

Комбинационное рассеяние света в мозаичных пленках карбида кремния

© И.Г. Аксянов, М.Е. Компан, И.В. Кулькова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2009 г.)

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света в мозаичных пленках карбида кремния, выращенных методом твердотельной эпитаксии на кремниевых подложках. Определены основные политипы, составляющие материал пленки. Экспериментально обнаружено, что свойства пленки карбида кремния меняются после нанесения поверх нее пленки нитрида алюминия, что интерпретируется как проявление хороших демпфирующих свойств пленки SiC при выращивании на ней слоев других полупроводников.

1. Введение

Карбид кремния — широкозонный полупроводниковый материал, обладающий рядом ценных свойств. В частности, приборы на основе карбида кремния способны работать при более высоких температурах и мощностях, чем приборы на основе кремния [1]. В последнее время сформировалось еще одно направление использования этого материала. Тонкие пленки карбида кремния (SiC) начинают применять в качестве промежуточных слоев при выращивании пленок гексагональных полупроводников A_3B_5 на кремниевых подложках. В этом случае напряжения, вызванные рассогласованием решеток пленки A_3B_5 и подложки, концентрируются в переходном слое. По сравнению с нитридом алюминия (AlN), также используемым для этих целей, карбид кремния обладает дополнительными преимуществами. В зависимости от условий роста этот материал может образовывать сложную неоднородную структуру, состоящую из областей различных политипов, и за счет этого подстраиваться под локальные конфигурации атомов, уменьшая искажения в выращиваемых пленках.

Ранее в работах по электронографии [2] и люминесценции [3] было показано, что в пленках исследуемого типа сосуществуют области различных политипов. Настоящая работа посвящена исследованию состава тонких мозаичных пленок карбида кремния методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Также в работе обсуждается возможное влияние мозаичности пленок на спектры комбинационного рассеяния.

Рассеяние света на колебаниях решетки в монокристаллах различных политипов карбида кремния исследовалось ранее достаточно подробно в работах различных авторов, например [4,5]. Величины, приводимые в этих работах, служат основой для анализа полученных нами спектров КРС.

Как известно, различные кристаллические модификации карбида кремния очень близки по значениям многих параметров. Они образуются из одинаковых слоев кремния и углерода, составленных в несколько различающемся порядке. По этой причине дисперсионные

фононные кривые для SiC различных кристаллических модификаций различаются весьма мало, что затрудняет выделение линий отдельных политипов.

Однако комбинационное рассеяние света в карбиде кремния имеет интересную особенность. Вследствие наличия кратных периодов в кристаллической решетке (например, период в 6 слоев для $6H$ политипа, период в 15 слоев для $15R$ политипа и т.д.) у материалов с длинными периодами в кристаллической решетке зоны в k -пространстве укорочены. Их принято представлять как дробные доли „большой“ фононной зоны в k -пространстве (folded zone) [4]. В результате границы минизон в k -пространстве накладываются на область $k = 0$. В этих точках дисперсионной кривой рассеяние света становится разрешенным правилами отбора.

В частности, это позволяет регистрировать линии акустических колебаний в геометрии рассеяния назад. Поскольку для каждого из политипов деление „большой“ зоны осуществляется на относительно малое целое число минизон, в каждом случае свое, границы минизон оказываются в разных, хорошо различаемых точках спектра, несмотря на то что исходный закон дисперсии для большей зоны для разных политипов различается незначительно.

В нашем случае изучение спектров КРС тонких мозаичных пленок в области акустических колебаний позволил выявить присутствие дополнительных малых включений политипов, не проявившихся в области частот оптических колебаний.

2. Техника эксперимента и образцы

Образцы для исследования представляли собой пленки карбида кремния, выращенные на подложках из монокристаллического кремния ориентации $\{111\}$ методом твердотельной эпитаксии [6,7]. Толщина пленок составляла порядка 200 nm. Люминесценция пленок исследовалась нами ранее в работе [3].

Рассеяние света исследовалось с помощью рамановского спектрометра MRS 320. Источником света яв-

ляется гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 632.8 nm. Исследования проводились при комнатной температуре. Спектры КРС исследованных образцов, выращенных по указанной технологии, хорошо воспроизводились от образца к образцу. Это позволяет уверенно характеризовать приводимые спектры как типичные.

Для надежной интерпретации результатов, чтобы обеспечить возможность сравнения, спектры комбинационного рассеяния регистрировались и от монокристаллов SiC различных кристаллических модификаций.

