

©1994 г.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДА КРЕМНИЯ РОМБЭДРИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ 15R

*С. Ф. Авраменко, В. В. Вайнберг, Е. Ф. Венгер, С. И. Кириллова,  
В. С. Киселев, В. Е. Примаченко, В. А. Чернобай*

Институт полупроводников Академии наук Украины,  
252650, Киев, Украина

(Получена 4 ноября 1993 г. Принята к печати 16 декабря 1993 г.)

В области (300–100) К исследованы температурные зависимости поверхностного потенциала  $\varphi_s$  на поверхностях (0001)Si и (000 $\bar{1}$ )C *n*-SiC-15R. Обнаружено, что на обеих поверхностях присутствуют слои истощения, а величина  $\varphi_s$  и зависимости  $\varphi_s(T)$  определяются физико-химическим состоянием поверхностей. На электролитически окисленной поверхности (0001)Si зависимости  $\varphi_s$  имеют *N*-образный характер, а на окисленной поверхности (000 $\bar{1}$ )C и обработанных в HF поверхностях (0001)Si и (000 $\bar{1}$ )C — *V*-образный характер. При использовании результатов измерения эффекта Холла и зависимостей  $\varphi_s(T)$  рассчитаны изменения с температурой заряда  $Q_s$  в поверхностных состояниях (ПЭС) и положения уровня Ферми на поверхностях полупроводника при различных температурах. Сделан вывод, что характер зависимостей  $Q_s(T)$  определяется при понижении температуры зарядкой ПЭС и уменьшением электронного заряда в ПЭС за счет перестройки самой системы ПЭС. Обнаружен и исследован эффект фотопамати поверхностного потенциала, связанный с захватом неравновесных дырок на поверхностные ловушки при освещении SiC-15R.

Карбид кремния — перспективный материал для современной полупроводниковой техники, микро- и оптоэлектроники, так как обладает рядом уникальных электрофизических свойств, а также повышенной химической, термической и радиационной стойкостью [1–3]. В связи с этим исследование электронных свойств поверхностей различных политипов карбида кремния представляется актуальной задачей. В работе [4] при исследовании поверхностей (0001)Si и (000 $\bar{1}$ )C карбида кремния гексагональной модификации 6H был обнаружен соответственно *N*- и *V*-образный характер температурных зависимостей поверхностного потенциала, что связывалось с зарядкой поверхностных электронных состояний (ПЭС) и перестройкой самой системы ПЭС при понижении температуры. Величина потенциала зависела от состояния поверхностей, в частности от степени их окисленности. Свойства поверхностей политипа SiC-15R могут отличаться от соответствующих

поверхностей политипа SiC-6H, что отмечалось при изучении кинетики окисления монокристаллов SiC [5].

В данной работе приведены результаты исследования поверхностей (0001)Si и (0001)C карбида кремния ромбоэдрической модификации SiC-15R. Методом поверхностной фотоэдс мы исследовали эти поверхности после электролитического окисления, а также после удаления оксида обработкой в HF. Полученные температурные зависимости поверхностного потенциала, а также данные эффекта Холла позволили рассчитать для поверхностей SiC-15R изменение заряда ПЭС с температурой. Сделан вывод о перестройке системы ПЭС на этих поверхностях при понижении температуры от 300 до 100 К, приводящей к изменению положения уровня Ферми на поверхности. Обнаружено и исследовано на поверхностях SiC-15R явление фотопамати для поверхностного потенциала, связанное с захватом неосновных неравновесных носителей заряда на поверхностные ловушки при освещении полупроводника импульсом света.

