

Электрофизические свойства многослойной структуры SiC—Si

© В.Б. Божевольнов, А.М. Яфясов, В.Ю. Миайловский, Ю.В. Егорова,
А.А. Соколов, Е.О. Филатова

Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет),
198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 14 октября 2013 г. Принята к печати 21 октября 2013 г.)

Представлен анализ зарядовых свойств многослойной структуры, состоящей из политипов карбида кремния на кремниевой подложке. Знание свойств области пространственного заряда кремния и возможность воздействия на поверхность структуры в эффекте поля [1] позволило получить данные о зарядовых процессах на межфазной границе политипов. Эти данные актуальны для совершенствования методов синтеза электронных структур на основе политипов SiC.

1. Результаты электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии

Предварительная оценка геометрических параметров исследуемой структуры проведена с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). Средний размер однородных областей SiC превосходит толщину пленки, которая соответствует 50–60 нм. Детальное изучение морфологии пленки и ее фазового состава проведено методом рентгеновской спектроскопии. В основе метода лежат различие формы рентгеновских спектров политипов SiC в области линии $L_{2,3}$ -порога ионизации атома кремния. Исследования в этом диапазоне, при простоте обеспечения высокого аппаратного разрешения, позволяют достичь максимального разрешения спектров характеристического излучения, определяемого шириной основных уровней, участвующих в переходах. Измерения спектральных зависимостей коэффициента отражения $R(E)$ проводились с энергетическим разрешением 0.2 эВ на рентгеновском спектрометре-монокроматоре RSM-500 с использованием тормозного рентгеновского излучения. Точность определения энергетических положений деталей структуры спектров отражения составляла 0.1 эВ.

Измерения при разных углах скользкого падения излучения θ позволяют судить о изменении фазового состава пленки по глубине. В нашем случае $\theta = 4, 8$ и 12° , что соответствует глубинам формирования отраженного пучка $\sim 10, 25$ и 40 нм соответственно. Ошибка в угловом отчете для отражателя, которая определяет погрешность выставления нулевого положения, составила 0.2° .

Для интерпретации данных измерений спектры $R(E)$ были пересчитаны в спектры поглощения с применением интегрального соотношения Крамерса–Кронига и методики, подробно описанной в работе [1].

Экспериментальные спектры отражения пленки SiC приведены на вставке рис. 2. Особенность структуры спектра при $\theta = 12^\circ$ (т.е. при максимальной глубине зондирования образца), согласно работе [2], может быть соотнесена со структурой подложки кремния. Отсутствие данной детали в спектрах отражения при $\theta = 4$

и 8° означает, что отраженное излучение полностью формируется в пленке SiC. Спектры поглощения μ_{4° и μ_{8° (рис. 2) демонстрируют наличие основных деталей структуры — a, b, c , которые связаны с переходами на молекулярные орбитали $a_1(\text{Si}_{3s}), t_1(\text{Si}_{3p}), e(\text{Si}_{3d})$ соответственно [3,4], генетически связанные с атомными орбитали иона Si.

Опорные спектры поглощения для кубической (3C-SiC [5]) и гексагональной (6H-SiC) фаз приведены на рис. 2. Спектр поглощения 6H-SiC соответствует естественной грани роста монокристалла, выращенного методом сублимации при температуре $t = 2500\text{--}2600^\circ\text{C}$. Параметры решетки монокристалла: $a = 0.3081$ нм, $c = 1.5118$ нм, $d(0001) = 0.2520$ нм. Дополнительное исследование при углах скользкого падения 4 и 8° показало незначительную аморфизацию поверхности монокристалла на глубину менее 3.0 нм. Данные для гексагональной структуры совпали с результатом изучения данного монокристалла 6H-SiC с использованием синхротронного излучения (BESSY).

Сравнение полученных спектров со спектрами, приведенными в [5], позволяет утверждать об отсутствии широкозонной фазы 4H-SiC в исследуемой структуре. Угловая зависимость спектров поглощения, приведен-

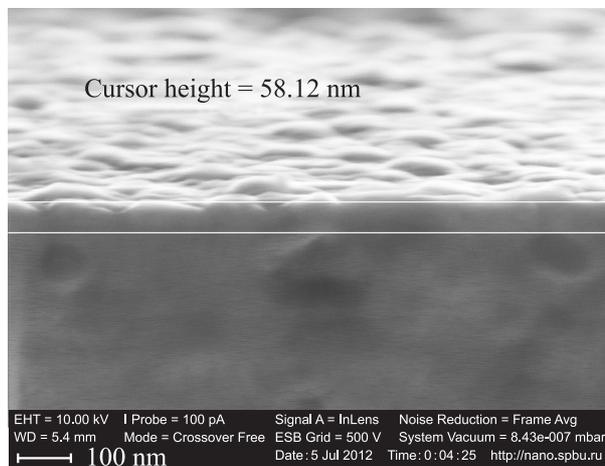


Рис. 1. Изображение скола структуры Si-(6H-SiC)-(3C-SiC). Расстояние между курсорами 58 нм.

