

Структура и ультрафиолетовая фотолюминесценция пленок 3C-SiC, выращенных на Si(111)

© Л.К. Орлов, Ю.Н. Дроздов, Н.А. Алябина*, Н.Л. Ивина, В.И. Вдовин**, И.Н. Дмитрук***

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
Нижний Новгород, Россия

* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

** Институт химических проблем микроэлектроники,
Москва, Россия

*** Институт физики Национальной академии наук Украины,
Киев, Украина

E-mail: orlov@ipm.sci-nnov.ru

(Поступила в Редакцию 21 мая 2008 г.)

Обсуждаются структура и светоизлучающие свойства нанокристаллических пленок кубического карбида кремния, полученных методом химической конверсии из паров гексана. Проведен детальный анализ морфологии, состава и кристаллографической структуры выращенных толстых пленок карбида кремния с применением методов рентгеноструктурного анализа, электронографии, интерференционной оптической, сканирующей зондовой и просвечивающей электронной микроскопии. Использование для возбуждения третьей гармоники фемтосекундного лазера ($\lambda_{\text{exit}} = 266 \text{ nm}$) наряду с традиционно наблюдаемыми линиями в спектре высокотемпературной фотолюминесценции позволило впервые выявить линию излучения, лежащую в области глубокого ультрафиолета, с длиной волны ($\lambda = 340 \text{ nm}$). Обсуждается природа линий, наблюдаемых в спектре фотолюминесценции.

Работа выполнена по проектам РФФИ № 08-02-97017-р и 08-02-00065-а.

PACS: 78.66-w, 68.55.Jk, 68.55-a, 61.10-i

1. Введение

В последние годы в литературе активно обсуждается идея светоизлучающего кремния для применения в оптоэлектронике. Для этой цели предлагаются самые разнообразные пути модификации структуры кремния, начиная от легирования его всевозможными способами редкими землями [1–3] либо формирования в нем областей пластической деформации [3,4] до создания на его основе нанокомпозитных структур, получаемых методами электрохимии (нанопористый кремний [5]) и гетероэпитаксии многослойных Si–Ge-гетерокомпозиций, в том числе короткопериодных сверхрешеток Si_nGe_m и структур с массивами квантовых точек Ge [6]. Несмотря на затраченные усилия, решить все проблемы, стоящие на пути реализации не только лазеров, но даже простых светоизлучающих элементов, эффективно работающих при комнатной температуре, в настоящее время еще не удалось. В связи с этим внимание многих исследователей в последние годы переключилось на другие соединения группы материалов A^4B^4 и, в частности, на различные модификации карбида кремния, выращиваемые непосредственно на кремнии [7].

Карбид кремния благодаря существенно большей, чем у кремния, ширине запрещенной зоны чаще всего рассматривается как материал высокотемпературной электроники с повышенными мощностными характеристиками. Несмотря на непрямозонный характер электронных переходов в энергетическом спектре карбидов кремния, достаточно давно известна их высокая эффективность

люминесценции в видимом диапазоне частот. Уменьшение размеров кристаллитов методами электрохимии (нанопористые материалы [8,9]) либо подбором соответствующих технологических условий роста (формирование нанокристаллических гетерокомпозиций [10,11]) позволяет наблюдать фотолюминесценцию с повышенной эффективностью излучения в пленках 3C-SiC в ультрафиолетовой области спектра [12], в том числе связанную и с проявлением эффекта размерного квантования спектра электронов в нанокристаллитах структуры [13]. В связи с этим в последнее время повышенное внимание многих исследователей вновь обращено к светоизлучающим свойствам различных форм карбида кремния.

В настоящей работе рассматриваются структурные и фотолюминесцентные свойства поликристаллических пленок 3C-SiC, выращиваемых на поверхности Si(111) путем карбонизации поверхности кремния в атмосфере углеводородов с одновременной, в процессе роста пленки, рекристаллизацией структуры слоя.