1. Исследования были проведены на промышленных образцах монокристаллического карбида кремния *n*-типа ромбоэдрической модификации 15R с концентрацией легирующей примеси азота  $N_d = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Размеры образцов составляли  $1.4 \times 0.4 \times 0.05 \text{ см}^3$ . Большие грани образцов (0001)Si и (0001)C шлифовали, а затем полировали алмазными пастами. Для удаления механических структурных нарушений образцы окислялись при  $700^\circ \text{C}$  в потоке влажного кислорода в течение нескольких десятков минут, после чего окисидные слои стравливались в травителе CP-4 (HF:HNO<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH = 3:5:3). Затем образцы электролитически окисляли в 5% растворе KNO<sub>3</sub> в этиленгликоле в течение 10 мин. На электролитически окисленных образцах исследовались температурные зависимости поверхностного потенциала. Исследования были повторены после растворения оксидных слоев в плавиковой кислоте HF. Затем с помощью травления образцов при  $650^\circ \text{C}$  в KOH осуществляли идентификацию поверхностей (0001)Si и (0001)C.

Определение поверхностного потенциала  $\varphi_s$  (изгиба энергетических зон на поверхности) проводили методом измерения поверхностной фотоэдс при большом уровне генерации электронно-дырочных пар импульсом света лампы-вспышки типа ИСШ-100, соответствующем спрямлению зон на поверхности [6]. В криостате был смонтирован измерительный конденсатор из слюды с напыленным полупрозрачным слоем SnO<sub>2</sub> с одной стороны и прижатым к другой его стороне образцом SiC. Сигнал фотоэдс регистрировался на запоминающем осциллографе С8-13, что позволяло с учетом калибровочного коэффициента схемы определять величину  $\varphi_s$ .

Температурную зависимость  $\varphi_s(T)$  измеряли в вакууме  $10^{-4}$  Па при понижении температуры от 300 до 100 К. Уже при комнатной температуре был обнаружен эффект фотопамати поверхностного потенциала. Суть его заключается в том, что при освещении образца первым импульсом света с интенсивностью  $\sim 10^{21} \text{ кВ}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$  наблюдается захват неосновных носителей заряда (дырок) на поверхностные ловушки, приводящий к изменению  $\varphi_s$ . В результате с помощью второго или любого следующего импульса света измеряется уже измененное значение  $\varphi_{s2}$ , меньшее по абсолютной величине значения  $\varphi_{s1}$ , измеренного с помо-

щью первого импульса света. Разница  $\varphi_{s1} - \varphi_{s2}$  определяет фотонамную поверхностного потенциала. В условиях эксперимента эта разность обычно определялась при частоте следования импульсов света 1 Гц. Отметим, что значение  $\varphi_{s2}$  равнялось значению, определенному с помощью третьего импульса и последующих импульсов. Это свидетельствует о том, что ловушки, захватывающие дырки, насыщаются уже при освещении первым импульсом света.

Значение  $\varphi_{s1}$ , соответствующее затемненному образцу, можно определить при определенной температуре  $T$  лишь после освобождения ловушек от захваченных дырок, для чего необходимо выждать некоторое время после предыдущего освещения образца или подогреть образец. При температурах ниже комнатной время сохранения захваченного дырочного заряда в ловушках значительно возрастает. Поэтому для корректного определения температурных зависимостей  $\varphi_s$  и  $\varphi_{s2}$  каждый раз после измерений при определенной  $T$  производился отогрев образца выше 300 К с последующим охлаждением его в темноте до температуры нового измерения величин  $\varphi_{s1}$  и  $\varphi_{s2}$ .

2. Температурные зависимости величин поверхностного потенциала  $\varphi_{s1}$  (кривые 1, 2) и  $\varphi_{s2}$  (кривые 1', 2') для поверхности (0001)Si представлены на рис. 1, а для поверхности (0001)C — на рис. 2. Кривые 1, 1' получены на электролитически окисленных поверхностях, кривые 2, 2' — на поверхностях, обработанных в HF. Значения  $\varphi_{s1}$  и  $\varphi_{s2}$  всегда отрицательные. Как показывают расчеты, это означает, что при всех видах обработки поверхности  $n$ -SiC-15R на них формируется приповерхностный слой, истощенный электронами. Истощение уменьшается после освещения образца первым импульсом света, так как значения  $\varphi_{s2}$  по абсолютной величине всегда меньше соответствующих значений  $\varphi_{s1}$ .

