

# Структура и свойства карбида кремния, выращенного на пористой подложке методом сублимационной эпитаксии в вакууме

© Н.С. Савкина<sup>†</sup>, В.В. Ратников, А.Ю. Рогачев, В.Б. Шуман, А.С. Трегубова, А.А. Волкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 17 декабря 2001 г. Принята к печати 18 декабря 2001 г.)

Слой SiC выращен методом сублимационной эпитаксии в вакууме на пористом карбиде кремния. Пористый слой SiC толщиной  $\sim 10$  мкм изготовлен электрохимическим травлением разориентированной подложки 6H-SiC. Толщина выращенного эпитаксиального слоя составляла  $\sim 10$  мкм. Кристаллические и оптические свойства исходной подложки, пористого и эпитаксиального слоев исследовались рентгеновскими методами и методами инфракрасного отражения и фотолуминесценции. Показано, что характеристики эпитаксиального слоя SiC, выращенного на подложке с пористым слоем, улучшились по сравнению с характеристиками слоя SiC, выращенного на стандартной подложке.

## 1. Введение

Несмотря на заметный прогресс, достигнутый при выращивании подложек карбида кремния (SiC), структурные дефекты подложки, проникающие при последующем гомоэпитаксиальном росте в эпитаксиальный слой, способны значительно ухудшить характеристики приборов. Одним из способов уменьшения этого влияния является создание между подложкой и эпитаксиальным слоем пористой прослойки. Не так давно было показано, что при использовании подложек пористого карбида кремния (ПКК) количество дефектов в слоях, выращенных методом сублимационной эпитаксии в вакууме (СЭВ) [1], уменьшается по сравнению со слоями, выращенными на стандартных подложках. Однако наиболее распространенным методом получения эпитаксиальных пленок SiC является метод газофазной эпитаксии (ГФЭ). Поэтому в последующем в основном приводились результаты исследования эпитаксиальных слоев, выращенных на ПКК именно этим методом [2]. В данном случае наиболее существенным различием этих методов является среда, в которой находится образец во время эпитаксиального роста. Для СЭВ такой средой является вакуум, а для ГФЭ — чаще всего смесь силана с пропаном  $\text{SiH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$  и, что очень важно, водород. Присутствие водорода препятствует образованию на поверхности образца избыточного углерода. При нагреве в вакууме ПКК уже при сравнительно низких температурах мы наблюдали изменение цвета пористого слоя от коричневого до черного. Исследования методами оже-спектроскопии и инфракрасного (ИК) отражения подтвердили предположение об образовании избыточного графита в ПКК. Кроме того, в работе [3] при исследовании скола образца (эпитаксиальный SiC)–ПКК–(подложка SiC) методами рентгеновской микроскопии было обнаружено присутствие избыточного углерода не только в ПКК, но и в области эпитаксиального слоя, расположенной вблизи границы (эпитаксиальный SiC)–ПКК. Поэтому нам представляются важными исследования

эпитаксиального слоя, полученного методом СЭВ на ПКК, с применением разных методик (рентгеновских, инфракрасного отражения, фотолуминесценции).

## 2. Образец

В данной работе представлены результаты исследования гомоэпитаксиального слоя, выращенного методом СЭВ на подложке 6H-SiC фирмы CREE (концентрация нескомпенсированных доноров  $N_d - N_a = 4.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) после создания на ней промежуточного пористого слоя. Исходная подложка с полированными противоположными гранями (Si и C) была разориентирована на  $3.5^\circ$  по отношению к кристаллографической оси c.



**Рис. 1.** Рентгеновская топограмма исходного образца размером  $12 \times 12 \text{ мм}^2$ . Излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ , отражение  $(11\bar{2}.12)$ . Видны области с равномерным распределением базисных дислокаций (A) и с сильными локальными нарушениями (B).