2. Описание эксперимента

Достаточно толстые (до $3 \mu\text{m}$) сплошные пленки карбида кремния выращивались в вакуумной технологической установке при температуре $T_{gr} \approx 900\text{--}1000^\circ\text{C}$ методом химической конверсии [14] с использованием только паров гексана C_6H_{14} . Время роста слоя составляло от 1 до 5 h при давлении паров углеводородов в реакторе $P_{\text{C}_6\text{H}_{14}} \approx 0.01\text{--}0.1 \text{ mTorr}$. Фоновое легирование

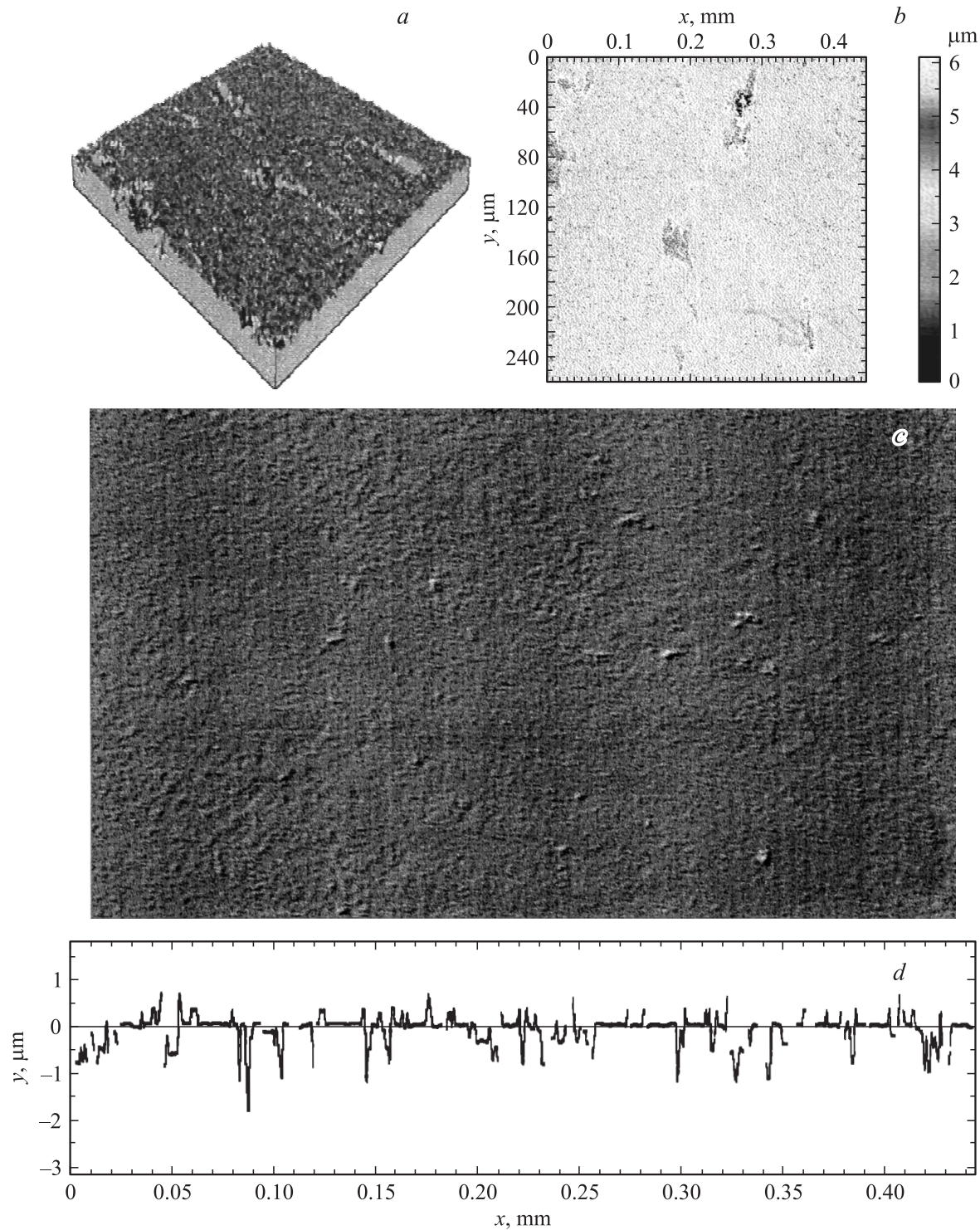


Рис. 1. Трехмерное (*a*) и двумерное (*b, c*) изображения структуры поверхности пленки, полученные методом интерференционной оптической микроскопии. *d* — профиль поверхности пленки.

