

Спектры люминесценции гексагональных форм карбида кремния в мозаичных пленках, полученных методом твердотельной эпитаксии

© М.Е. Компан, И.Г. Аксянов, И.В. Кулькова, С.А. Кукушкин*, А.В. Осипов*, Н.А. Феоктистов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

* Институт проблем машиноведения Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 15 апреля 2009 г.)

Исследованы спектры люминесценции пленок карбида кремния, выращенных на кремнии методом твердотельной эпитаксии. Показано, что в зависимости от условий роста могут быть получены пленки различных политипов SiC, в том числе кубический и гексагональные политипы. Во многих случаях выращиваемые пленки являются смесью политипов, однако возможно и получение таких пленок, в которых преобладающим является материал гексагональной симметрии (в том числе возможно сосуществование двух близких по свойствам гексагональных фаз $4H$ и $2H$). Тем самым показано, что пленки карбида кремния, выращиваемые на кремнии методом твердотельной эпитаксии, перспективны для применения в качестве демпфирующих слоев при синтезе широкозонных гексагональных полупроводников на кремниевых подложках.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-08-00542, 09-03-00596, 08-08-12116-офи), программы РАН „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, Фонда поддержки науки и образования (Санкт-Петербург).

PACS: 78.55.-m, 78.66.-w

1. Введение

В последние годы резко возрос интерес к тугоплавким широкозонным полупроводникам, таким как SiC, GaN, AlN, BN, ZnO. Высокая подвижность электронов, большая величина электрического поля пробоя в сочетании с прекрасными термохимическими характеристиками обуславливают перспективы использования этих материалов для изготовления полупроводниковых приборов различного назначения. Реализация потенциальных возможностей этих материалов, однако, тормозится из-за отсутствия качественных эпитаксиальных слоев, для получения которых в свою очередь требуются подложки с параметрами, близкими к параметрам выращиваемых пленок. Для промышленного производства необходимо также, чтобы производство подложек было рентабельным.

Подложек, отвечающих этим критериям, в настоящее время нет. Наиболее экономичная и технологически освоенная подложка — кремниевая. Однако кремний является кубическим кристаллом, в то время как у GaN, AlN, ZnO основная фаза — гексагональная. Рассогласование параметров решетки между кремниевой подложкой и упомянутыми широкозонными материалами 19% и более, в то время как допустимым принято считать рассогласование порядка 4%. Принципиальное решение указанной проблемы состоит в создании тонких промежуточных демпфирующих слоев между основной подложкой и пленкой, предназначенной нести функцио-

нальную нагрузку. Этот прием используется достаточно широко, однако и в этом случае подбор материала промежуточного слоя и его технология являются непростой задачей.

Относительно недорогой, пригодный для промышленного использования способ выращивания пленок SiC на кремнии был разработан в [1,2]. Согласно этому способу, осаждение карбида кремния на кремнии происходит вследствие химического взаимодействия между монокристаллическим Si и газообразным монооксидом углерода CO.

Одним из достоинств этого способа является частичная компенсация упругих искажений решетки, возникающих при росте SiC, за счет образования вакансий в решетке материала подложки. Кроме того, как оказалось, взаимодействие между образовавшимися вакансиями приводит к их коагуляции и образованию пор в кремнии вблизи интерфейса роста Si/SiC. Микрофотографии таких пор приведены на рис. 1, *a, b*. Образование слоя пор имело двоякое влияние на наращиваемый слой карбида кремния. С одной стороны, материал над порами свободен от действия подложки и предположительно должен быть более высокого качества. С другой стороны, наличие и пор, и областей без пор должно приводить к неоднородности выращиваемой пленки. При этом утверждение о свободном состоянии материала над порой применительно к данному методу роста также требует более тщательного анализа. Так или иначе, при данном методе выращивания имеются неизбежные при-