Характер температурных зависимостей поверхностного потенциала  $\varphi_{s1}(T)$  различен. На окисленной поверхности (0001)Si он имеет

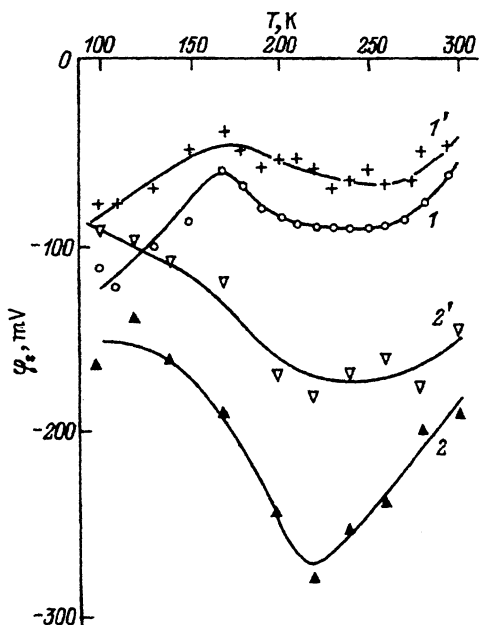


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностного потенциала  $\varphi_s$  на (0001)Si-поверхности SiC-15R.

1, 1' — электролитически окисленная поверхность;  
2, 2' — обработанная в HF поверхность;  
1, 2 —  $\varphi_{s1}$ ;  
1', 2' —  $\varphi_{s2}$ .

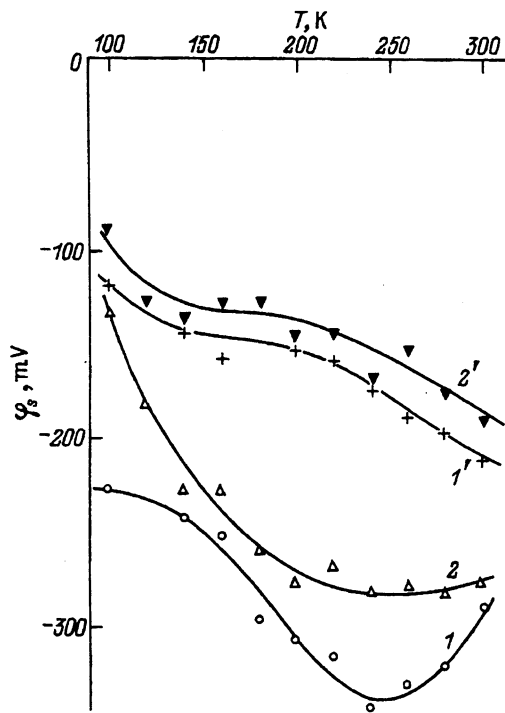


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностного потенциала  $\varphi_s$  на  $(000\bar{1})$ С-поверхности SiC-15R.  
 1, 1' — электролитически окисленная поверхность;  
 2, 2' — обработанная в HF поверхность;  
 1, 2 —  $\varphi_{s1}$ ;  
 1', 2' —  $\varphi_{s2}$ .

*N*-образный вид, после обработки ее в HF зависимость  $\varphi_{s1}(T)$  приобретает *V*-образный характер. Такой же *V*-образный характер имеют оба типа зависимостей на поверхности  $(000\bar{1})$ С как до, так и после обработки в HF. Увеличение  $|\varphi_{s1}|$  при понижении температуры, которое всегда наблюдается вблизи комнатной и близких к ней температурах, связано с заполнением быстрых ПЭС электронами вследствие смещения уровня Ферми в зоне проводимости. Уменьшение  $|\varphi_{s1}|$ , наблюдаемое при более низких температурах, связано с уменьшением отрицательного заряда на ПЭС. Оно может быть объяснено только в предположении, что с понижением температуры перестраивается сама система быстрых ПЭС. Подобное явление мы наблюдали ранее при некоторых физико-химических состояниях поверхности германия и кремния [7,8], а также на поверхностях SiC-6H [4]. Оно связывалось с обратимыми структурными изменениями при понижении температуры на границе полупроводника с покрывающей его оксидной пленкой. Обратимость и воспроизводимость зависимостей  $\varphi_{s1}(T)$  подтвердили и контрольные измерения на обеих поверхностях SiC-15R.