выращенных пленок донорной примесью по данным электрофизических измерений составляло величину порядка $(1-3) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Морфология поверхности выращенных пленок изучалась методами интерференционной оптической микроскопии (WLI), сканирующей атомно-силовой (AFM)

и просвечивающей электронной (ТЕМ) микроскопии. В измерениях использован интерферометр видимого диапазона частот системы Taylor Hobson CCI 2000 A [15]. Фазовый состав выращенного слоя определялся методом рентгенодифракционного анализа (XRD) на дифрактометре ДРОН-4 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Спектр

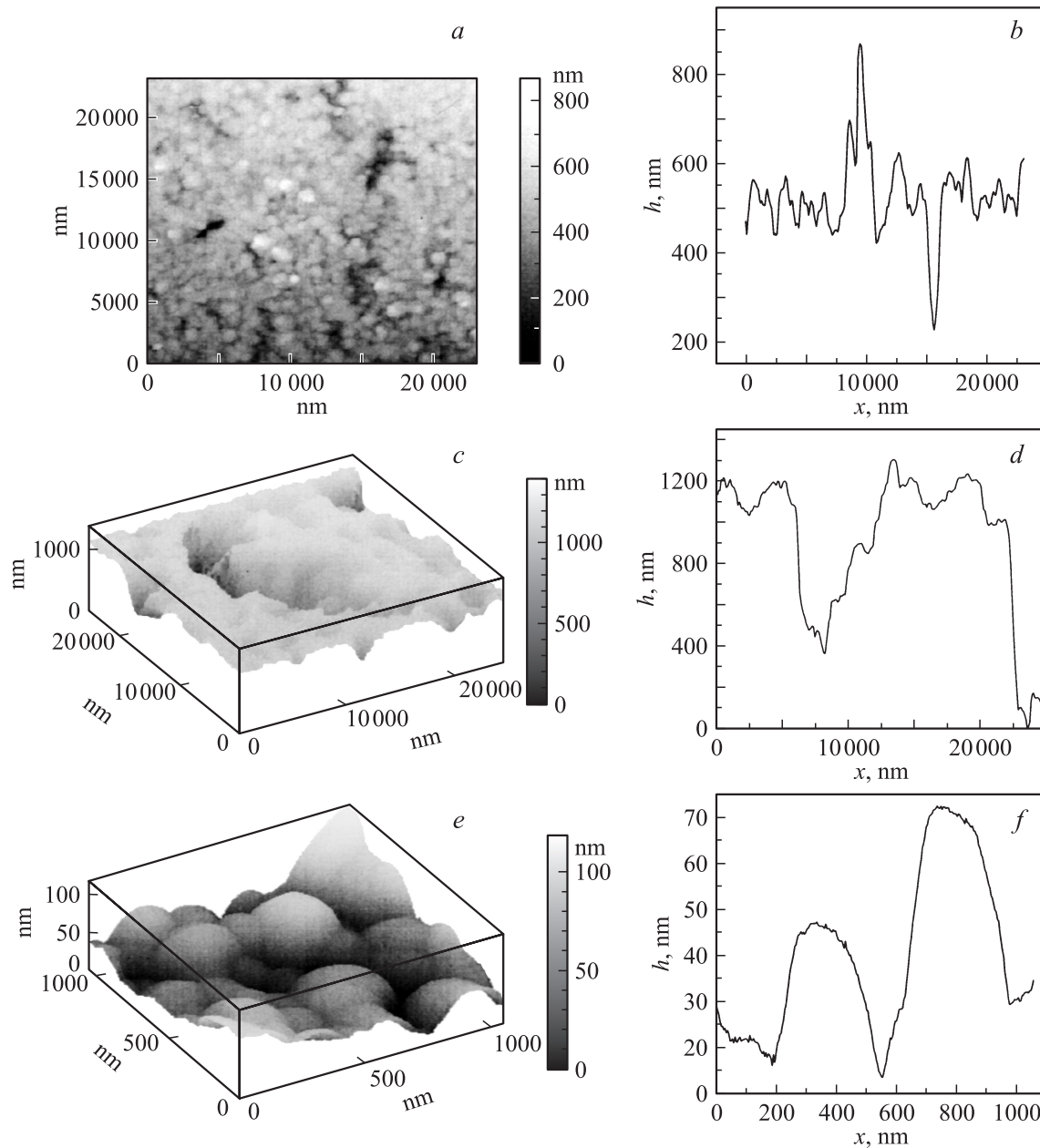


Рис. 2. Двумерное (*a*) и трехмерное (*c, e*) изображения поверхности пленки, полученные методом сканирующей зондовой микроскопии. *b, d, f* — профили поверхности пленки.

фотолюминесценции снимался при комнатной температуре при возбуждении электронной подсистемы слоя третьей гармоникой $\lambda_{\text{exit}} = 266 \text{ nm}$ ($E_{\text{exit}} = 4.66 \text{ eV}$) титан-сапфирового фемтосекундного лазера.

3. Морфология поверхности и кристаллическая структура выращиваемых пленок

Общий вид поверхности карбидного слоя (образец № 05-05), полученный методом интерференционной оптической микроскопии, показан на рис. 1, *a-c* (площадь