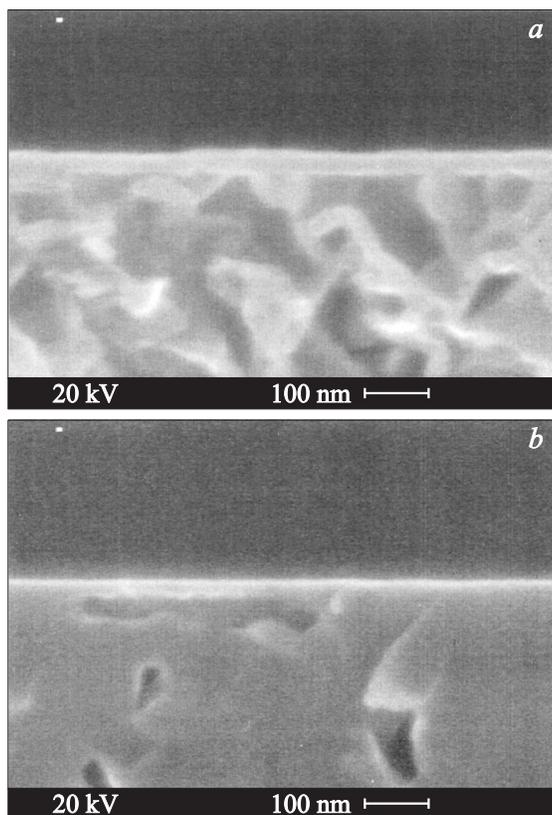


Рис. 1. Микрофотографии сколов пленок SiC и подложки Si, полученные при различных температурах синтеза, T , °C: *a* — 1300, *b* — 1250. На фотографии кремниевая подложка внизу, пленка карбида кремния видна как непрерывная полоса на границе подложки. Хорошо видны поры в объеме кремниевой подложки.

чины появления различий в свойствах разных участков пленки, что в свою очередь с большой вероятностью должно приводить к сосуществованию нескольких политипов (мозаичности) в такой пленке. Экспериментально появление нескольких фаз (политипов) в пленках, выращенных таким образом, было подтверждено в работе [3].

Парадоксально, но подобная неоднородность (мозаичность) может явиться положительным фактором в этом случае, если пленка предназначена для демпфирования различий между кремниевой подложкой и слоями гексагонального материала. Карбид кремния из-за близости масс и размеров между атомами подрешеток относительно легко (по крайней мере локально [4]) переходит из кубической решетки в гексагональную (или другие политипы; вообще материал имеет более 300 политипов различной симметрии). Именно благодаря легкости фазовой трансформации SiC может являться эффективным медиатором между материалами с разной симметрией, концентрируя дефекты несоответствия на границе между своими фазами. Можно полагать, что этот материал перспективен для использования в качестве переходного слоя между кубическим кремнием и гексагональными

полупроводниками. С учетом такого целенаправленного применения пленок SiC настоящая работа посвящена исследованию люминесценции именно гексагональных фаз SiC, появляющихся в пленках SiC, выращиваемых методом твердотельной эпитаксии на кремниевых подложках.

2. Методика эксперимента и исследовавшиеся образцы

Спектры люминесценции регистрировались в диапазоне температур 300–77 К. Для возбуждения использовался импульсный лазер с длиной волны 337 nm. Энергия фотона излучения такого лазера 3.7 eV. Эта величина превышает ширину запрещенной зоны наиболее широкозонных гексагональных фаз SiC, что позволяет исследовать весь набор возможных политипов. Дополнительно, поскольку эффективность возбуждения понижается при повышении энергии кванта возбуждения над шириной запрещенной зоны, такое условие эксперимента было благоприятно именно для исследования люминесценции широкозонных гексагональных политипов. Также относительно малая длительность импульса (6–8 ns) и малая частота повторения (25–50 Hz) позволяли минимизировать разогрев образца в эксперименте. Приведенные в работе спектры скорректированы на спектральную зависимость чувствительности установки.

Образцы пленок карбида кремния выращивались по методу твердотельной эпитаксии, как описано в [1,2].