Различный характер (типа *N* или *V*) зависимостей  $\varphi_{s1}(T)$  на окисленных поверхностях  $(0001)$ Si и  $(000\bar{1})$ С связан, по нашему мнению, с особенностями оксидных покрытий SiO<sub>2</sub> на них. Если на поверхности  $(000\bar{1})$ С оксидное покрытие однородно, то на поверхности  $(0001)$ Si оно неоднородно и неравномерно по толщине [5,9]. Поэтому следует ожидать, что структурные изменения на границе раздела карбид кремния-оксид при понижении температуры будут различны при разном характере оксидного покрытия. Неоднородность оксидного покрытия обуславливает *N*-образный характер зависимостей  $\varphi_{s1}(T)$ . Подоб-

ный эффект наблюдался ранее на поверхности кремния, когда однородность оксидного покрытия специально нарушалась с помощью нанесения золота с микроостровковой структурой [8]. Кроме того, обработка в HF стравливает электролитически осажденные слои SiO<sub>2</sub>. Взамен на поверхностях SiC-15R в атмосферных условиях образуются тонкие (~ 10 Å) слои естественного окисла SiO<sub>2</sub>. На поверхности (0001)Si, как уже отмечалось, вместо N-образной зависимости  $\varphi_{s1}(T)$  после обработки в HF появляется V-образная зависимость, причем значения  $|\varphi_{s1}|$  заметно возрастают во всем температурном интервале (рис. 1). Последнее может быть связано с удалением встроенного положительного заряда в оксиде при его стравливании аналогично тому, как это наблюдалось на кремнии [8]. Однако такого эффекта не наблюдается при обработке в HF поверхности (0001)C, когда происходит некоторое смещение V-образной зависимости  $\varphi_{s1}(T)$  в сторону уменьшения значений  $|\varphi_{s1}|$  (рис. 2). По-видимому, на окисленных поверхностях (0001)Si и (0001)C различны величины встроенного в оксид положительного заряда, и, кроме того, обработка в HF приводит к формированию различных систем ПЭС с преобладанием их акцепторного или донорного характера.

3. Для вычисления изменения заряда в ПЭС при понижении температуры, величины дырочного заряда, захватываемого на поверхностные ловушки, а также для определения положения уровня Ферми на поверхности при различных температурах необходимо знать объемные свойства исследуемого SiC-15R, в частности температурную зависимость концентрации электронов в объеме материала. Поэтому в интервале (30–300) К исследовались температурные зависимости эффекта Холла и проводимости образца. Обнаружено, что коэффициент Холла имеет минимум при 55 К. Этот факт указывает на то, что при более низких температурах проводимость осуществляется по примесной зоне, образуемой донорными состояниями. Как показывают расчеты, эта зона находится на 0.03 эВ ниже зоны проводимости карбида кремния. В интересующей нас температурной области (100–300) К проводимость осуществляется электронами зоны проводимости. На рис. 3 приведены зависимости концентрации электронов  $n$  и их подвижности  $\mu$  в этой области температур. Концентрация электронов примерно на порядок убывает с понижением температуры, а подвижность имеет максимум при 190 К, что указывает на то, что рассеяние электронов происходит на фонах и ионизированных примесях [10].

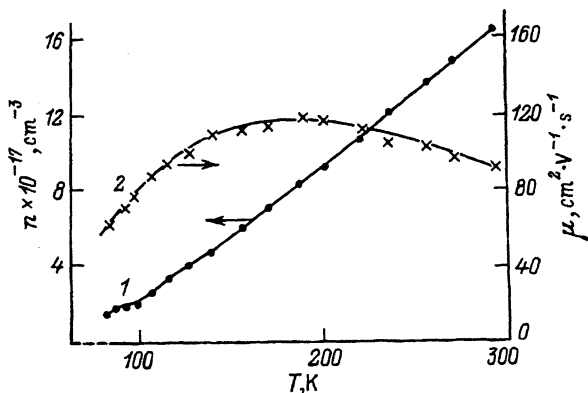


Рис. 3. Температурные зависимости концентрации электронов  $n$  (1) и подвижности  $\mu$  (2) в SiC-15R.