кадра на рис. 1, *c* составляет $S = 0.9 \times 0.9 \text{ mm}$). На рис. 1, *d* приведен профиль поверхности слоя. В измерениях использован интерферометр видимого диапазона частот системы Taylor Hobson CCI 2000 A [15]. Из рис. 1 видно, что образцы с большой толщиной карбидизированного слоя имеют довольно развитую морфологию поверхности и характеризуются достаточно большим значением параметра шероховатости $S_q \approx 0.45 \mu\text{m}$. Трехмерное (рис. 1, *a*) и двумерное (рис. 1, *b*) изображения фрагмента ($S = 0.25 \times 0.45 \text{ mm}$) поверхности образца показывают наличие довольно глубоких каверн, позволяющих провести качественную оценку средней толщины выращенного слоя. Средняя толщина пленки

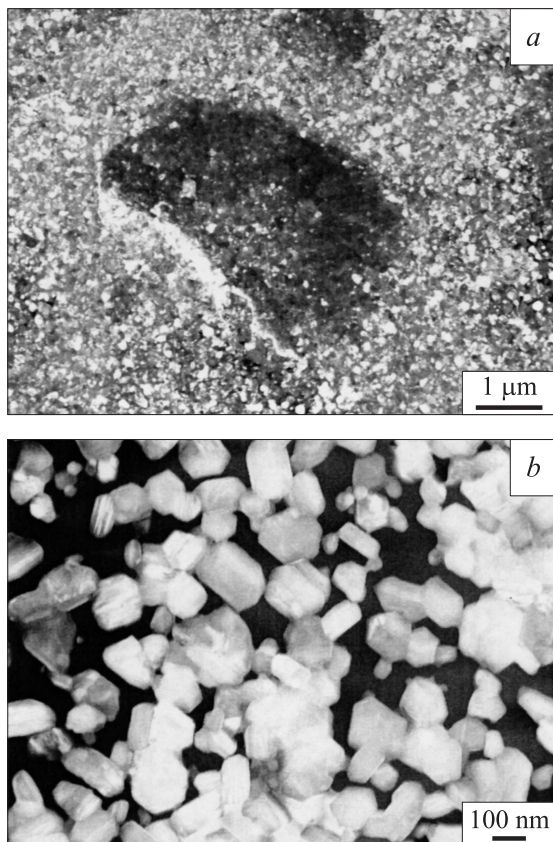


Рис. 3. Просвечивающая электронная микроскопия поликристаллической пленки 3C-SiC в толстой (a) и тонкой (b) частях фольги.

по данным рис. 1, b, d оценивается на уровне $\sim 3 \mu\text{m}$. Максимальный размах поверхности, равный разности амплитуд самого высокого пика и самой глубокой канавки на поверхности фрагмента пленки (рис. 1, b), соответственно равен по данным оптической интерферометрии величине $\sim 6 \mu\text{m}$.