В качестве образцов сравнения нами при тех же условиях регистрировались спектры люминесценции объемных монокристаллов. Сразу следует отметить, что исследовавшиеся образцы монокристаллов не демонстрировали простых спектров, которые можно было бы ясно интерпретировать и использовать как реперы при исследовании спектров пленок. Их люминесценция, как правило, была существенно менее интенсивной, а в спектрах проявлялись полосы, соответствующие нескольким политипам одновременно. Этот результат находится в согласии с данными обзора [4], где указывается, что даже номинально монокристаллический материал, как правило, содержит включения разных политипов.

3. Результаты экспериментов

Спектры люминесценции исследованных пленок SiC в большинстве случаев состояли из узких и широких полос и простирались от ближнего ультрафиолета на всю видимую область спектра. Спектры с несколькими линиями сосуществующих кубических и гексагональных политипов опубликованы нами ранее в [5]. При этом в области длин волн, соответствующей по энергии запрещенным зонам гексагональных политипов, заметное свечение наблюдалось у большинства образцов. У части образцов люминесценция в области гексагональных фаз была преобладающей.

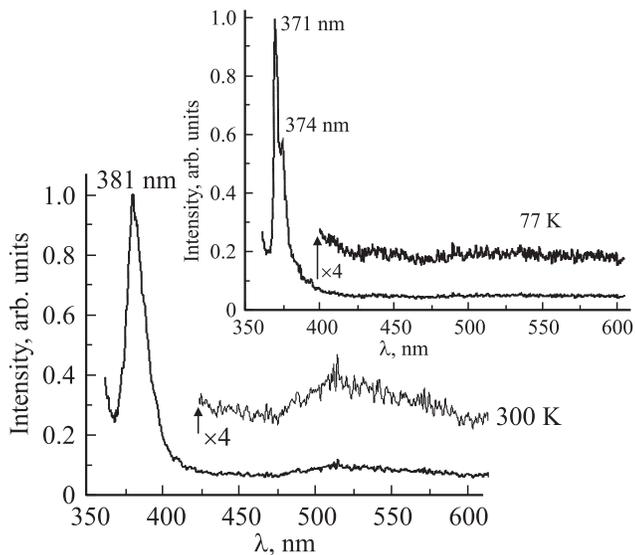


Рис. 2. Спектры люминесценции пленки SiC на Si-подложке с преобладающей полосой свечения гексагональных политипов $2H$ и $4H$. $T = 77$ и 300 K. Показано спектральное положение вершин пиков. Спектры нормированы и скорректированы на чувствительность установки. В области длинных волн ход спектров дополнительно показан в увеличенном виде для демонстрации отсутствия следов других политипов.

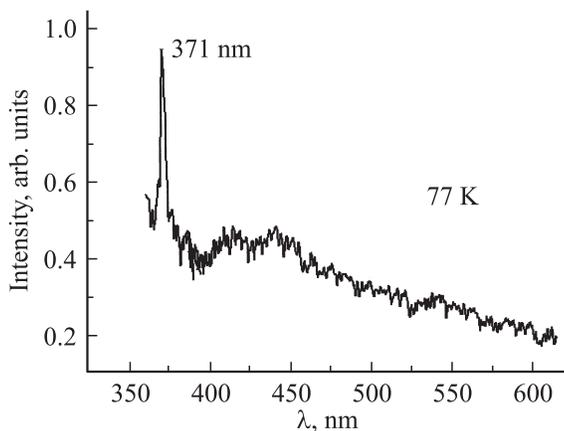


Рис. 3. Спектр люминесценции пленки SiC с признаками мозаичности (см. текст). $T = 77$ K.