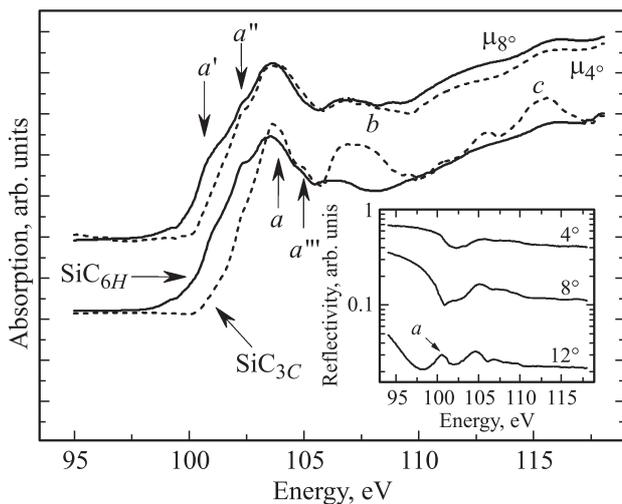


Рис. 2. Верхние зависимости — спектры поглощения исследуемой структуры μ_{4° и μ_{8° , рассчитанные по спектрам отражения $R(E)$. На вставке — спектры отражения $R(E)$ исследуемой структуры. Нижние зависимости — опорные спектры поглощения для гексагональной (6H-SiC) и кубической (3C-SiC) [6] фаз.

ных на рис. 2, указывает на изменение фазового состава SiC по глубине. Характер структуры мелких деталей (a), в частности, усиление дополнительных деталей структуры a' и a'' и ослабление особенности a''' , а также уменьшение ширины детали структуры b в спектре μ_{8° относительно μ_{4° позволяют сопоставить спектру поглощения μ_{8° спектр гексагонального политипа 6H-SiC.

Спектр поглощения μ_{4° , по своей структуре более похож на спектр кубического 3C-SiC. При этом отсутствие четко выраженной детали спектра a''' и уширение основной полосы a свидетельствуют о влиянии подслоя гексагонального 6H-SiC на результат измерений (вследствие малой толщины 3C-SiC).

Таким образом, рентгеновская спектроскопия позволила уточнить структуру слоя SiC, который представляет собой двухфазную систему, состоящую из тонкого (менее 10 нм) слоя 3C-SiC и 6H-SiC толщиной менее 40 нм. Данные параметры использованы при анализе исследуемой системы в приближении многослойной гетероструктуры.

2. Результаты электрофизических измерений и их обсуждение

Электрофизические свойства гетероструктуры Al-Si-SiC-Al исследовались методом вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-амперных характеристик (ВАХ). Измерение ВФХ проведено на гармоническом сигнале с амплитудой $u \approx 10 \text{ мВ} \leq kT/q$ по методике, представленной в работе [6]. Частотная дисперсия ВФХ (рис. 3) обусловлена наличием поверхностных состояний (ПС) [6]. Частотная дисперсия ВФХ наиболее существенна в области

катодных поляризаций, и ее характер меняется при частотах тестирующего сигнала в диапазоне (70–90) кГц. В этом же частотном диапазоне наблюдается увеличение шума на ВФХ. Асимметрия дисперсии в области анодных и катодных поляризаций (рис. 3), по нашему мнению, связана с перезарядкой водорода H^+/H^0 на МФГ.

Для проверки этого предположения были проведены дополнительные измерения в гетероструктуре Al-Si-SiC-H₂SO₄ с жидкостным полевым электродом. Раствор электролита с $pH = 1$ соответствует RedOx-потенциалу H^+/H^0 , равному -4.45 ЭВ . При этом на границе SiC с электролитом возникает дополнительный скачок потенциала (рис. 3) $\Delta V = \chi_{Al} - \chi_{RedOx} = 0.35 \text{ ЭВ}$, который приводит к снижению прозрачности энергетического барьера.

ВФХ структуры Al-Si-SiC-H₂SO₄ сохраняют основные закономерности, присущие структуре Al-Si-(6H-SiC)-(3C-SiC)-Al, однако наблюдается существенное увеличение шума.