Выводы интерференционной микроскопии дополняются данными сканирующей зондовой микроскопии (рис. 2). Согласно этим измерениям, поверхность слоя на площади $S = 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$ характеризуется следующими значениями основных параметров. Степень шероховатости поверхности на площади $S = 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$ по данным AFM оценивается на уровне 100 nm (рис. 2, e, f), размах поверхности на площади $S = 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$ — на уровне 1–1.5 μm (рис. 2, a–d). Согласно рис. 2, e, f, размер зерна поликристаллической пленки не превышает величины 0.4 μm . Различающиеся значения морфологических параметров, полученных методами WLI и AFM, вероятнее всего, связаны с неоднородностью структуры и проведением анализа указанными методами в различных местах поверхности пленки.

Более детальную информацию о структуре слоя можно получить, анализируя данные электронной микроскопии (рис. 3) в проходящем пучке. Микрокристал-

лическая структура пленки и неоднородность структуры ее поверхности хорошо видны на рис. 3, a. Здесь темные области соответствуют более выпуклым участкам поверхности, характеризующимся большей толщиной пленки. В тонком месте фольги электронная микроскопия выявляет поликристаллическую структуру пленки 3C-SiC(111) с размерами нанокристаллитов порядка 0.1–0.2 μm . Характерный размер нанокристаллитов, образующих поликристаллическую структуру пленки, можно оценить из рис. 3, b, на котором приведено увеличенное ($10\,000\times$) изображение структуры пленки в проходящем пучке на краю фольги с протравленными ионным пучком участками в наиболее тонких местах структуры. Вытравливание материала на тонких участках фольги (темный фон на рис. 3, b) позволяет более детально рассмотреть форму сросшихся микрокристаллитов кубического карбида кремния, образующихся в результате рекристаллизации карбидизированного слоя кремния.

Вид спектров XRD для структуры № 05-05 представлен на рис. 4. Спектры измерены на дифрактометре ДРОН-4 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с отклонением от основного пика на угол $\Delta\omega = -0.5^\circ$. В спектрах XRD отчетливо идентифицируются линии ($2\theta = 28.58^\circ$) и ($2\theta = 47.4^\circ$), связанные с отражением от нарушенных слоев подложки кремния Si(111) и Si(220) соответственно, и линия ($2\theta = 35.66^\circ$), совпадающая с пиком (111) кубической модификации карбида кремния 3C-SiC (PDF card N 291129). Некоторый сдвиг линий относительно их вычисленного положения можно объяснить деформацией решеток Si и SiC. Пик 3C-SiC(111) по углу поворота образца ω при неподвижном детекторе с широким окном имеет полуширину FWHM_ω около 3° . Другой пик этой фазы (3C-SiC(200)) при угле $2\theta = 41.1^\circ$ не регистрируется. Это обстоятельство позволяет предположить, что выращенные пленки являются осевой текстурой кубической модификации карбида кремния 3C-SiC с осью [111]. Кроме указанных выше линий в XRD-спектре образца присутствуют довольно

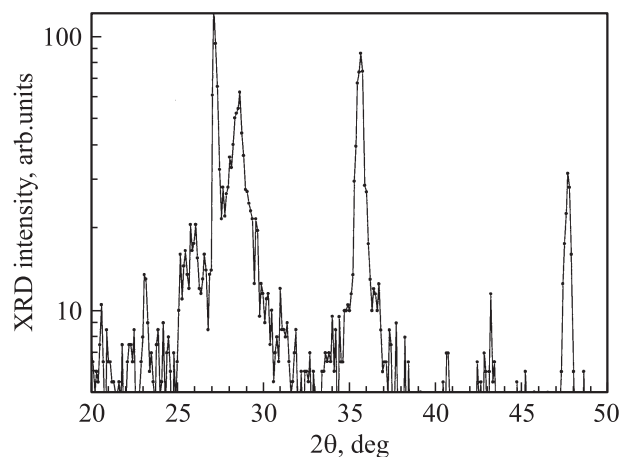


Рис. 4. Рентгенодифракционный спектр пленки 3C-SiC, выращенной на кремнии Si(111).