Типичный пример такого спектра приведен на рис. 2. В этом случае спектр представлял собой единичную полосу уже при температуре 300 K, смещавшуюся в область больших энергий при понижении температуры образца. Как правило, в спектрах такого типа одиночная полоса расщеплялась при температурах ниже 120 – 130 K. Также наблюдались спектры, в которых линия, аналогичная показанной на рис. 2, сочеталась с широкой полосой в видимой области. Так, например, в спектре на рис. 3 наблюдается отчетливая узкая линия на длине волны 371 nm (FWHM 2.3 nm или 21 meV), наложившаяся на широкую бесструктурную полосу. Положение этой линии и ее малая ширина должны

свидетельствовать о высоком качестве люминесцирующего слоя. Широкая полоса, наблюдавшаяся в видимой области, скорее свидетельствует об обратном, так как такие полосы обычно связаны с наличием примесей или дефектов. Сочетание в одном спектре деталей, характерных для материала высокого качества и для материала низкого качества, указывает на правильность представления о мозаичном характере таких пленок.

В некоторых случаях в области коротковолнового края широкой полосы достаточно отчетливо проявлялась отдельная составляющая, которая по энергии попадала в диапазон, где следует ожидать краевую люминесценцию $6H$ -политипа (420 nm). Однако ни в одном из случаев в области края $6H$ -политипа не наблюдалось столь отчетливо выраженной полосы, как в области, соответствующей $2H$ – $4H$ -политипам.

4. Обсуждение результатов

В целом, исследование люминесценции подтверждает образование гексагонального SiC в указанных образцах пленок. Наиболее однозначно можно интерпретировать спектры, подобные показанному на рис. 2. В спектре такого типа достаточно узкая полоса расположена на длине волны 383 nm при комнатной температуре и вблизи 372 nm при температуре жидкого азота. На рис. 4 приведено сравнение экспериментально зарегистрированных положений составляющих этой полосы, полученных в настоящей работе, и значений энергий экситонов в зависимости от температуры для нескольких основных политипов SiC, взятых из [6,7]. Сравнение показывает, что при температурах вблизи комнатной полоса по энергии соответствует $4H$ -политипу. С понижением температуры полоса сдвигается в область коротких длин волн, и при температуре ниже примерно 120 – 130 K у

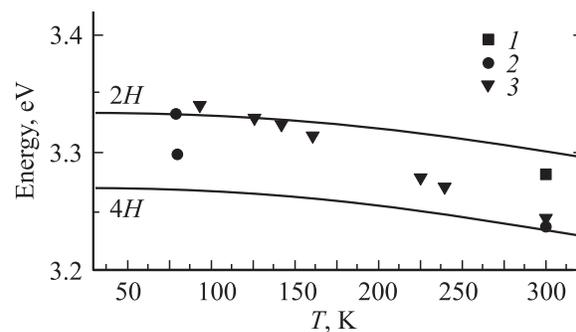


Рис. 4. Сопоставление положений полос люминесценции в спектрах SiC, найденных в настоящей работе и взятых из различных источников. 1 — положение узкой линии, интерпретируемой как $6H$ [8,10], 2 — положения вершин линий на спектрах, показанных на рис. 2, 3 — положения линий на спектрах, аналогичных показанному на рис. 2, для случая, когда низкотемпературный дублет не наблюдался. Линиями показаны зависимости энергии экситонов для $2H$ - и $4H$ -политипов из работ [6,7].

части образцов полоса расщепляется на две составляющие. Сообразуясь с их энергетическим положением, коротковолновую компоненту дублета с достаточной уверенностью можно отнести к $2H$ -политипу. Длинноволновая компонента дублета (в тех случаях, когда она присутствует) лежит примерно на 3 нм (на 1%) короче, чем можно было бы ожидать в случае $4H$ -политипа при 77 К. Такое отклонение от ожидаемого положения линии может быть связано с разными причинами — малостью размеров областей этого политипа или влиянием деформаций.

Наблюдающаяся эволюция спектра с температурой представляется понятной, если исходить из предположения о мозаичном характере пленок. Можно предположить, что пленка состоит в основном из широкозонного $2H$ -политипа. Свет возбуждения поглощается в основной массе пленки в $2H$ -политипе. В эксперименте при низкой температуре возбуждения локализируются и люминесцируют из фрагмента пленки $2H$ -политипа. При более высокой температуре возбуждения дрейфуют по материалу. Области $4H$ -политипа имеют меньшее значение E_g и служат коллекторами возбуждений, поэтому спектры при повышенных температурах соответствуют $4H$ -политипу.