<sup>†</sup> E-mail: nata.sav@pop.ioffe.rssi.ru

Экспериментальные значения радиусов кривизны  $R$ , напряжений  $\sigma_a$  и FWHM двух- и трехкристалльных кривых дифракции

Образец	$R, м / \sigma_a, ГПа$	FWHM (ДКД)		FWHM (ТКД)			
		(0006)	(00012)	(0006)		(00012)	
				$\theta$	$\theta-2\theta$	$\theta$	$\theta-2\theta$
Подложка	+70/0	22	25	10	11	11	9
Пористый слой	+13/ - 0.06	30	2 пика	13	13	18	2 пика
Эпитаксиальный слой	-72/ + 0.028	23	42	15	12	15	14

Примечание. Значения FWHM приведены в угл. сек.

После предварительного рентгенотопографического исследования подложки для дальнейших экспериментов был выбран кусок размером  $12 \times 12 \text{ мм}^2$ . Рентгеновская топограмма подложки представлена на рис. 1. На топограмме четко видны области с разной структурой. В области *A* дислокации распределены равномерно, в то время как в области *B* наблюдаются сильные локальные нарушения.

Пористый слой был образован на Si-границе исходной подложки методом электролитического анодного травления образца в растворе  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$  при плотности тока  $20 \text{ мА/см}^2$  и при освещении поверхности источником ультрафиолетового излучения. Толщина полученного слоя ПКК составляла  $\sim 10 \text{ мкм}$ .

Эпитаксиальный слой SiC толщиной  $10 \text{ мкм}$  был выращен методом СЭВ в вертикальном водоохлаждаемом кварцевом реакторе при температуре подложки  $\sim 1800^\circ\text{C}$ . Концентрация  $N_d - N_a$  в эпитаксиальном слое, определенная из вольт-фарадных характеристик, равнялась  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Рентгеновские измерения

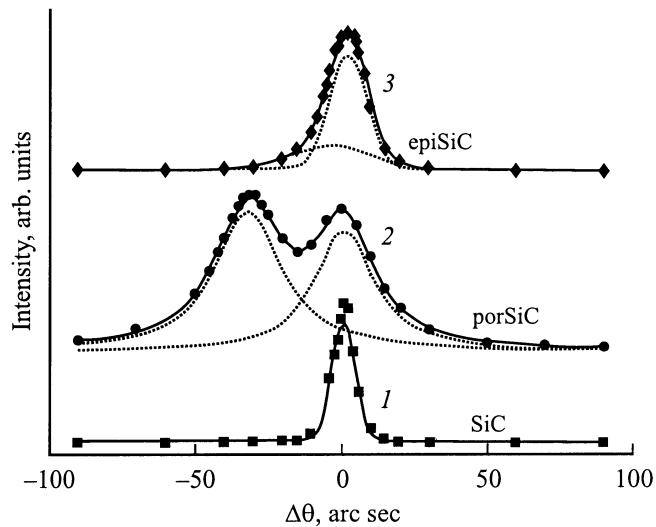
Рентгеновские измерения исходной подложки, пористого слоя и эпитаксиального слоя проводились на двух- и трехкристалльном дифрактометрах (ДКД и ТКД) с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha_1$ . Оценка макронапряжений проводилась по измеренным на ДКД радиусам изгиба образцов ( $R$ ). Измерения  $R$  заключались в регистрации углового смещения пика отражения от образца при его линейном сканировании в пучке рентгеновских лучей [4]. Структурное совершенство слоев контролировалось по угловой ширине дифракционной кривой на половине максимума (FWHM) для симметричных брэгговских отражений 0006 и 00012. При измерениях на ТКД использовались  $\theta$ - и  $(\theta-2\theta)$ -моды сканирования.

