

Исследование фотомодулированного отражения монокристаллов 6H-SiC

© А.Н. Грузинцев[¶]

Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

(Получена 9 июня 2012 г. Принята к печати 21 июня 2012 г.)

Исследовано влияние ультрафиолетового облучения поверхности монокристаллов карбида кремния (6H-SiC) на их оптическое отражение в видимой и фиолетовой областях спектра. Показано, что сигнал фотоотражения максимален при падении света под углом Брюстера с поляризацией, параллельной плоскости падения. Установлено относительное изменение показателя преломления (10^{-3}) поверхностных слоев кристалла при облучении азотным лазером, обусловленное генерацией неравновесных свободных носителей в зоне проводимости материала.

1. Введение

Карбид кремния 6H-SiC — широкозонный ($E_g=2.9$ эВ) полупроводниковый материал с непрямой запрещенной зоной, перспективный для создания элементов силовой электроники и фотоприемников в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Именно широкозонные полупроводники SiC и GaN (и в перспективе — алмаз) с их прекрасной теплопроводностью, большими пробойными напряжениями и стойкостью к химическому воздействию можно считать материалами будущего в микроэлектронике. В области оптоэлектроники отмечается все возрастающий интерес к устройствам плотной оптической записи и полноцветным источникам освещения, который также требует развития технологии материалов, работающих в коротковолновом спектральном диапазоне. Несмотря на непрямую запрещенную зону и небольшую вероятность оптических переходов в карбиде кремния, на этом материале были получены первые в мире светодиоды видимого свечения. За более чем столетнюю историю изучения данного соединения довольно широко описаны химические свойства, условия оптимального роста, легирования, окисления, травления, нанесения омических контактов и создания приборных структур на основе SiC [1–3]. Работа всех электронных приборов определяется электронными состояниями и зонной диаграммой соответствующих структур. Для исследования энергетических состояний электронов в полупроводниковых структурах широко применяются методы оптической спектроскопии — спектральная эллипсометрия, люминесценция и модуляционная спектроскопия.

Принцип, использованный модуляционной спектроскопией, является общим принципом экспериментальной физики. Вместо того чтобы прямо измерять оптический спектр исследуемого полупроводника, измеряют изменения в спектре, вызванные малым, периодически меняющимся возмущением. Применение для регистрации изменений в оптических свойствах системы синхронного детектирования значительно усиливает наблю-

даемую тонкую структуру в спектре по сравнению с обычными оптическими спектрами, поскольку гладкий бесструктурный фон оказывается исключенным. Возмущением могут служить небольшие и периодические по амплитуде изменения температуры полупроводника (термомодуляция), внешнего электрического поля (электромодуляция) или интенсивности (фотомодуляция) и длины волны (λ -модуляция) светового облучения [4]. При этом можно измерять различного рода спектральные характеристики материала: поглощение, отражение, люминесценция и т.д. В данной работе нас будут интересовать изменения спектров оптического отражения монокристаллов карбида кремния под действием интенсивного облучения импульсным азотным лазером с длиной волны 337.1 нм, т.е. фотоотражение (ФО) образцов в широкой области видимого спектра от инфракрасных до ультрафиолетовых длин волн. Дело в том, что в этом случае при измерении оптического зеркального отражения света от поверхности кристалла определяется прежде всего спектральная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости, ϵ_1 (или показателя преломления n), материала [5]. Именно ее модуляция под действием ультрафиолетового лазера будет исследоваться в методике ФО на кристаллах SiC.