3. Результаты экспериментов

Полученные спектры комбинационного рассеяния света тонких мозаичных пленок SiC на кремниевой подложке (SiC/Si) в целом соответствовали тому, что можно

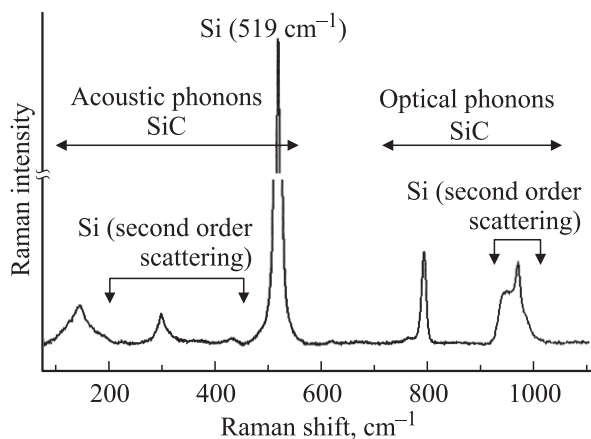


Рис. 1. Общий вид спектров КРС пленок SiC/Si. Стрелками указаны области в спектре, соответствующие полосам кремниевой подложки и политипам SiC. Интерпретация полос кремния приведена согласно данным работы [8].

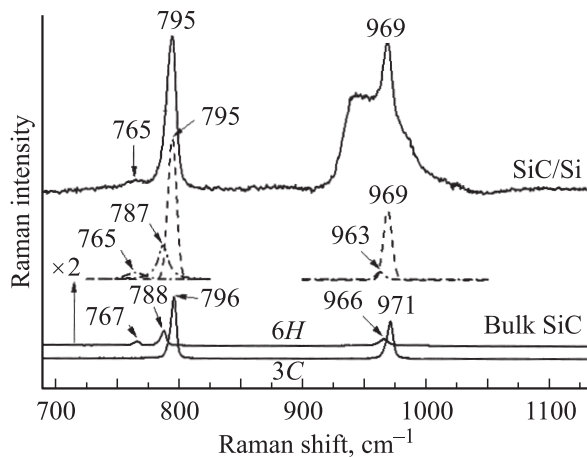


Рис. 2. Спектр КРС пленки SiC/Si в области оптических колебаний. Для сравнения приведены линии монокристаллов 3C-SiC и 6H-SiC в том же диапазоне частот. Расчетные линии, описывающие спектр, показаны штриховыми и штрихпунктирными линиями в центре.

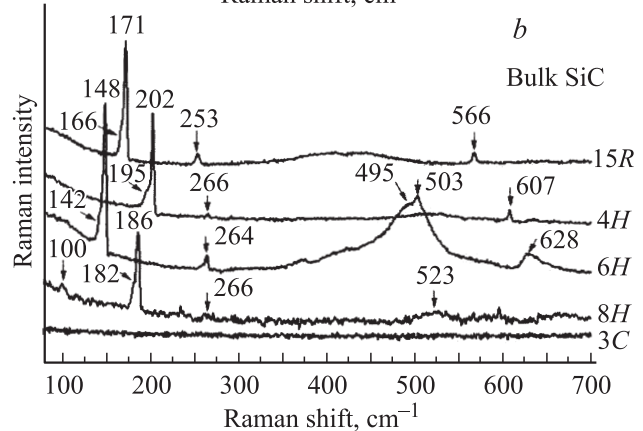
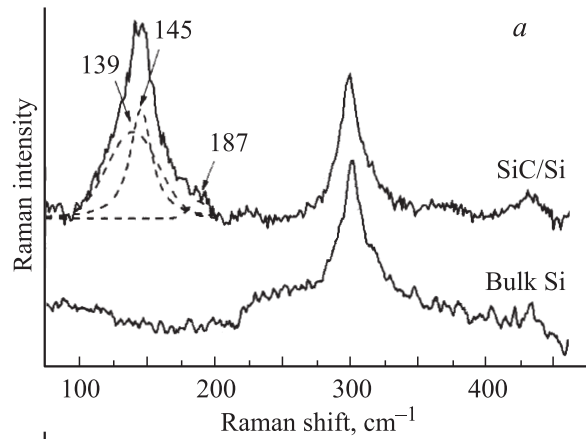


Рис. 3. Акустическая область спектра КРС. *a* — для пленки SiC/Si и кремниевой подложки (внизу); *b* — для монокристаллов различных политипов SiC. Штриховыми линиями показаны расчетные контуры полос, составляющих спектр.

было ожидать. Спектры содержали и линии, принадлежащие кремниевой подложке, и линии в области, характерной для политипов SiC. Типичный вид спектра КРС в исследуемых образцах показан на рис. 1.