Значения радиусов кривизны  $R$  и рассчитанных из них биаксиальных напряжений  $\sigma_a$  для исходной подложки, ПКК и эпитаксиального слоя (ЭС), выращенного на нем, представлены в таблице. Изгиб исходного образца связан с разностью напряжений на противоположных гранях, возникших при их механической полировке. Оценка разности в напряжениях на гранях SiC (см., напри-

мер, [5]) дает значение  $\Delta\sigma_a = 0.14 \cdot 10^{-6} \text{ ГПа}$ . При расчете напряжений с использованием упругих констант из [6] учитывалась анизотропия упругих свойств SiC. Напряжения в приповерхностном слое на Si-границе в исследуемом образце являются сжимающими и увеличиваются после создания пористого слоя, на что указывает уменьшение радиуса кривизны образца. Рассчитанные из  $R$  по формуле Стоуни [7] биаксиальные сжимающие напряжения в ПКК равны  $\sigma_a = -0.06 \text{ ГПа}$ . Можно предположить, что источником напряжений являются силы электростатического отталкивания, связанные с неполным удалением электролита из пор. Для проверки этого предположения были проведены измерения кривизны ПКК на подобном образце, как непосредственно после его получения ( $R = +13 \text{ м}$ ), так и после прогрева образца в течение 1 ч в вакууме при  $700^\circ\text{C}$ . В результате такой термообработки изгиб ПКК исчез (размер пор не изменился). Помещение образца в раствор электролита на 15 мин вновь привело к изгибу образца до  $R = +59 \text{ м}$ , что доказывает правомерность предположения о влиянии электролита в порах исходного ПКК на его изгиб.

Высокотемпературный рост эпитаксиального слоя приводит к изменению знака изгиба на противоположный. Эпитаксиальный слой на ПКК вогнут, но растягивающие напряжения в нем малы ( $\sigma_a = +0.027 \text{ ГПа}$ ). Оценка величины напряжений проводилась без учета слоя ПКК между эпитаксиальным слоем и подложкой. В работе [8] было обнаружено уменьшение кривизны образцов при росте тонких ( $2 \text{ мкм}$ ) эпитаксиальных слоев на ПКК (образцы распрямлялись, оставаясь выпуклыми). В данной работе толщина ЭС на ПКК была в 5 раз выше, что и привело к изменению знака изгиба. Следует отметить, что процесс развития и релаксации термонапряжений при остывании образца до комнатной температуры имеет сложный характер, а упругие свойства и коэффициент температурного расширения ПКК неизвестны. Поэтому количественная оценка эволюции макронапряжений, возникающих при получении эпитаксиального SiC на ПКК, затруднена.

В таблице также приводятся значения FWHM, полученные с учетом кривизны образца и ненулевой дисперсии в рентгенооптической схеме дифрактометра. Исходный образец SiC имеет высокую плотность неравномерно распределенных дислокаций, приводящих к наличию в освещаемой рентгеновским пучком обла-



**Рис. 2.**  $(\theta-2\theta)$ -кривые отражения (00012) от исходной подложки SiC (1), пористого слоя por SiC (2) и эпитаксиального слоя epi SiC (3), полученные на трехкристальном дифрактометре.

сти кристалла угловых разориентаций кристаллической решетки. Это вызывает значительные трудности при анализе рентгеновской дифракции таких образцов из-за постоянно меняющейся формы кривой отражения при сканировании рентгеновским пучком по образцу. Поэтому критерием при выборе рабочей области для последующих измерений была симметричная форма получаемой на ТКД  $\theta$ -кривой отражений (0006) и (00012) исходного образца, указывающая на отсутствие угловых разориентаций кристаллической решетки.