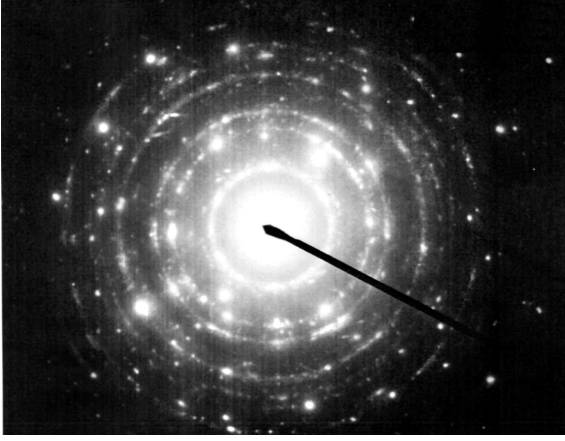


Рис. 5. Электронограмма слоя 3C-SiC(111), соответствующая тонкому участку пленки на рис. 3, а.

интенсивная линия с углом $2\theta = 27.23^\circ$ (данная линия отсутствует в пленках меньшей толщины) и ряд более слабых пиков. Некоторые из этих линий можно связать с дополнительными ромбоэдрическими фазами карбида кремния: $2\theta = 27.23^\circ$ — R-SiC(205); $2\theta = 40.65^\circ$ — 21R-SiC(1013); $2\theta = 43.1^\circ$ — 15R-SiC(0111), формируемыми в пленке в процессе рекристаллизации. Слабая линия с углом $2\theta = 26.04^\circ$ соответствует отражению от плоскости кремния Si(111) на CuK_β -линии излучения, которая не была полностью отфильтрована.

Формирование кубической модификации карбида кремния при выбранных условиях роста подтверждают и картины дифракции электронов (рис. 5) „на просвет“ от тонкого участка фольги, соответствующего изображению пленки на рис. 4, а. Характер колец и точек, наблюдаемых на электронограмме (рис. 5), указывает на формирование текстурированной поликристаллической структуры выращенной пленки. По дифракционной картине между проходящим (000) и дифрагиро-

Номера дифракционных колец на электронограмме (рис. 5) и соответствующие им значения индексов Миллера (hkl), а также величины межплоскостных расстояний d_{hkl} в решетке кубического карбида кремния, рассчитанные по формуле $d_{hkl} = \lambda/2r_{hkl}$ из экспериментальных данных и взятые из таблиц (PDF card N 291129)

Номер	hkl	d_{hkl} эксперимент	d_{hkl}^* (PDF card)
1	111	2.52	2.52
2	200	1.86	2.18
3	220	1.59	1.541
4	311	1.35	1.314
5	222	1.24	1.258
6	400	1.12	1.0893
7	331	1.02	0.9999
8	422	0.91	0.8895
9	511	0.86	0.8387
10	440	0.79	

ванным (hkl) пучками нетрудно оценить радиусы r_{hkl} дифракционных колец. Соответствующие величины межплоскостных расстояний d_{hkl} , полученные из условия $2r_{hkl}d_{hkl} = \lambda$, где $\lambda = 3.38$ — постоянная электронного микроскопа для использованных в эксперименте условий съемки, представлены в таблице. Здесь также для последовательности индексов Миллера (hkl) приведены значения межплоскостных расстояний d_{hkl}^* для кубической модификации карбида кремния 3C-SiC, взятые из таблиц (PDF card N 291129). Соответствие известных и найденных значений межплоскостных расстояний подтверждает вывод относительно формирования в выращенной пленке кубической фазы карбида кремния.