Определенному заряду на поверхности полупроводника, который задает величину поверхностного потенциала  $\varphi_s$ , равен заряд с противоположным знаком в приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника  $Q_{sv}$ . Изменение  $Q_{sv}$  с температурой (при соответственном изменении с температурой  $\varphi_{s1}$ ) должно быть равно изменению с температурой заряда  $Q_s$  в быстрых ПЭС полупроводника. В нашем случае для расчета величины  $Q_{sv}$  нужно воспользоваться теорией, которая учитывает наряду с изменением  $\varphi_s$  перераспределение заряда электронов в зоне проводимости и на донорных состояниях [11]. В этом случае  $Q_{sv}$  при истощающих поверхностных потенциалах равно

$$Q_{sv} = q \left( \frac{\varepsilon k T}{2\pi q^2} \right)^{1/2} \left\{ n \left( \exp \frac{q\varphi_s}{kT} - 1 \right) + N_d \ln \left[ \frac{1 + \exp \left( \frac{E_d - E_F - q\varphi_s}{kT} \right)}{1 + \exp \left( \frac{E_d - E_F}{kT} \right)} \right] \right\}^{1/2} \quad (1)$$

Здесь  $q$  — заряд электрона,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость SiC,  $n$  — концентрация свободных электронов в объеме SiC при температуре  $T$ ,  $N_d$  — концентрация донорных центров,  $E_d$  — энергия ионизации доноров и  $E_F$  — положение уровня Ферми при температуре  $T$ .

Для вычисления  $Q_{sv}$  по формуле (1), кроме измерений величины  $\varphi_{s1}$ , необходимо знать при определенной  $T$  величины  $n$  и  $E_d - E_F$ . Значение  $n$ , как отмечалось выше, определялось из эффекта Холла, а величина  $E_d - E_F$  определялась из условия нейтральности:

$$n = \frac{N_d}{\exp \left( -\frac{E_d - E_F}{kT} + 1 \right)} \quad (2)$$

Вычисленные значения  $Q_s/q = -Q_{sv}/q$  для двух поверхностей (0001)Si и (000 $\bar{1}$ )C представлены на рис. 4. Отметим еще раз, что за-

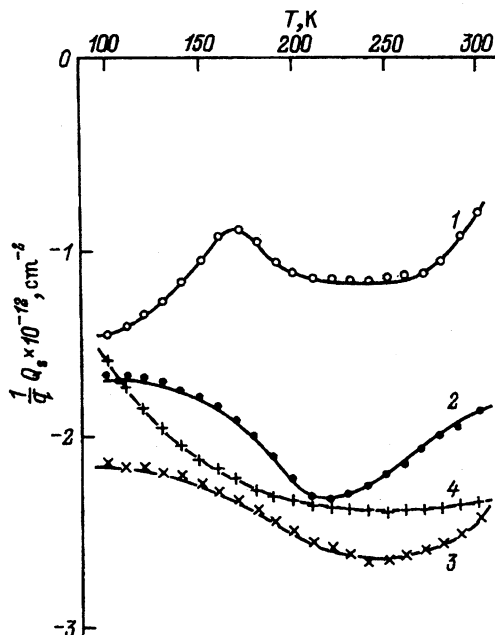


Рис. 4. Температурные зависимости заряда  $Q_s$  на ПЭС SiC-15R.

1, 2 — поверхность (0001)Si;  
3, 4 — поверхность (000 $\bar{1}$ )C;  
1, 3 — окисленная поверхность;  
2, 4 — обработанная в HF поверхность.