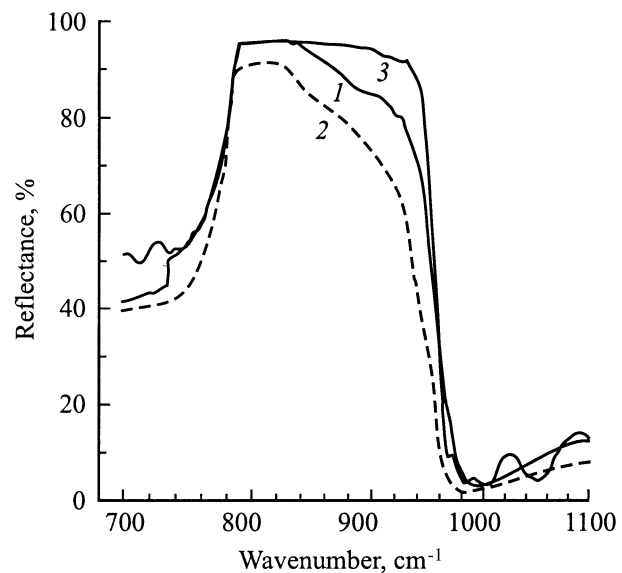
Для пористого слоя наблюдается возрастание значений ширины дифракционных кривых (FWHM) и существенное изменение их формы. На кривой отражения (0006), получаемой с помощью ДКД, появляется интенсивное диффузное рассеяние у основания узкого динамического пика. Для отражения (00012) из измерений на ТКД на  $(\theta-2\theta)$ -кривой видны два пика с угловым расстоянием  $\Delta\theta = 32$  угл.сек (рис. 2, кривая 2). Так как это отражение дает информацию о приповерхностном слое толщиной  $\sim 17$  мкм, а толщина слоя ПКК в данном образце  $\sim 10$  мкм, дифракционный пик при меньших углах  $\theta$  связан с отражением от ПКК, а при больших углах — с отражением от подложки. Максимум FWHM пика от ПКК на 1/3 выше, чем от подложки, расположенной под ним. Оценка деформации решетки вдоль главной кристаллографической оси  $c$  дает значение  $\epsilon_c = (d_{\text{por}} - d_{\text{SiC}})/d_{\text{SiC}} = \Delta\theta \operatorname{ctg} \theta = +2 \cdot 10^{-4}$ , где  $d_{\text{por}}$  и  $d_{\text{SiC}}$  — межплоскостные расстояния для ПКК и SiC,  $\theta$  — угол Брэгга. Дифракционные кривые для ЭС на ПКК вновь состоят из одного пика, и  $(\theta-2\theta)$ -кривая имеет асимметричную форму (рис. 2, кривая 3). В последнем случае дополнительная интенсивность, вероятно, связана с неоднородной деформацией

в области границы ПКК–(эпитаксиальный слой). Из измеренных биаксиальных напряжений при изгибе композиции (эпитаксиальный слой)–ПКК–подложка и с использованием соотношения между напряжениями в базисной плоскости для кристалла гексагональной сингонии  $\sigma_a$  и деформацией  $\epsilon_c$  (см., например, [9]) было рассчитано значение средней деформации в эпитаксиальном слое:  $\epsilon_c = -0.08 \cdot 10^{-4}$ .

Исходя из анализа полученных данных можно сделать следующий вывод: несмотря на то что значения FWHM пиков несколько выше для всех отражений по сравнению с исходным образцом, наблюдаемая однородность кривых по площади эпитаксиального слоя и низкие значения биаксиальных напряжений в эпитаксиальном слое выгодно отличают его от исходной подложки SiC.

### 3.2. Инфракрасная спектроскопия

Измерения спектров отражения в инфракрасной области проводились с помощью спектрофотометра ИКС-29 с приставкой ИПО-22, позволявшей получать спектры от локальных областей размером  $2.5 \times 2.5$  мм<sup>2</sup>. На рис. 3 приведены спектры отражения вблизи области решеточного резонанса, границы которого соответствуют энергиям поперечного оптического (TO) и продольного оптического (LO) фононов (788 и 970 см<sup>-1</sup> соответственно). Кривая 1 соответствует спектру исходного образца в малodefектной области (точка А топограммы). В сильнодефектной области В вершина спектра была на  $\sim 2\%$  ниже. Кривая 2 соответствует спектру отражения пористого слоя в области точки В. Спектр пористого слоя в районе точки А лежит несколько выше кривой 2 (не приведен); при этом разница между спектрами в точках А и В для пористого слоя больше,



**Рис. 3.** Спектры инфракрасного отражения исходной подложки в области А (1), пористого слоя в области В (2), эпитаксиального слоя в области А (3).