4. Спектр фотолюминесценции и механизмы излучения в карбидной пленке

На рис. 6 представлен спектр фотолюминесценции (ФЛ) изучаемого образца. Спектр регистрировался при комнатной температуре при возбуждении электронной подсистемы структуры третьей гармоникой $\lambda_{\text{exit}} = 266$ nm (4.66 eV) титан-сапфирового фемтосекундного лазера. В спектре фотолюминесценции присутствуют три отчетливо выраженные, достаточно широкие спектральные полосы с энергиями в максимумах 2.44, 3.00 и 3.66 eV. Крайняя левая на рис. 6 наименее интенсивная линия фотолюминесценции с максимумом на длине волны $\lambda = 508$ nm строго соответствует излучению на частоте непрямых $X_1^c - \Gamma_{25}^v$ -переходов и является традиционной для кубической модификации карбида кремния. Широкая средняя спектральная полоса, перекрывающая фиолетовую часть видимого диапазона длин волн от 380 до 450 nm изучалась в спектрах нанокристаллического карбида кремния. Излучение в этой части оптического диапазона наблюдалось как в пленках пористого карбида кремния [8,9], так и в слоях карбида кремния, имеющего нанокристаллическую структуру [10–13]. Сигнал фотолюминесценции в ультрафиолетовой области спектрального диапазона в данных работах связывался либо с эффектом размерного квантования в нанокристаллитах, либо с излучательными переходами с участием поверхностных состояний. Анализ значений энергий в критических точках зоны Бриллюэна показывает, что из других характерных энергий наблюдаемая линия соответствует прямым электронным переходам $X_3^c - X_1^c$ с энергией ~ 3 eV непосредственно внутри зоны проводимости кристаллов 3C-SiC [16].

Рассмотрим возможные механизмы возбуждения ФЛ в ультрафиолетовой части оптического диапазона частот. Заметим прежде всего, что наблюдаемый сигнал ФЛ никак не связан с дефектами структуры карбида кремния (дислокациями, вакансионными комплексами и т. д.), так как сигнал, обусловленный ими, перекрывает диапазон от 1.9 до 2.3 eV [11]. На спектральных кривых (рис. 6) отсутствует также линия с энергией 3.26 eV,

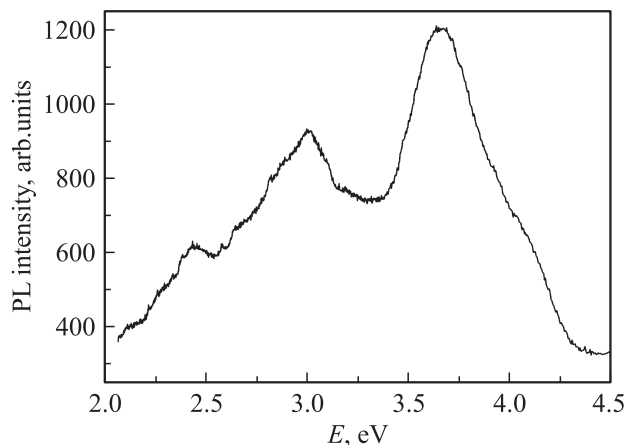


Рис. 6. Спектр фотолюминесценции ($T = 300$ К) гетероструктуры 3C-SiC/Si(111) при фотовозбуждении третьей гармоникой ($\lambda_{\text{exit}} = 266$ nm) титан-сапфирового фемтосекундного лазера.

характерная для вакансий кислорода в микровключениях диоксида кремния в 3C-SiC [17]. В некоторых работах появление линии в диапазоне 3.0 eV иногда связывается с излучением кристаллитов более широкозонной гексагональной (6H) либо ромбоэдрической (15R) фазы [12]. Используемые нами условия роста ($T_{gr} = 800\text{--}1000^\circ\text{C}$) и данные рентгенодифракционного и электронографического анализа заставляют исключить формирование в объеме пленки гексагональной фазы, сохраняя возможность излучения из кристаллитов, соответствующих ромбоэдрической фазе карбида кремния.

Наиболее интересной, расширяющей светоизлучающие свойства материалов четвертой группы в коротковолновую область спектра из представленных линий в спектре фотолюминесценции (рис. 6) является впервые наблюдаемая нами наиболее интенсивная линия на длине волны 340 nm. Отсутствие этой линии в ранее измеренных спектрах ФЛ связано с традиционным использованием для возбуждения более длинноволновых Ar- ($\lambda_{\text{exit}} = 488$ nm) либо He-Cd- ($\lambda_{\text{exit}} = 325$ nm) лазеров, что заведомо исключало возможность наблюдения этой линии в спектрах фотолюминесценции. Линия лежит в ближней части области глубокого ультрафиолета по энергии, превышающей ширину запрещенной зоны самой широкозонной карбидной фазы $E_g(4H\text{-SiC}) = 3.26$ eV.