Отметим также, что в спектрах, подобных показанному на рис. 3, единичная линия расположена на 371 нм, что совпадает с положением коротковолновой компоненты дублета. Это является дополнительным подтверждением того, что линия 371 нм является люминесценцией $2H$ -фазы, а линия 373 нм связана со свечением другой области материала. Так, если предположить, что дублет 371, 373 нм есть результат какого-то расщепления, то в отсутствие расщепления, когда дублет не наблюдается, линия должна была бы занимать промежуточное положение. Однако эксперимент этого не подтверждает.

Несмотря на то что люминесценция SiC давно изучается многими авторами, необходимо признать, что даже в случае явно выраженной полосы 370–380 нм остаются неясными некоторые моменты ее интерпретации.

Прежде всего, это достаточно интенсивная и быстрая люминесценция. Это обстоятельство плохо согласуется с тем, что карбид кремния является непрямозонным материалом. Имеется ряд факторов, учет которых позволяет ослабить указанное противоречие. Исследовавшиеся образцы представляли собой тонкие пленки, по всей видимости, мозаичного характера. Остается возможность того, что в отдельных участках пленки может проявляться эффект конфайнмента, который способен изменять как ширину запрещенной зоны, так и характер зонной диаграммы. В нашем случае с подобным объяснением не очень хорошо согласуется то, что интенсивность наблюдающейся линии высока, в то время как положение линии совпадает с положением в монокристаллах.

Тем не менее такое объяснение предлагается в ряде работ. В частности, в работе [8] полосу 380 нм в спектрах люминесценции пленок SiC на Si-подложках

приписывают именно проявлению квантового конфайнмента, причем в островках $6H$ -фазы, тем самым предполагая, что вызванный этим эффектом сдвиг достигает примерно 250 meV (напомним, в работах по пористому и нанокристаллическому кремнию считается, что подобный сдвиг может достигать 2.5 eV [9]).

В работе [10] в люминесценции нановискерсов $3C$ -SiC также наблюдались спектры с преобладанием узкой полосы 378 нм (300 К). Авторы особо подчеркивают высокую интенсивность люминесценции, которую трудно ожидать от непрямозонного материала. В этом случае авторы полагают, что люминесценция обусловлена включениями $6H$ -фазы в вискерсы, состоящие из $3C$ -фазы. По их мнению, такого типа дефекты должны обладать большой поляризуемостью и, следовательно, могут обладать большой силой осциллятора и обеспечивать интенсивную люминесценцию.

Полосу в спектрах пленок вблизи энергии 3 eV (точнее, выделенную составляющую широкой полосы) можно соотносить с краевой люминесценцией $6H$ -политипа. Эта составляющая не столь узка, как полоса на 380 нм, поэтому нет оснований предполагать ее экситонный характер. Тем не менее в большинстве случаев у этой полосы наблюдается сдвиг в область более коротких длин волн при понижении температуры, что свидетельствует в пользу предположения о принадлежности этой полосы к $6H$ -политипу.

Широкая полоса в видимой области, которая различается у разных образцов, по-видимому, не имеет единой природы. В этой полосе могут накладываться полосы люминесценции включений различных, более редких политипов, а также люминесценция дефектов.

Таким образом, некоторые детали в наблюдавшихся спектрах пока остаются без надежной интерпретации.

Нельзя также не отметить одно совпадение, представляющееся странным и маловероятным. Наиболее характерной деталью в полученных нами спектрах люминесценции была узкая линия в области 370–380 нм. Нами были проведены тщательные проверки, исключающие аппаратное происхождение этой линии. Выше при обсуждении результатов приведены достаточно подробные аргументы, позволившие на основании совокупности свойств интерпретировать ее с высокой степенью вероятности как линию экситонной люминесценции $2H$ - и $4H$ -политипов.