чем для исходного образца. Кривая 3 соответствует спектру ЭС на ПКК.

Спектр ПКК имеет характерное снижение отражения в окрестности частоты  $LO$ -фонона, что впервые отмечалось в работе [10]. Такое изменение формы спектра авторы связывают с тем, что полоса  $TO$ -фононов обусловлена в основном ближним порядком, тогда как  $LO$ -фононная полоса зависит от промежуточного и дальнего порядков, которые сильнее нарушаются при формировании пористой структуры. Как видно из рисунка, в спектре ЭС на ПКК (кривая 3) в области  $LO$ -фонона отражение заметно выше, чем у исходного образца, что свидетельствует о более высоком структурном совершенстве. Следует отметить, что хотя в спектре эпитаксиального слоя, выращенного на контрольной подложке, (не приводится) отражение в основной полосе выше, чем у исходного образца, однако полоса имеет менее плоскую вершину по сравнению с кривой 3. Кроме того, в спектре отражения для ЭС на ПКК наблюдалась четкая интерференционная картина в области  $4000-1000\text{ см}^{-1}$  (частично показана на рис. 3), что свидетельствует о плоскопараллельности эпитаксиального слоя и позволяет определить его толщину неразрушающим методом. В данном образце толщина эпитаксиального слоя составила  $10\text{ мкм}$ . В спектре эпитаксиального слоя на контрольном образце интерференция была очень слабо выражена.

Таким образом, данные ИК спектроскопии свидетельствуют о структурном совершенстве эпитаксиального слоя, выращенного на ПКК.

### 3.3. Фотолюминесценция

Измерения время-разрешенной фотолюминесценции (ФЛ) проводились в максимуме регистрируемого импульса при  $90\text{ К}$  как на исходной подложке, так и на эпитаксиальном слое, выращенном на ней после формирования промежуточного пористого слоя, в точках  $A$  и  $B$ , отмеченных на топограмме (рис. 1). Возбуждение осуществлялось излучением импульсного азотного лазера (энергия фотонов  $h\nu = 3.68\text{ эВ}$ ) с диаметром пятна  $\sim 0.2\text{ мм}$ . Спектры ФЛ регистрировались в диапазоне энергий  $h\nu = 3.10-1.75\text{ эВ}$  с помощью спектрометра ДФС-12 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79. На рис. 4 приведены спектры ФЛ исходной подложки (кривая 1) и ЭС на ПКК (кривая 2), снятые в сильнодефектной области  $B$  исходной подложки. Спектр ФЛ для ЭС на ПКК, снятый в малодефектной области  $A$  исходной подложки, и более подробная часть спектра в экситонной области приведены на рис. 5 (кривая 1 и вставка). Спектр ФЛ исходной подложки в области  $A$  (не приводится) был подобен спектру на рис. 4, но имел меньшую интенсивность в диапазоне  $h\nu = 1.8-2.4\text{ эВ}$ . Для сравнения на этом же рисунке приведен спектр ФЛ контрольного эпитаксиального слоя, выращенного на исходной подложке без создания промежуточного пористого слоя (кривая 2).

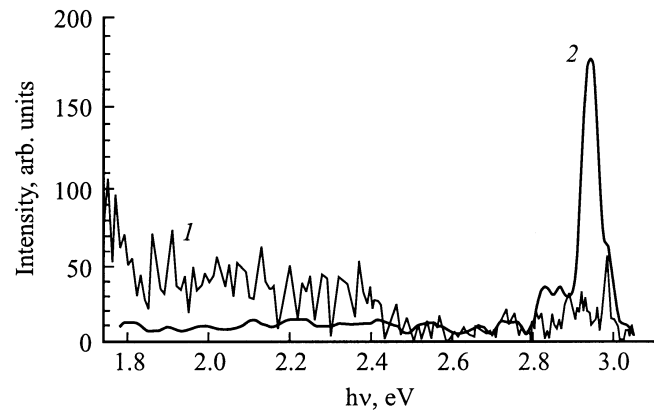


Рис. 4. Спектры время-разрешенной фотолюминесценции в максимуме регистрируемого импульса при энергии возбуждения  $3.68\text{ эВ}$ , температуре  $90\text{ К}$  для исходной подложки (1) и ЭС на ПКК (2) в области  $B$ .