Природа данной линии в настоящее время, однако, не совсем понятна, так как из всех энергий электронных переходов между критическими точками в энергетическом спектре кристаллического 3C-SiC наблюдаемой линии соответствуют только непрямые оптические переходы из L - в X -долину зоны проводимости. Энергия этих переходов, согласно последним теоретическим расчетам [18,19], равна 3.55 eV. К этой величине энергии близки и прямые излучательные переходы электронов в кремнии, однако максимумы излучения, соответствующие прямым переходам в кремнии ($E_g(\text{Si}) = 3.4$ eV для перехода $\Gamma_{25}-\Gamma'_{15}$ и $E_g(\text{Si}) = 3.8$ eV для перехода

$\Gamma_{25}-\Gamma'_2$), несколько смещены относительно наблюдаемого пика фотолюминесценции.

5. Заключение

Показано, что методом химической конверсии только из паров углеводородов на кремнии возможно выращивание достаточно толстых поликристаллических текстурованных пленок кубического карбида кремния с характерными размерами зерен порядка 0.1 μm . Спектр высокотемпературной фотолюминесценции указанных пленок содержит серию линий в ультрафиолетовой области спектра. Линия в спектре фотолюминесценции с длиной волны $\lambda = 340$ nm наблюдалась нами впервые.

Авторы благодарят А.В. Потапова и В.А. Боженина за помощь, оказанную при выращивании структур, Ю.И. Тарасову за обработку микроскопических снимков поверхности пленок и Е.А. Питиримову за помощь при анализе электронограмм.

Список литературы

- [1] S. Binetti, M. Donghi, S. Pizzini, A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni, N.A. Sobolev. *Solid State Phenomena* **57–58**, 197 (1997).
- [2] Л.К. Орлов, С.В. Ивин, Д.В. Шенгуров, Э.А. Штейнман. Письма в ЖТФ **25**, 10, 31 (1999).
- [3] L.K. Orlov, A.V. Potapov, N.L. Ivina, E.A. Steinman, V.I. Vdovin. *Solid State Phenomena* **69–70**, 377 (1999).
- [4] A.T. Blumenau, R. Jones, S. Öberg, P.R. Briddon, T. Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187 404 (2001).
- [5] W. Theiss. *Surf. Sci. Rep.* **29**, 3–4, 91 (1997).
- [6] O.G. Schmidt, K. Eberl. *Phys. Rev. B* **61**, 13 721 (2000).
- [7] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, Е.Г. Гук, А.Ю. Рогачев. ФТП **31**, 420 (1997).
- [8] T.L. Rittenhouse, P.W. Bohn, T.K. Hossain, I. Adesida, J. Lindsay, A. Marcus. *J. Appl. Phys.* **95**, 490 (2004).
- [9] J.Y. Fan, X.L. Wu, F. Kong, T. Qiu, G.S. Huang. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 171 903 (2005).
- [10] A. Haddad-Adel, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegawa. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181 904 (2006).
- [11] J. Yang, X. Wang, G. Zhai, N. Cue, X. Wang. *J. Cryst. Growth* **224**, 83 (2001).
- [12] L. Zhang, W. Yang, H. Jin, Z. Zheng, Z. Xie, H. Miao, L. An. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 143 101 (2006).
- [13] X.L. Wu, J.Y. Fan, T. Qiu, X. Yang, G.G. Siu, P.K. Chu. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026 102 (2005).
- [14] Л.К. Орлов, Ю.Н. Дроздов, В.Б. Шевцов, В.А. Боженин, В.И. Вдовин. ФТТ **49**, 596 (2007).
- [15] R.T. Blunt. *Proc. CS MANTECH Conf. Vancouver, Canada* (2006). P. 59.
- [16] L.A. Hemstreet, jr., C.Y. Fong. *Phys. Rev. B* **6**, 1464 (1972).
- [17] G. Siu, X. Wu, Y. Gu, X. Bao. *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1812 (1999).
- [18] В.В. Соболев, А.Н. Шестаков. ФТП **34**, 447 (2000).
- [19] G. Theodorou, G. Tsegas, E. Kaxiras. *J. Appl. Phys.* **85**, 2179 (1999).