.
4. *Soloviev S., Sudarshan T.* Processing porous SiC: diffusion, oxidation, contact formation // *JWBK*. – 2007. – № 104. – P. 31-54.
5. *Saddow S., Mynbaeva M., Smith M. C. D., Smirnov A. N., Dimitriev V.* Growth of SiC Epitaxial Layers on Porous Surfaces of Varying Porosity // *Applied Surface Science*. – 2001. – № 184. – P. 72-78.
6. *Savkina N.S., Sorokin L.M., Hutchinson J.L. et al.* Role of the defects under porous silicon carbide formation // *Applied Surface Science*. – 2001. – № 184. – P. 252-256.
7. *Шуман В.Б., Ратников В.В., Савкина Н.С.* Влияние высокотемпературного отжига на структуру пористого карбида кремния // *Физика и техника полупроводников*. – 2001. – Т. 35. – Вып. 2. – С. 159-163.
8. *Шуман В.Б., Савкина Н.С.* Неразрушающий контроль характеристик пористого карбида кремния // *Письма в Журнал технической физики*. – 2002. – Т. 28. – Вып. 21. – С. 48-50.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.М. Кармоков.

**Светличный Александр Михайлович**

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: svetlich@tsure.ru.

347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; доцент; профессор.

**Спирidonov Олег Борисович**

E-mail: o.spiridonoff@gmail.com.

Тел. 88634312018.

Кафедра безопасности информационных технологий; доцент.

**Линец Людмила Геннадьевна**

E-mail: linetslg@gmail.com.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Коломийцев Алексей Сергеевич**

E-mail: alexey.kolomiytsev@gmail.com.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Смирнов Владимир Александрович**

E-mail: sva@fep.tti.sfedu.ru.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; доцент.

**Волков Евгений Юрьевич**

E-mail: eyvolkov@gmail.com.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Svetlichnyi Alexandr Mikhailovich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: svetlich@tsure.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Professor.

**Spiridonov Oleg Borisovich**

E-mail: o.spiridonoff@gmail.com.

Phone: +78634312018.

The Department of Security in Data Processing Technologies; Associate Professor.

**Linets Lyudmila Gennad'evna**

E-mail: linetslg@gmail.com.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Kolomiytsev Alexey Sergeevich**

E-mail: alexey.kolomiytsev@gmail.com.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Smirnov Vladimir Alexandrovich**

E-mail: sva@fep.tti.sfedu.ru.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

**Volkov Evgeniy Yurievich**

E-mail: eyvolkov@gmail.com.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

УДК 537.533.2

**А.Н. Дмитриев, П.Г. Музыков, Тангали Сударшан, Д.И. Чередниченко**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АВТОЭМИССИИ  
ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА  
КРЕМНИЯ**

*Токи автоэлектронной эмиссии с графитизированной поверхности карбида кремния, полученной высокотемпературной диссоциацией материала в вакууме, на пять порядков превышают токи с поверхности металлов. Эффективность работы графитизированной поверхности карбид кремниевого автокатода исследована на основе триодной структуры электронного микростройства. Применение метода конформных преобразований позволило рассчитать распределение электрического поля и токи автоэмиссии без использования форм-фактора.*

*Карбид кремния; автоэмиссия; конформное отображение.*

**A.N. Dmitriev, P.G. Muzy'kov, Tangali Sudarshan, D.I. Cherednichenko**

**FIELD EMISSION FROM THE GRAPHITIZED SURFACE OF SILICON  
CARBIDE**

*Field emission currents from the graphitized surface of silicon carbide obtained by dissociation of the material in high vacuum are five orders of magnitude higher than the currents from the surface of metals. The effectiveness of the graphitized surface of silicon carbide cathode has been investigated on the basis of an electronic micro device triode structure. Application of the conformal mapping method allowed calculating the density distribution of the field emission current without the use of the shape factor.*

*Silicon carbide; field emission; conformal mapping.*