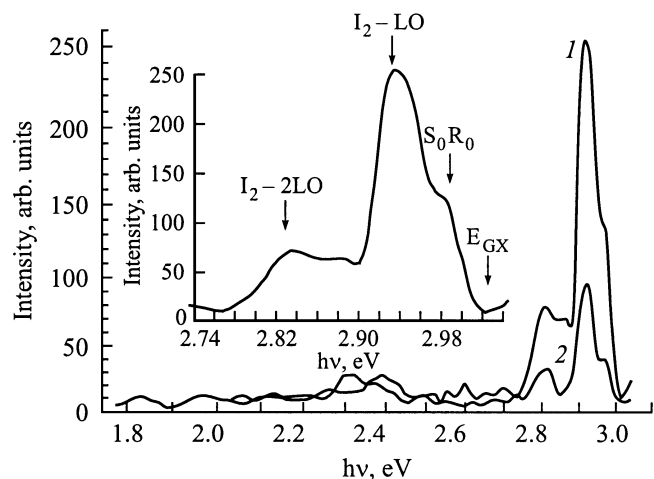


Рис. 5. Спектры время-разрешенной фотолюминесценции в максимуме регистрируемого импульса при энергии возбуждения  $3.68\text{ эВ}$ , температуре  $90\text{ К}$  для ЭС на ПКК в области  $A$  (1) и для контрольного эпитаксиального слоя, выращенного непосредственно на подложке, (2). На вставке — экситонная часть спектра 1 в увеличенном масштабе.

Во всех полученных спектрах наблюдались полосы с энергиями  $2.99$ ,  $2.94$ ,  $2.83$  и  $2.4\text{ эВ}$ . Классификация и обозначение линий проводились в работах [11,12]. Полосу с энергией  $2.99\text{ эВ}$  авторы идентифицируют с бесфононной рекомбинацией экситона, связанного на нейтральном доноре — азоте, находящегося в кубическом окружении (полоса  $S_0R_0$ , энергия  $2.992\text{ эВ}$ ). Полоса  $2.94\text{ эВ}$  образуется из линий аннигиляции свободного экситона с фононами  $TA$  ( $2.982\text{ эВ}$ ),  $LA$  ( $2.954\text{ эВ}$ ),  $TO$  ( $2.933\text{ эВ}$ ),  $LO$  ( $2.924\text{ эВ}$ ). Полоса  $2.83\text{ эВ}$  также наблюдается всегда, и мы ее связываем с  $2LO$ -повторением линии свободного экситона. Полосу при  $h\nu \approx 2.4\text{ эВ}$  связывают с люминесценцией дефектов.

Сравнивая спектры ФЛ, полученные на ЭС на ПКК и ЭС, можно сделать следующие выводы: 1) интенсивность „дефектной“ полосы в обоих спектрах примерно одинакова, но меньше, чем в спектре исходной подложки; 2) интенсивность экситонного пика на ЭС на ПКК более чем в 5 раз превышает интенсивность пика в спектре исходной подложки, в 2.5 раза — интенсивность пика в спектре эпитаксиального слоя; 3) интенсивность экситонных пиков в спектре ЭС на ПКК мало зависит от дефектности подложки (области А и В).