В настоящий момент в литературе существуют две противоположные точки зрения на физический механизм изменения ϵ_1 в полупроводниках при облучении светом с энергией фотона больше ширины запрещенной зоны. Большинство авторов считают, что в процессе облучения светом образуются свободные электроны, нейтрализующие внутренние электрические поля, неизбежно имеющиеся возле поверхности за счет разности работ выхода электронов материала и окружающей его среды [6]. В этом случае теоретическая форма линий фотоотражения в краевой области спектра должна совпадать с формой линий электроотражения (ЭО) и определяться эффектом Франца–Келдыша. Оценка поверхностного поля для работы выхода в 1 эВ и плотности свободных носителей 10^{15} см⁻³ дает в работе [6] величину порядка 10^4 В/см. Тогда амплитуда сигнала ЭО должна быть максимальной для энергии фотонов

[¶] E-mail: gran@iptm.ru

чуть меньше ширины запрещенной зоны и равняться $dR/R = 10^{-4}$. Такого порядка должен быть сигнал ФО в рамках указанной модели и не зависеть от интенсивности ультрафиолетового возбуждения, а лишь от работы выхода. Последнюю можно менять, погружая полупроводник в жидкий электролит, что должно изменять сигнал фотоотражения. Однако есть работы [7], в которых форма линий ФО в краевой области спектра объясняется заполнением зоны проводимости возбужденными носителями. Модуляция отражения в этом случае возникает из-за модуляции плотности свободных состояний для возможных переходов из валентной зоны и имеет место оптический эффект Бурштейна–Мосса. Но тогда сигнал ФО должен зависеть от интенсивности ультрафиолетового возбуждения и иметь максимум для фотонов с энергией больше ширины запрещенной зоны. В результате теоретические расчеты позволяют получить амплитуды сигнала ФО в краевой области $dR/R = 10^{-3}$ — на порядок выше, чем для ЭО. Мы также исследовали ранее [4] спектры электроотражения различных широкозонных материалов $A^{IV}B^{VI}$, имеющих прямую запрещенную зону. Было обнаружено множество особенностей в краевой и примесной областях спектра, связанных с подбарьерным туннелированием связанных электронов в изогнутую электрическим полем зону проводимости (эффект Франца–Келдыша).

Однако попытка использования модуляционного метода ЭО для непрямозонных материалов типа карбида кремния приводит к экспериментальным трудностям, связанным с размытостью края поглощения в энергетическом пространстве. Результатом является гораздо меньшая амплитуда сигнала ЭО в SiC, находящаяся на уровне шума. Интересно понять, возможно ли использование другой модуляционной методики ФО для исследования особенностей спектров отражения этого материала. Тем более что, согласно авторам [7], вклад модулированного сигнала в этом случае можно увеличить возрастанием интенсивности ультрафиолетового облучения. При этом не требуется нанесения электрических контактов на исследуемый материал, которое может привести к нарушению его свойств. Использование лазерных импульсов УФ света небольшой длительности (9 нс) для создания неравновесных электронов в зоне проводимости, очевидно, не ведет к термическому разогреву поверхности материала, и это позволяет абстрагироваться от эффектов термомодуляции.

В настоящей работе исследованы спектры оптического пропускания, отражения и фотоотражения монокристаллов 6H-SiC, полученных методом газотранспортных реакций при температуре 2300°C. Изучено влияние интенсивности облучения УФ светом на амплитуду и спектральную форму кривых ФО кристаллов. Для выяснения вклада процессов, проходящих при облучении ультрафиолетом, проведено сопоставление результатов оптического отражения, полученных на кристаллах в примесной и краевой областях спектра. Цель работы — определение влияния свободных носителей, возникаю-

щих при ультрафиолетовом облучении поверхности кристаллов, на электрические и оптические характеристики приповерхностных слоев карбида кремния.

2. Эксперимент

Монокристаллы карбида кремния синтезировали методом спонтанного роста при газотранспортной реакции с высокочастотным разогревом порошкообразного источника при температуре 2300°C в зоне роста. Монокристаллы 6H-SiC разрезали на пластины толщиной 0.5 мм перпендикулярно оси роста, полировали и травили полирующим химическим травителем. В результате получались пластины гексагональной огранки с площадью поверхности около 1 см² и со средней шероховатостью не более 1 нм. Содержание примесей в кристаллах было не более 10¹⁷ см⁻³, а удельное сопротивление порядка 3 МОм·см.