Область спектра, включающая полосы оптических колебаний, показана с большим разрешением на рис. 2. Верхняя кривая — спектр исследуемой пленки, нижний ряд кривых — фрагменты экспериментально полученных спектров монокристаллов 3C-SiC и 6H-SiC в том же диапазоне частот. В среднем ряду приведены расчетные кривые, описывающие экспериментальный спектр суммой спектров двух политипов 3C-SiC и 6H-SiC. Относительные масштабы приводимых спектров монокристаллов выбраны так, чтобы максимально соответствовать соотношению интенсивностей линий этих политипов в спектрах исследуемых пленок. Широкая полоса в спектрах пленок в области 940–1000 cm^{-1} представляет собой хорошо известную полосу комбинационного рассеяния второго порядка в кремнии, что в нашем случае соответствует рассеянию света в подложке.

Низкочастотная область колебаний 50–450 cm^{-1} (рис. 3) также содержит полосы карбида кремния и кремниевой подложки. На рис. 3, *b* приведены экспери-

Положения линий в спектрах комбинационного рассеяния карбида кремния различных политипов (в cm^{-1}), приводимые в работах различных авторов (ссылки в заголовках столбцов относятся к тем данным столбца, около которых ссылка на источник не указывается)

Колебательная мода	Политип SiC			
	3C [9]	4H [2,3]	6H [2,3]	15R [2,3]
TA		196, 204, 266	145, 149, 236 241, 262, (266 [9])	167, 172, 254, 256
LA		610	504, 508, (514 [9])	331, 337, 569, 577
TO	796	776, 796 [9]	766, 769, 777 788, 797 [9]	769, 785, 797 [9]
LO	972	838, 964 [9]	889, 965 [9]	860, 932, 938, 956

ментально полученные спектры КРС для монокристаллов основных политипов. На рис. 3, *a* внизу приведен спектр кремниевой подложки. Наличие пика с центром около 300 cm^{-1} , принадлежащего КРС второго порядка [8], делает невозможным анализ линий в спектрах пленок SiC выше 250 cm^{-1} . Поэтому спектры КРС мозаичных пленок SiC в области акустических колебаний могут изучаться только в области $50\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$. Здесь наблюдается всего одна полоса достаточно сложной формы с максимумом около 145 cm^{-1} . Анализ этой полосы проведен далее.

Наконец, с учетом назначения материалов данного типа были получены спектры аналогичных образцов, но уже после того, как на них сверху была выращена пленка AlN, так же как демпфирующий слой для последующего выращивания GaN. Спектр такого образца совместно со спектром, измеряемым до наращивания слоя AlN, приведен на рис. 4. Нанесенная пленка нитрида алюминия достаточно тонкая, порядка 100 nm , поэтому собственный сигнал КРС от этого слоя пленки весьма слабый; на спектре различим всего лишь широкий максимум с малой амплитудой около 651 cm^{-1} . В кон-

тексте настоящей работы интересно отметить различия спектров пленок SiC до и после нанесения пленки AlN в области крыльев линий оптических фононов SiC. Этот факт обсуждается далее.

4. Обсуждение результатов

Тонкие мозаичные пленки SiC, исследуемые в настоящей работе, являются сложными неоднородными объектами, однако наличие работ других авторов по КРС в монокристаллах карбида кремния, в которых проведена интерпретация линий, облегчает анализ спектров пленок. Данные, использовавшиеся нами для сравнения, приведены в таблице.

В области оптических колебаний $750\text{--}1050 \text{ cm}^{-1}$ спектр исследованных пленок содержит две группы перекрывающихся линий (рис. 2). Группа линий в области $750\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$ хорошо описывается суммой спектров TO-мод для 3C- и 6H-политипов SiC. Все линии рассеяния в этих группах разрешены в использовавшейся геометрии экспериментов. Отношение площадей под кривыми в спектрах пленок позволяет оценить относительные объемы политипов. Согласно нашим оценкам, объемы 3C- и 6H-политипов соотносятся как 10/1, и именно эти политипы составляют основной материал пленок.

В области $920\text{--}1020 \text{ cm}^{-1}$ спектр содержит группу полос характерной формы, включающую трапециевидную полосу рассеяния второго порядка в кремнии [8], на которую наложилась асимметричная линия с максимумом в 969 cm^{-1} . Форма этой линии позволяет предположить, что она является суперпозицией двух линий гауссовой формы, соответствующих LO-колебаниям в политипах 3C и 6H с тем же отношением интенсивностей, что и для линий TO-диапазона. Кроме того, заметно некоторое различие в положениях линий пленок и монокристаллов в области оптических колебаний на $1\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$.