Высокочастотные ВФХ в обеих структурах в области обеднения спрямляются в координатах Шоттки–Мотта (рис. 4) и дают значение концентрации легирующей примеси в n -Si, которые согласуются с паспортным значением. Отклонения от линейной зависимости (рис. 5) при больших значениях емкостей обусловлены пинингом уровня Ферми высокой плотностью ПС. Для исследуемой структуры ($C_{SS} = 14 \cdot 10^{-9} \text{ Ф}$, $S = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, где S — площадь образца) емкость ПС определяется из соотношения: $N_{SS} = C_{SS}(V_{pin} - V_{fb})/q \approx 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$.

На рис. 6 приведены ВАХ для обеих типов структур. На вставке приведены поляризационные характеристики в области катодной поляризации. Замена Al на H₂SO₄ привела к снижению тока через структуру более чем в 100 раз в диапазоне $\pm 1, 2 \text{ В}$. Разность энергий активации для приведенных структур (см. вставку на рис. 6) совпадает со сдвигом потенциала плоских зон, определенным по зависимостям Шоттки–Мотта (рис. 6). Это

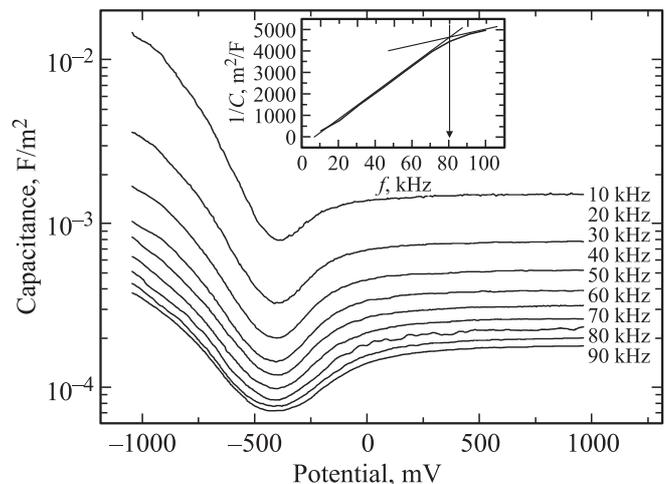


Рис. 3. Частотная дисперсия ВФХ структуры Al-Si-(6H-SiC)-(3H-SiC)-Al. На вставке приведена дисперсионная зависимость ВФХ, построенная при потенциале, соответствующем плоским зонам в кремнии.

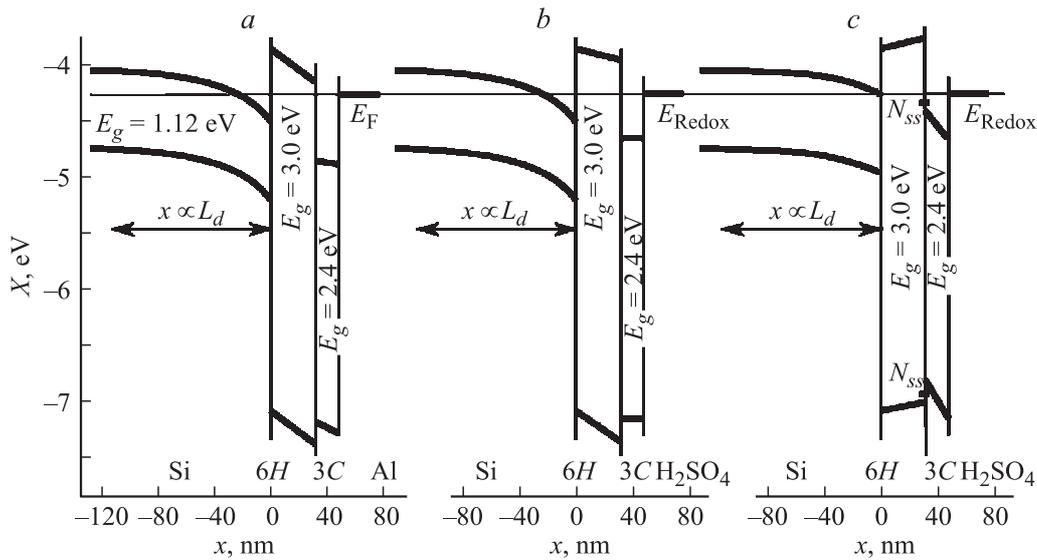


Рис. 4. Энергетические диаграммы: *a* — Al–Si–SiC–Al-структура, *b* — Al–Si–SiC–H₂SO₄-структура, *c* — Al–Si–SiC–H₂SO₄-структура при наличии ПС (пояснения в тексте).