Использовался традиционный метод фотоотражения [8], в котором регистрируется спектральный состав отраженного света, а модуляция его интенсивности осуществляется импульсным лазером с энергией фотона больше ширины запрещенной зоны. В нашем эксперименте для этого был использован импульсный азотный лазер ЛГИ-503 (с длиной волны излучения 337.1 нм, длительностью импульса 9 нс и выходной пиковой мощностью 1.5 кВт), что позволяло получать максимальную плотность оптической мощности на образце 500 кВт/см². Однако ввиду малой длительности импульса и частоты следования импульсов (100 Гц), разогрева или разрушения образцов при этом не происходило. При исследовании спектров фотоотражения регистрировалось зеркальное отражение от поверхности кристалла карбида кремния излучения галогеновой лампы (мощностью 100 Вт), пропущенного через монохроматор МДР-12 и поляризатор. Регистрация модуляции интенсивности отраженного светового пучка в зависимости от длины волны отраженного света осуществлялась подачей сигнала с фотоумножителя на синхронный детектор, настроенный на частоту лазера ЛГИ-503, и далее на компьютер. В стандартном методе фотоотражения обычно используют нормальный угол падения неполяризованного монохроматического света на образец. Однако, как мы увидим далее (разд. 3), угол падения имеет определяющее значение для величины модуляции, чувствительности и точности методики. В нашем случае угол падения и отражения света был равен углу Брюстера 69°, а модулирующий лазерный луч падал по нормали к поверхности. Измерения спектров оптического поглощения и немодулированного отражения проводились при комнатной температуре с использованием излучения лампы накаливания, пропущенного через монохроматор МДР-12 и прерываемого механическим абтюратором. Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 нм, а интенсивность ультрафиолетового лазерного луча изменялась в широком диапазоне от 10 до 500 кВт/см² набором поглощающих стекол. Регистрация

спектров ФО и поглощения осуществлялась фотоумножителем ФЭУ-106, сопряженным с усилителем „Unipan-232В“ и компьютером.

3. Результаты и обсуждение

Для начала мы исследовали оптическое поглощение наших монокристаллов 6H-SiC в широкой спектральной области (рис. 1). Было обнаружено резкое увеличение коэффициента поглощения материала для длин волн менее 420 нм, что соответствует началу межзонного поглощения материала. Плавное увеличение поглощения в области больших длин волн можно связать как с наличием точечных дефектов кристаллической структуры соединения, так и поглощением на свободных носителях в зоне проводимости. В целом поглощение света мало во всем исследуемом видимом диапазоне спектра и отражение света в этом случае будет определяться показателем преломления среды. Тогда для поляризации света в плоскости падения коэффициент отражения для амплитуды электромагнитного поля определяется следующим образом из формул Френеля [9]:

$$r = (n^2 \cos \theta - \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}) / (n^2 \cos \theta + \sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}), \quad (1)$$

где показатель преломления карбида кремния $n = 2.55$ и θ — угол падения света, измеренный по отношению к нормали. Эта формула не учитывает поглощение среды и справедлива для амплитуды светового поля видимого света с длиной волны 632.8 нм, падающего из воздуха на карбид кремния. Чтобы получить коэффициент отражения R для интенсивности видимого света, надо брать квадраты значений (1). Тогда интенсивность отраженного света будет $I(\lambda) = RI_0(\lambda) = r^2 I_0(\lambda)$ зависеть от угла падения и длины волны для сред с дисперсией, т.е. для сред с зависимостью показателя преломления от длины волны. Видно, что для угла Брюстера $\theta_B = 69^\circ$ интенсивность отраженного света