зависимости  $Q_s(T)/q$  дают изменение концентрации заряда на быстрых ПЭС с температурой с точностью до постоянного встроенного в оксид заряда. Как видно из рис. 4, характер зависимостей  $Q_s(T)/q$  такой же как и  $\varphi_{s1}(T)$ . Для окисленной поверхности (0001)Si он имеет  $N$ -образный вид (кривая 1), в остальных случаях —  $V$ -образный (кривые 2-4). Для всех кривых при понижении температуры от 300 до (240-220) К характерен рост отрицательного заряда на ПЭС, что должно быть связано, как отмечалось выше, с заполнением ПЭС электронами при смещении уровня Ферми к зоне проводимости.

В связи с этим было рассчитано положение уровня Ферми на поверхности полупроводника  $E_{Fs}$  и его изменение с понижением температуры для окисленных и обработанных в HF поверхностей (0001)Si и (000 $\bar{1}$ )C. Оказалось, что при 300 К на окисленной поверхности (0001)Si  $E_{Fs}$  находится на 0.1 эВ, а на окисленной поверхности (000 $\bar{1}$ )C — на 0.33 эВ ниже зоны проводимости. После обработки в HF указанных поверхностей положение уровня Ферми было соответственно на 0.21 и 0.32 эВ ниже зоны проводимости. При понижении температуры до (240-220) К положение  $E_{Fs}$  на окисленной поверхности (0001)Si практически не изменяется, т.е. уровень Ферми на этой поверхности стабилизируется большой плотностью ПЭС. Концентрацию ПЭС удалось оценить лишь на обработанной в HF поверхности (000 $\bar{1}$ )C, где при таком же понижении температуры  $E_{Fs}$  на 0.01 эВ приближается к зоне проводимости. Она оказалась равной  $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$ .

Ниже 220 К, когда во всех случаях наблюдается уменьшение отрицательного заряда  $Q_s$  на ПЭС (рис. 4), уровень Ферми на поверхности  $E_{Fs}$  заметно приближается к зоне проводимости. При минимальных  $|Q_s|$  его положение для поверхностей, характеризуемых кривыми 1-4, составляет соответственно 0.07, 0.15, 0.24, 0.15 эВ ниже зоны проводимости. Уменьшение отрицательного заряда в ПЭС при одновременном приближении уровня Ферми к зоне проводимости свидетельствует о том, что, как уже отмечалось выше, происходит перестройка системы ПЭС с понижением температуры. При такой перестройке уменьшается плотность ПЭС, находящихся ниже уровня  $E_{Fs}$ , или возрастает плотность положительно заряженных ПЭС, находящихся выше  $E_{Fs}$ . Перестройка системы ПЭС, очевидно, обусловлена структурными изменениями на границе раздела поверхностей карбида кремния с покрывающими их оксидными пленками. Обратимость и воспроизводимость зависимостей  $\varphi_{s1}(T)$  и  $Q_s(T)$  указывает на то, что структурные изменения тоже обратимы. Они могут быть вызваны упругими напряжениями на границе раздела карбид кремния-оксид, возникающими с изменением температуры. Это приводит к изменению углов между кремнекислородными тетраэдрами и в самих тетраэдрах, находящихся на границе раздела, что обратимо изменяет систему быстрых ПЭС [12].

В заключение рассмотрим эффект фотопамяти поверхностного потенциала, связанный с захватом неравновесных дырок на поверхностные ловушки при освещении поверхностей. Согласно изложенному выше, количество захватываемых при определенной температуре дырок, приводящее к изменению потенциала от величины  $\varphi_{s1}$  к величине  $\varphi_{s2}$ , равно

$$p = \left[ Q_{sv}(\varphi_{s1}) - Q_{sv}(\varphi_{s2}) \right] / q. \quad (3)$$

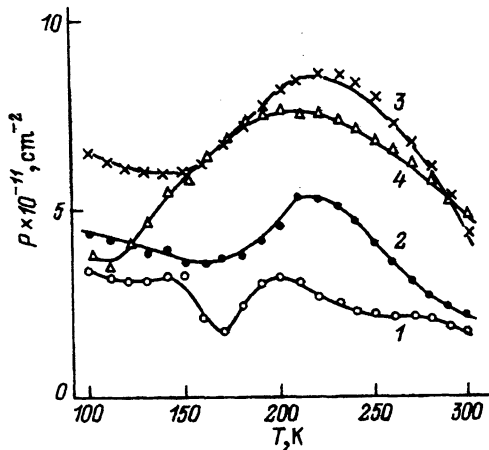


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации захваченных на ловушки дырок.