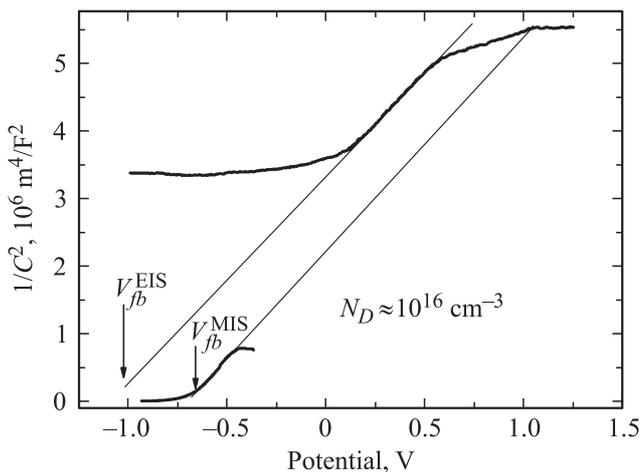


Рис. 5. Высоочастотные ВФХ в координатах Шоттки–Мотта.

обстоятельство позволяет утверждать, что замена металлического электрода на электролитический привела и изменению скачка потенциалов на интерфейсе Si–SiC (вместо ожидаемого изменения скачка потенциалов на интерфейсе (3C–SiC)–H₂SO₄).

Тогда можно оценить величину встроенного неподвижного заряда в SiC (при замене Al-электрода на протонную RedOx-систему) по формуле:

$$N_{H^+} = C_{SiC} \Delta V_{fb} = (\epsilon_{sc} \epsilon_0) / (q d_{SiC}) \cdot \Delta V_{fb} \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}.$$

Этот заряд локализован на межфазной границе (6H–SiC)–(3C–SiC) карбида кремния (рис. 4, *c*) и увеличивает величину барьера на 0.25 эВ, что приводит к расширению области идеальной поляризуемости как в области катодных, так и в области анодных поляризаций структуры (рис. 6).

Присутствие этого заряда сдвигает диапазон проявления неравновесного обеднения в ОПЗ кремния в область электродных потенциалов, соответствующих опустошению заряда в этих ПС.

Кроме того, зависимость катодного тока от потенциала (в области сильных катодных поляризаций) в структуре с жидкостным электродом спрямилась в координатах Фаулера–Нордгейма:

$$\frac{\Delta \ln(j/E^2)}{\Delta(1/E)} = -\frac{4\sqrt{2m^*}}{3\hbar q} \Phi^{2/3} = -6.85 \cdot 10^7 \sqrt{\frac{m^*}{m_0}} \Phi^{2/3},$$

где j — А/м², E — В/м, Φ — эВ, $m^*/m_0 = 0.36$ [7], и дает величину барьера $\Phi = 2.7 \pm 0.1$ эВ, что свидетельствует о автоэмиссионном механизме ограничения тока в структуре.

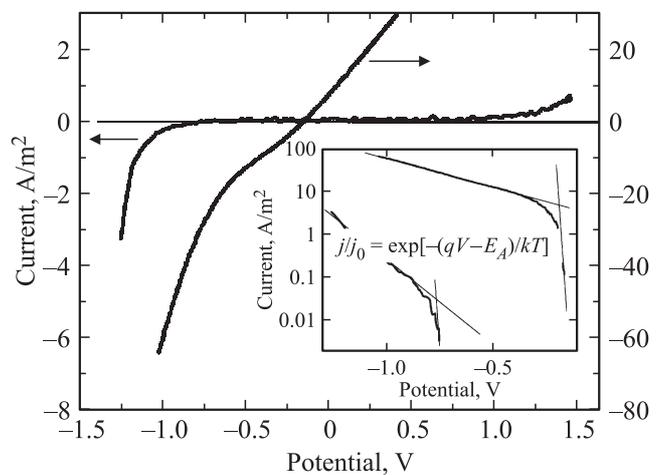


Рис. 6. ВАХ для Al–Si–SiC–Al-структуры и Al–Si–SiC–H₂SO₄-структур. На вставке приведены поляризационные характеристики в области катодной поляризации.

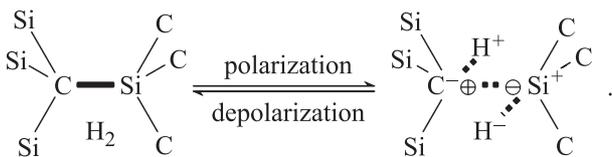
Энергия связи, электроотрицательность и ковалентный радиус для атомов структуры.