Тем не менее очень близкая по положению линия 372 нм (77 К)–385 нм (300 К) наблюдалась нами в работе [11] на кристаллах CdMnTe. В этом случае также были проведены тщательные проверки и, кроме того, найдены публикации других авторов, в которых либо сообщалось о наблюдении аналогичной линии, либо была показана возможность наблюдения линии в этой области (см. ссылки в [11]).

Наконец, во многих опубликованных работах других авторов, где приводятся спектры известного полупроводникового материала ZnO, также сообщается о линиях в данной области, например экситонного поглощения

3.38 eV [12] или линии люминесценции 3.35 eV (370 nm) при 9 K в [13].

Каждое отдельно взятое указанное наблюдение или факт не вызывает сомнения. В силу разнородности материалов, на которых наблюдается линия люминесценции в этой области, трудно предположить что-либо иное, кроме совпадения. Тем не менее наличие столь многократного совпадения заставляет обратить на это внимание.

5. Заключение

Результаты люминесцентных исследований пленок карбида кремния, выращенных на кремнии методом твердотельной эпитаксии, позволяют утверждать, что в зависимости от условий роста могут быть получены пленки различных политипов SiC, в том числе кубический и гексагональные политипы. Во многих случаях выращиваемые пленки являются смесью политипов, однако возможно получение и таких пленок, в которых преобладающим является материал гексагональной симметрии (в том числе возможно сосуществование двух близких по свойствам гексагональных фаз $4H$ и $2H$). Тем самым показано, что пленки карбида кремния, выращиваемые на кремнии методом твердотельной эпитаксии, перспективны для применения в качестве демпфирующих слоев при выращивании широкозонных гексагональных полупроводников на кремниевых подложках.

Список литературы

- [1] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. Патент РФ № 2008102398. Приоритет 22.01.2008.
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. ФТТ **50**, 1188 (2008).
- [3] Л.М. Сорокин, Н.В. Веселов, М.П. Щеглов, А.Е. Калмыков, А.А. Ситникова, Н.А. Феоктистов, А.В. Осипов, С.А. Кукушкин. Письма в ЖТФ **34**, 22, 88 (2008).
- [4] A.A. Lebedev. Semicond. Sci. Technol. **21**, R 17 (2006).
- [5] И.К. Аксянов, В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилиев, М.Е. Компан, Е.В. Коненкова, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, С.Н. Родин, Н.А. Феоктистов, Ш. Шарофидинов, М.П. Щеглов. Письма в ЖТФ **34**, 11, 54 (2008).
- [6] W.J. Choyke, L. Patrick, D.R. Hamilton. Proc. 7th Int. Conf. Semicond. / Ed. M. Hulin. Dunod, Paris (1964). 751 p.
- [7] R.P. Devaty, W.J. Choyke. Phys. Status Solidi A **162**, 5 (1997).
- [8] A. Kassiba, M. Makovska-Janusik, J. Bouchle, J.F. Bardeau, A. Bulou, N. Herlin-Boime. Phys. Rev. B **66**, 155 317 (2002).
- [9] G.D. Sanders, Y.-C. Chang. Phys. Rev. B **45**, 16, 9202 (1992).
- [10] L. Zhang, W. Yang, H. Jin, Z. Zheng, Z. Xie, H. Miao, L. An. Appl. Phys. Lett. **89**, 143 101 (2006).
- [11] И.Г. Аксянов, М.Е. Компан, М.В. Меш. ФТТ **49**, 4, 657 (2007).
- [12] W.Y. Liang, A.D. Yoffe. Phys. Rev. Lett. **20**, 2, 59 (1968).
- [13] M. Loretz, J. Lenzner, E.M. Kaidashev, H. Hochmuth, M. Grunemann. Ann. Phys. (Leipzig) **13**, 1, 39 (2004).