Заметим, что низкоэнергетическая компонента 765 cm^{-1} в принципе может иметь другую интерпретацию. В работе [10] показано, что подобный спутник может сопровождать линию кубического политипа в материале со структурными дефектами. Однако при

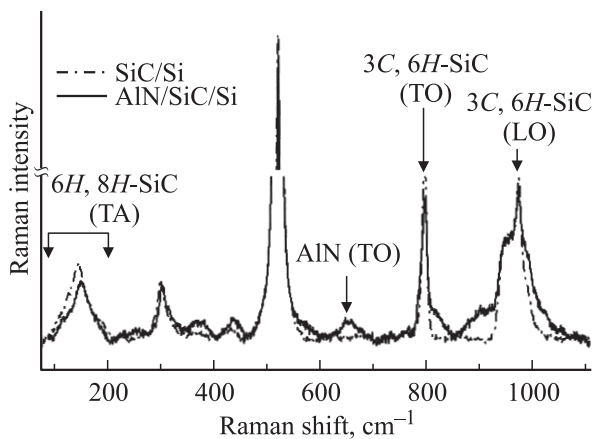


Рис. 4. Спектр КРС пленки SiC/Si до (штрихпунктирная линия) и после (сплошная линия) нанесения слоя AlN. Показано положение наиболее интенсивной линии рассеяния (TO) в образцах AlN.

таком предположении невозможно было бы объяснить присутствием политипа $6H$ асимметрию линии 969 см^{-1} ; также возникли бы дополнительные трудности при интерпретации линий в низкочастотной области. Поэтому мы считаем, что полоса 765 см^{-1} принадлежит областям $6H$ -политипа.

В области акустических колебаний в спектре исследуемых пленок преобладает линия 145 см^{-1} , на высокоэнергетическом крыле которой наблюдается слабая компонента 187 см^{-1} (рис. 3). Сравнение с приведенным на этом же рисунке спектром рассеяния второго порядка в кремниевой подложке ясно показывает, что и линия 145 см^{-1} , и слабая компонента 187 см^{-1} принадлежит не кремнию, а пленке SiC.

Линия 145 см^{-1} существенно шире линий акустических колебаний в спектрах монокристаллов (рис. 3, *b*). Полуширина (FWHM) линии 145 см^{-1} — около 35 см^{-1} , в то время как ширины линий в спектрах монокристаллов порядка 5 см^{-1} . В случае рассеяния на оптических модах (рис. 2) уширение линий в спектрах пленок также наблюдалось, однако ширины линий пленок отличались от ширин линий монокристаллов гораздо меньше.

Форма линии 145 см^{-1} достаточно сложная. Проведенный анализ показал, что линия 145 см^{-1} хорошо описывается суперпозицией трех компонент. Присутствуют компонента гауссовой формы с максимумом 139 см^{-1} с полушириной около 40 см^{-1} и компонента с максимумом 145 см^{-1} с полушириной 20 см^{-1} , хорошо описываемая лоренцовым контуром; кроме того, присутствует также слабая компонента 187 см^{-1} , которая различима в спектре непосредственно, без математической обработки. Более сложные варианты разложения линии 145 см^{-1} не рассматривались, поскольку указанное выше деление на три составляющие оказалось достаточным.

Для интерпретации линии 145 см^{-1} прежде всего следует отметить, что политип $3C$, который, как уже обсуждалось выше, составляет основной объем материала пленки, не имеет линий в спектре в этой области (в геометрии рассеяния назад). Это известно из литературы и подтверждается нашими экспериментами по рассеянию в монокристаллах (рис. 3). Поэтому линия 145 см^{-1} может принадлежать только политипу $6H$, линии которого наблюдались также в спектрах КРС и в области оптических колебаний. Слабая компонента 187 см^{-1} по положению соответствует линии достаточно редкого политипа $8H$; из-за ее малой интенсивности анализ формы этой компоненты не имеет смысла.

Форма линии 145 см^{-1} несет информацию о структуре исследуемой пленки. Не совсем обычным является присутствие компоненты лоренцовой формы. Как правило, линии в спектрах твердых тел имеют гауссовую форму, что вызвано их неоднородным уширением (в том числе гауссову форму имеют линии оптических колебаний в спектрах КРС исследуемых пленок). Лоренцева

форма линии возникает в случае, когда ширина определяется собственным временем жизни состояния; например, такую форму имеют линии в спектрах разреженных газов. В твердотельном образце, тем более в заведомо неоднородной пленке, появление линии такой формы требует объяснения.