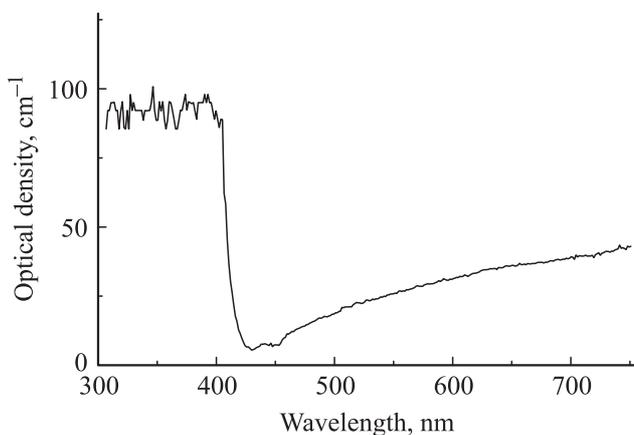


Рис. 1. Спектр оптического поглощения кристаллов 6H-SiC. Температура измерений $T = 300$ К.

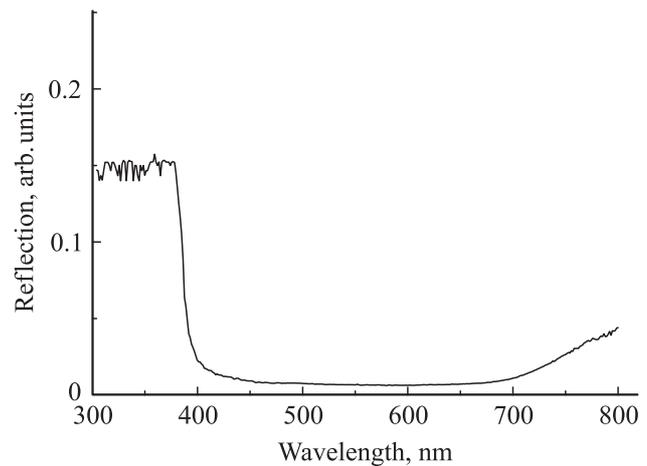


Рис. 2. Спектр оптического отражения кристаллов 6H-SiC, измеренный для параллельной поляризации света, падающего на поверхность образца под углом Брюстера. Температура измерений 300 К.

параллельной поляризации (1) равна нулю. Поскольку при измерении обычного поглощения или отражения спектральные кривые нормируются на интенсивность падающего света $I_0(\lambda)$, то в регистрируемом спектре (рис. 2) получается спектральная зависимость коэффициента отражения для интенсивности света $R(\lambda)$. Теперь представим, что при фиксированном угле падения света происходит небольшое изменение Δn показателя преломления среды (за счет внешнего воздействия или смены длины волны света). Тогда изменение в спектре отражения можно представить в виде ряда Тейлора:

$$\begin{aligned} R &= R_0 + \Delta R \\ &= R_0 + \frac{dR}{dn} \Delta n + \frac{1}{2} (d^2R/dn^2) \Delta n^2 + \dots \\ &= r_0^2 + 2r_0 \frac{dr}{dn} \Delta n + \frac{r_0 d^2r}{d^2n \Delta n^2} + \left(\frac{d^2r}{dn^2} \right) \Delta n^2 + \dots \quad (2) \end{aligned}$$

Если отражение регистрируется под углом Брюстера, то $r_0 = 0$ и в разложении (2) остается лишь последний член. Фактически в спектре отражения кристаллов 6H-SiC, измеренных для параллельной поляризации света, падающего на поверхность образца под углом Брюстера (рис. 2), прописывается квадрат отклонения Δn^2 показателя преломления в зависимости от длины волны. Это отклонение берется от величины $n_0 = 2.55$, характерной для длины волны гелий-неонового лазера 632.8 нм. Видно (рис. 2), что изменения показателя преломления особенно велики для длин волн менее 400 нм и для длин волн более 700 нм. В первом случае это обусловлено межзонными переходами электронов в карбиде кремния, а во втором — скорее всего, поглощением света на свободных электронах, присутствующих в зоне проводимости на наших не слишком высокоомных образцах. Согласно теории (1)–(2), мы должны были наблюдать нулевое отражение для длин

волн света в районе 633 нм, но экспериментальная кривая (рис. 2) дает вполне определенную, хоть и малую величину в этой области спектра. Здесь надо учесть, что в эксперименте падающий свет фокусируется на образец линзой и поэтому часть лучей падает под углами, отличающимися от угла Брюстера.