	Standard Bond Energies		Electro-negativity	Covalent radius, nm
	ккал/моль	эВ		
H-H	104	4.51	2.1	37.1
H-C	99	4.29		
C-C	83	3.59	2.5	77 (<i>sp</i> 3); 75 (<i>sp</i> 2); 70 (<i>sp</i>)
C-Si	76	3.29		
H-Si	75	3.25		
Si-Si	52	2.25	1.9	113

3. Дискуссия

Интерпретацию результатов проведем в рамках модели гетероструктуры, представленной на рис. 4. Предварительно отметим, что растворимость водорода в материалах, как правило, определяется молярной долей. Однако с точки зрения электронных свойств активность водорода проявляется при концентрациях, сравнимых с концентрациями свободных носителей заряда. Для нашего случая $n_{Si} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, что соответствует молярной плотности $\approx 10^{-8}$ моля.

Концентрация растворенного водорода в SiC существенно больше, чем в Si [8], а предельные дозы растворимости водорода [8,9] в зависимости от типа материала на 3–5 порядков выше концентрации свободных носителей заряда в рассматриваемой системе. Электроотрицательность углерода в 1.3 раза выше, чем для кремния (см. таблицу). Это позволяет предположить, что при поляризации структуры водород в решетке SiC может находиться в виде комплекса:



При этом потенциал отрицательно заряженного комплекса будет находиться вблизи потолка валентной зоны, а положительного (протон) — вблизи дна зоны проводимости. Тогда свободный электрон, рассеянный протоном, приводит к локализации заряда в пределах области порядка постоянной решетки, выполняя тем самым функцию ПС.

В эксперименте комплекс водорода с решеткой SiC проявляется в области малых катодных поляризаций (соответствующих идеальной поляризуемости структуры) через энергию активации (0.25 эВ), а в области сильных катодных поляризаций (соответствующая автоэмиссионным токам) — величину барьера $\Phi = 2.7 \pm 0.1$ эВ.

Рассеяние на ПС является лимитирующей стадией переноса носителей заряда, инжектируемых из *n*-Si. В процессе измерения дрейф свободных носителей происходит под действием тестирующего сигнала. Интервалу частот, при которых полупериод тестирующего

сигнала сопоставим с временем рассеяния носителя заряда, соответствует максимальное значение шума в системе.

На вставке (см. рис. 3) показан переход системы от упругого взаимодействия в решетке ($Z(\omega) \propto 1/C$) к диссипативному ($Z(\omega) \propto R$), где $Z(\omega)$ — импеданс системы, где μ — подвижность и $n_{Si} = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ — концентрация свободных носителей заряда в *n*-Si. Тогда величина подвижности составляет $\mu = 1/(R_{ss}nq) \approx 4 \text{ см}^2(\text{Вс})^{-1}$.

Полученная величина подвижности существенно меньше подвижности электронов в Si [7] и в SiC [10]. Специально отметим, что полученное значение подвижности характеризует электронный процесс (свойственный конденсаторам) накопления заряда, но при объемном механизме фиксации электронов на водородных электрически-активных центрах.

Список литературы

- [1] E. Filatova, V. Lukyanov, R. Barchewitz. et al. J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 3355 (1999).
- [2] E. Filatova, A. Stepanov, C. Blessing, J. Friedrich, R. Barchewitz, J.-M. Andre, F.Le. Guern, S. Bac, P. Troussel. J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 2731 (1995).
- [3] Dien Li, G.M. Bancroft, M. Kasrai. Amer. Mineralogist, **79** 622 (1994).
- [4] P.L. Hansen, R. Brydson, D.W. McComb. Microsc., Microanal., Microstruct., **3**, 213 (1992).
- [5] M. Tallarida, D. Schmeisser, F. Zheng, F.J. Himpsel. Surf. Sci., **600**, 3879 (2006).
- [6] P.P. Konorov, A.M. Yafyasov, V.B. Bogevolnov. *Field-Effect in Semiconductor-electrolyte interface: Application to Investigations of Electronic Properties of the Semiconductor Surfaces* (Princeton — Oxford University Press USA, 2006).
- [7] *Handbook series on semiconductor parameters*, ed. by M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore-N.J.-London-Hong Kong, 1966) v. 1, p. 218.
- [8] В.В. Козловский, В.А. Козлов. ФТП, **33** (12), 1409 (1999).
- [9] Froudakis, P. Lithoxoos, J. Samios. Nano Lett., **9** (6(8)), 1581-3 (2006).
- [10] Yu. Goldberg, M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev. In: *Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, BN, SiC, SiGe*, ed by M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur (N.Y., Wiley and Sons, 2001).

Редактор Т.А. Полянская