Мы предполагаем, что линия лоренцовой формы может возникать вследствие наличия в пленке зон, состоящих из мелких неоднородностей, областей, размеры которых меньше длины волны фонона. В этом случае колебание не принадлежит ни одной конкретной малой области. В таких зонах по мере распространения фонона может происходить постепенная его трансформация вследствие накопления сдвига фазы колебания от актов слабого рассеяния. Результатом такого многократного малого рассеяния может быть, например, разворот фонона на угол порядка 90° , что приводит к полной потере начального квазимпульса. Оценка времени жизни акустических фононов в исследуемых нами пленках на основании ширины лоренцовой линии дает величину 10^{-8} с .

Уже упомянутая компонента линии 145 см^{-1} гауссовой формы соответствует в нашем случае просто КРС в сформированных областях (доменах) политипа $6H$, но различающихся между собой, например испытывающих различную деформацию или, возможно, несколько разориентированных относительно плоскости пленки.

Представляет интерес и спектр КРС пленки SiC, полученный после того, как поверх слоя SiC нанесли 100 nm слой нитрида алюминия (AlN). Спектр пленки SiC до и после зарастивания ее слоем AlN приведен на рис. 4. Обращает на себя внимание различие форм линии КРС в этих двух спектрах, наиболее очевидно проявляющееся в области крыльев линий. Мы интерпретируем это как изменение свойств пленки SiC, произошедшее вследствие нанесения следующего слоя. Как известно, период решетки SiC в направлении перпендикулярном оси роста составляет 0.308 nm , а период решетки AlN в той же плоскости — 0.311 nm . При выращивании одной пленки на другой должны возникнуть деформации, вызванные рассогласованием решеток. Насколько можно судить на основании полученных нами спектров, именно пленка карбида, по-видимому, принимает на себя деформации рассогласования.

5. Заключение

Таким образом, в работе исследовано комбинационное рассеяние света в тонких мозаичных пленках карбида кремния, выращенных методом твердотельной эпитаксии на кремниевых подложках. В результате удалось показать, что пленка на 90% состоит из $3C$ -политипа; около 10% материала составляют области $6H$. Наличие областей гексагонального политипа следует и из результатов наших люминесцентных исследований [3]; сосу-

ществование гексагональных и кубических политипов в таких пленках также подтверждено в работе [2].

Анализ спектров в области акустических колебаний позволил обнаружить третий по относительному объему компонент — $8H$ -политип, составляющий малую долю материала пленки.

Исследование формы линии 145 см^{-1} показало, что в образце, во-первых, существуют хорошо сформированные области (домены) $6H$ -политипа, рассеяние в которых дает полосы гауссовой формы. Во-вторых, существуют области, состоящие преимущественно из мелких островков того же политипа. В таких областях распространение фононов приводит к уменьшению их времени жизни, что проявляется в появлении компоненты с лоренцовой формой линии.

Среди других результатов работы необходимо отметить впервые экспериментально найденные свидетельства пост-ростового изменения состояния пленки SiC вследствие нанесения пленки AlN. Это последнее наблюдение подтверждает высказанную идею о перспективности применения пленок SiC в качестве демпфирующих слоев при выращивании гексагональных пленок полупроводников A_3B_5 на кремниевых подложках.

Авторы пользуются случаем поблагодарить С.А. Кукушкина за предоставление образцов для экспериментов.

Список литературы

- [1] Silicon carbide: recent major advances / Eds W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2004). 899 p.
- [2] Л.М. Сорокин, Н.В. Веселов, М.В. Щеглов, А.Е. Калмыков, А.А. Ситникова, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. Письма в ЖТФ **34**, 22, 88 (2008).
- [3] М.Е. Компан, И.Г. Аксянов, И.В. Кулькова, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. ФТТ **51**, 2326 (2009).
- [4] D.W. Feldman, J.H. Parker, Jr., W.H. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev. **170**, 698 (1968).
- [5] D.W. Feldman, J.H. Parker, Jr., W.J. Choyke, L. Patrick. Phys. Rev. **173**, 787 (1968).
- [6] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. Патент РФ № 2008102398. Приоритет 22.01.2008.
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **50**, 1188 (2008).
- [8] P.A. Temple, C.E. Hathaway. Phys. Rev. B **7**, 9, 3685 (1973).
- [9] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, P. Miele. Adv. Funct. Mater. **17**, 939 (2007).
- [10] L.A. Falkovsky, J.M. Bluet, J. Camassel. Phys. Rev. B **57**, 18, 11 283 (1998).