В любой из модуляционных методик приходится регистрировать малые изменения сигнала отражения ΔR за счет модуляции какого-либо параметра среды на фоне постоянного сигнала R . Для нашего метода фотоотражения модулируется коэффициент отражения импульсами ультрафиолетового азотного лазера, регистрируется сигнал на частоте лазера и результат делится на коэффициент отражения для каждой из длин волн. Таким образом, на спектре фотоотражения представлено отношение $\Delta R/R$, теоретическую величину для которого можно записать согласно формуле (2) в виде

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2}{r_0} \frac{dr}{dn} \Delta n + \frac{1}{r_0} \frac{d^2 r}{d^2 n} \Delta n^2 + \frac{1}{r_0^2} \left(\frac{dr}{dn} \right)^2 \Delta n^2 + \dots \quad (3)$$

Видно, что первый член в правой части пропорционален уже первой степени малого отклонения Δn показателя преломления и обратно пропорционален амплитудному коэффициенту отражения. Теоретически сигнал ФО должен быть очень велик для падения света на образец под углом Брюстера ($r_0 = 0$) по сравнению со стандартным нормальным падением. Именно поэтому все наши измерения отражения проводились в этой геометрии. В этом случае всегда постоянная составляющая сигнала была как можно меньше, а переменная — больше. Тогда отношение сигнал/шум при синхронном детектировании на частоте модуляции возрастает и чувствительность методики также увеличивается. В нашем методе фотоотражения за счет импульсной подсветки азотным лазером будет меняться концентрация свободных носителей полупроводника и, как следствие, происходить изменение его показателя преломления. Посмотрим, каким образом при этом будет изменяться переменная составляющая отраженного света лампы накаливания $\Delta R/R$ в зависимости от его длины волны.

На рис. 3 представлены спектры ФО монокристаллов 6H-SiC, измеренные для параллельной поляризации света, падающего на поверхность образца под углом Брюстера. При этом мощность ультрафиолетового возбуждения азотным лазером была максимальной и составляла 500 кВт/см². В длинноволновой области спектра имеется переменный сигнал с отрицательной амплитудой, возрастающей с увеличением длины волны. Скорее всего, он обусловлен отражением света на свободных неравновесных электронах, генерируемых азотным лазером в зоне проводимости карбида кремния. Гораздо разнообразнее и интенсивнее сигнал фотоотражения в краевой области спектра межзонных переходов карбида кремния. Отметим прежде всего узкую знакопеременную особенность спектра с минимумом при 410 нм и второй более широкий положительный пик с максимумом при 380 нм. Знакопеременный сигнал

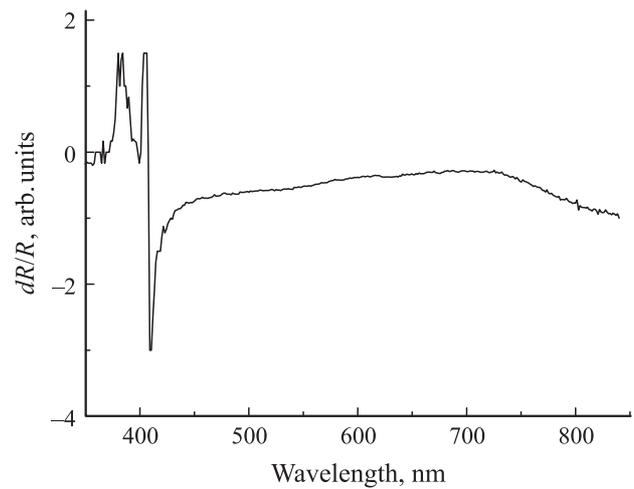


Рис. 3. Спектр фотоотражения кристаллов 6H-SiC при максимальной мощности фотовозбуждения азотным лазером 500 кВт/см². Температура измерений 300 К.