- 1, 2 — поверхность (0001)Si;  
 3, 4 — поверхность (0001)C;  
 1, 3 — окисленная поверхность;  
 2, 4 — обработанная в HF поверхность.

Вычисленные по формуле (3) зависимости  $p(T)$  для двух состояний поверхностей (0001)Si и (0001)C представлены на рис. 5. Видно, что при понижении температуры до (220–200) К во всех случаях концентрация захватываемых на ловушки дырок возрастает. Это связано с тем, что имеется целый спектр ловушек, отличающихся временем жизни дырок, формирующий эффект фотопамати. При более высоких температурах как центры фотопамати проявляются ловушки, расположенные дальше от валентной зоны, а с понижением температуры из-за возрастания времени выброса дырок в валентную зону к ним добавляются ловушки, расположенные ближе к ней. Исследование релаксации эффекта фотопамати при различных температурах подтверждает это утверждение и показывает, что имеется несколько временных констант его релаксации. Энергетическое положение ловушек, оцененное по температурным зависимостям времен релаксации захваченного на них заряда, охватывает энергетический промежуток в 0.7 эВ выше валентной зоны карбида кремния,

Как видно из рис. 5, на поверхности (0001)C количество захватываемых дырок больше, чем на поверхности (0001)Si. Тот факт, что во время действия первого импульса света происходит насыщение ловушек дырками, означает, что и концентрация ловушек больше на поверхности (0001)C. Максимальная их концентрация, равная  $8.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ , наблюдается на окисленной поверхности (0001)C. При температурах ниже (220–200) К наблюдаются участки уменьшения  $p$ , что может быть объяснено уменьшением концентрации ловушек при понижении температуры. Как следует из зависимостей  $\varphi_{s1}(T)$ , именно в этой области температур происходит перестройка системы ПЭС, находящихся в верхней половине запрещенной зоны SiC. Поэтому можно сделать вывод, что захватывающие дырки ловушки имеют общую природу происхождения с ПЭС и отличаются от них только большим сечением захвата дырок. Структурная перестройка на границе раздела полупроводника с оксидной пленкой при понижении температуры изменяет параметры ПЭС, включая те состояния, которые проявляются как ловушки для неравновесных дырок.



## Список литературы

- [1] Ю.М. Алтайский, Ю.Н. Литвинов. Карбид кремния как материал современной оптоэлектроники и полупроводниковой техники (М., 1984).
- [2] Ю.А. Водаков, А.Г. Остроумов. Измерения, контроль, автоматизация. № 2/62, 53 (1987).
- [3] P.A. Ivanov, E.V. Chelnokov. *Semicond. Sci. Techn.*, 7, 863 (1992).
- [4] С.Ф. Авраменко, Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, В.С. Киселев, В.Е. Примаченко, О.Т. Сергеев, В.А. Чернобай. УФЖ, 38, 268 (1993).
- [5] Ю. Лауке, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, Ф. Шепански. Неорганические материалы, 17, 254 (1981).
- [6] А.В. Саченко, О.В. Снитко. Фотоэффекты в приповерхностных слоях полупроводников (Киев, 1984).
- [7] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, О.В. Снитко, В.А. Чернобай. Поверхность, № 12, 85 (1990).
- [8] С.И. Кириллова, В.Е. Примаченко, В.А. Чернобай, О.В. Снитко. Поверхность, № 11, 74 (1991).
- [9] Карбид кремния (строение, свойства и области применения), под ред. И.Н. Францевича (Киев, 1966).
- [10] Карбид кремния, под ред. Г. Хениша и Р. Роя (М., 1972).
- [11] Ю.И. Горкун. ФТТ, 3, 1061 (1961).
- [12] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. Дефекты в кремнии и на его поверхности (М., 1990).

Редактор Т.А. Полянская

---