в модуляционной методике означает смещение соответствующего максимума отражения по длине волны при облучении ультрафиолетовой накачкой. В то время как сигнал одного знака говорит об изменении интенсивности пика оптического отражения под действием облучения без изменения его положения [4]. Таким образом, при воздействии ультрафиолетового излучения происходит эффект смещения запрещенной зоны для межзонных оптических переходов. Это может быть обусловлено их туннелированием в поверхностном электрическом поле (эффект Франца–Келдыша), величина которого меняется за счет экранирования электронами, созданными в процессе лазерного облучения. С другой стороны, заполнение электронами зоны проводимости в течение лазерного импульса также может вызвать заполнение нижних ее состояний и эффективный коротковолновый сдвиг ширины запрещенной зоны (эффект Бурштейна–Мосса). Скорее всего, имеет место второй вариант из-за энергетического положения пиков при 410 нм и 380 нм, несколько большей величины ширины запрещенной зоны карбида кремния.

Тогда интенсивность пиков ФО должна зависеть от интенсивности лазерной накачки. На рис. 4 показаны зависимости интенсивности пиков фотоотражения кристаллов 6H-SiC с длинами волн 800 (кривая 1), 410 (2) и 380 нм (3) от интенсивности лазерной накачки. Видно, что для всех пиков интенсивность пропорциональна мощности лазерного облучения и форма кривых фотоотражения сохраняется во всем диапазоне исследованных мощностей от 50 до 500 кВт/см². Оценка величины изменения показателя преломления для максимальной интенсивности лазера, выполненная с помощью формул (1)–(3), дает значение $\Delta n/n = 10^{-3}$. Таким образом, облучение светом с длиной волны 337.1 нм приводит к обратимому уменьшению показателя преломления карбида кремния за характерное время около 10 нс длительности лазерного импульса. При этом его возврат

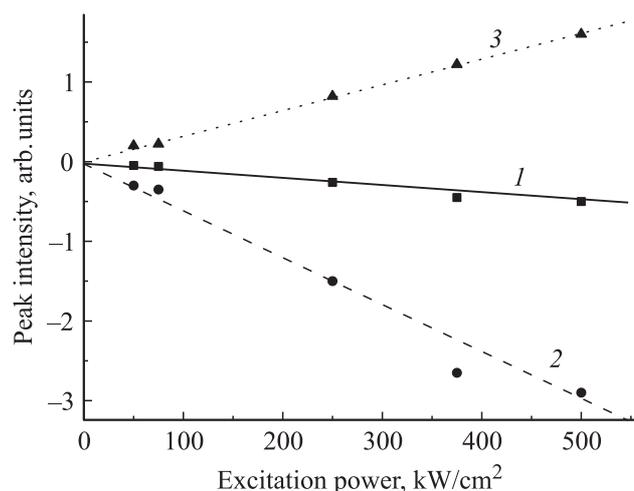


Рис. 4. Зависимости интенсивности пиков фотоотражения кристаллов 6H-SiC с длинами волн 800 (кривая 1), 410 (кривая 2) и 380 нм (кривая 3) от интенсивности лазерной накачки. Температура измерений 300 К.

к прежнему значению после импульса УФ излучения происходит гораздо медленнее за времена, характерные для времени жизни неравновесных электронов в зоне проводимости.

4. Заключение

Анализ электрических спектров оптического поглощения, отражения и фотоотражения монокристаллических образцов 6H-SiC, полученных методом газотранспортных реакций, позволяет сделать выводы о механизмах изменения их коэффициента отражения и показателя преломления при облучении ультрафиолетовым излучением импульсного азотного лазера. Показано, что в процессе облучения кристаллов карбида кремния у поверхности монокристалла происходит генерация неравновесных электронов в зоне проводимости. В результате увеличивается взаимодействие света с этими носителями и изменяется плотность свободных состояний электронов в зоне проводимости. Характерные величины относительного изменения показателя преломления составляют 10^{-3} для интенсивностей УФ облучения 500 кВт/см^2 . Эти изменения почти на 2 порядка выше по сравнению с изменениями, зарегистрированными по спектрам электроотражения при приложении переменного электрического поля амплитудой 10^4 В/см [5]. Поэтому создание модуляторов света на основе изменения концентрации свободных носителей в зоне проводимости полупроводников является одним из перспективных направлений.

По своим физическим свойствам эффект фотоотражения является аналогом токоотражения (ТО), теоретически описанного и экспериментально измеренного в работах [7] и [8] соответственно. Отражение зондирующего излучения в том случае модулировалось переменным током, пропускаемым вдоль поверхности образца. Изменение коэффициента отражения поверхности кристалла

здесь также определяется изменением концентрации и плотности свободных состояний свободных электронов в зоне проводимости материала. Характерное относительное изменение показателя преломления также составило 10^{-3} для прикладываемых электрических полей к образцу около 100 В. Конечно, метод ТО требует наличия электронов в зоне проводимости и применим только к проводящим материалам. При УФ облучении в методе ФО процессы генерации, а не перераспределения подвижных электронов играют определяющую роль не только в изменении локальной проводимости кристаллов 6H-SiC, но и в изменении их оптического отражения и показателя преломления. Нелинейных оптических процессов при этом не происходит, о чем говорит почти линейная зависимость интенсивности всех пиков фотоотражения от мощности лазерной накачки (рис. 4). Изменения интенсивности этих пиков 6H-SiC образцов свидетельствуют о влиянии УФ света на концентрацию носителей в краевой области спектра, но не на характеристики приповерхностного электрического поля. Отражение света в случае фотоотражения на границе кристалла уменьшается не из-за искривления зон в потенциальном поверхностном барьере, а из-за эффективного взаимодействия со свободными носителями.

Список литературы

- [1] J.R. Oconner, J. Smiltens. *Silicon carbide* (Pergamon, N.Y., 1960) p. 136.
- [2] H. Morkoc, S. Strite, G.M. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Buns. *J. Appl. Phys.*, **76**, 1363 (1994).
- [3] Y.M. Tairov, R. Tsverkov. *J. Cryst. Growth*, **52**, 146 (1981).
- [4] А.Н. Георгобинани, А.Н. Грузинцев, Ю.В. Озеров, И.М. Тигиняну. *Тр. ФИАН*, **163**, 39 (1985).
- [5] B.O. Seraphin, N. Bottka. *Phys. Rev.*, **145**, 628 (1966).
- [6] R.E. Hahory, J.L. Shay. *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1569 (1968).
- [7] C. Honge, C. Baumgarden. *Phys. Rev. B*, **1**, 3347 (1970).
- [8] O.A. Ryabushkin, E.I. Lonskaya. *Physica E*, **13**, 374 (2002).
- [9] Т. Тамир. *Интегральная оптика* (М., Мир, 1978).

Редактор Т.А. Полянская

Investigation of the photoreflection of the 6H-SiC monocrystals

A.N. Gruzintsev

Institute of Microelectronics Technology Problems,
Russian Academy of Sciences,

142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The influence of ultraviolet radiation of the silicon carbide monocrystalline surface (6H-SiC) on the its optical reflection in the visible and violet spectrum region is investigated. It was shown, that the photoreflection signal is maximum under the Bruster angle of the reflected light with parallel polarization. The relative change (10^{-3}) of refraction index of the crystal surface layers under nitrogen laser beam, related with the generation of the nonequilibrium free carriers in conduction band of material, is determined.