#### 4. Заключение

Показано, что наличие пористой прослойки между подложкой и эпитаксиальным слоем не является препятствием для получения качественных слоев. Рентгеновские измерения и данные ИК спектроскопии четко свидетельствуют о более высоком структурном совершенстве эпитаксиального слоя, выращенного на ПКК, по сравнению с эпитаксиальным слоем, выращенным непосредственно на подложке. Рентгеновские топограммы, снятые от ЭС на ПКК при разных отражениях (в данной работе не приводятся), также указывают на улучшение структуры слоя. Наличие более крупных пор вблизи границы ПКК–(эпитаксиальный слой) [3] не является препятствием для получения четкой интерференционной картины в спектре отражения, которая свидетельствует о плоскопараллельности ЭС на ПКК и позволяет определить его толщину неразрушающим методом. Сравнение спектров ФЛ, полученных на ЭС на ПКК и контрольном эпитаксиальном слое, показало, что „дефектная“ полоса присутствует в обоих спектрах и примерно одинакова по интенсивности, но меньше, чем в спектре исходной подложки. Существенным их различием является то, что интенсивность экситонного пика ЭС на ПКК более чем в 5 раз превышает интенсивность пика исходной подложки и в 2.5 раза интенсивность пика контрольного эпитаксиального слоя. В заключение следует отметить, что необходимы дальнейшие исследования не только по оптимизации параметров ПКК, но и всего процесса СЭВ на пористом слое.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 01-02-17907 и 00-02-16760).

Авторы выражают благодарность проф. R. Madar за предоставление подложки и А.М. Данишевскому за полезные обсуждения.

#### Список литературы

- [1] M. Mynbaeva, N. Savkina, A. Zubrilov, N. Sereдова, M. Scheglov, A. Titkov, A. Tregubova, A. Lebedev, A. Kryzhanovskii, I. Kotousova, V. Dmitriev. *Mater. Res. Soc. Symp.* (2000) v. 587(C), p. 08.6.1.
- [2] M. Mynbaeva, S.E. Sadow, G. Melnychuk, I. Nikitina, M. Scheglov, A. Sitnikova, N. Kuznetsov, M. Mynbaev, V. Dmitriev. *Appl. Phys. Lett.*, **78** (1), 117 (2001).

- [3] L.M. Sorokin, J.L. Hutchison, J. Sloan, G.N. Mosina, N.S. Savkina, V.B. Shuman, A.A. Lebedev. *Technical Digest of 1 Conf. on SiC and Related Materials — ICSCRM2001* (Tsukuba, Japan, 2001) p. 408.
- [4] G. Rozgoniy, P. Petroff, M. Panish. *J. Cryst. Growth*, **27**, 106 (1974).
- [5] A.-J. Schell-Sorokin, R.M. Tromp. *Phys. Rev. Lett.*, **64** (9), 1039 (1990).
- [6] *Properties of advanced semiconductor materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, ed. by M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev and M.S. Shur (A. Wiley-Interscience Publication, J. Wiley & Sons Inc., 2001).
- [7] G. Stoney. *Proc. Royal Soc. (London)*, Ser. A82, 172 (1925).
- [8] Н.С. Савкина, В.В. Ратников, В.Б. Шуман. *ФТП*, **35** (2), 159 (2001).
- [9] C. Kisielowski, J. Kruger, S. Ruvimov, T. Suski, J.W. Ager III, E. Jones, Z. Liliental-Weber, M. Rubin, E.R. Weber, M.D. Bremser, R.F. Davis. *Phys. Rev. B*, **54** (24), 17745 (1996).
- [10] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, П.А. Иванов. *ФТП*, **29** (12), 2122 (1995).
- [11] M. Ikeda, T. Hayakawa, S. Yamagiva, H. Matsunami, T. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, **50**, 8215 (1979).
- [12] А.М. Данишевский, А.Ю. Рогачев. *ФТП*, **30** (1), 17 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

#### Structure and properties of silicon carbide, grown on porous substrate by vacuum sublimation epitaxy

N.S. Savkina, V.B. Ratnikov, A.Yu. Rogachev, V.B. Shuman, A.S. Tregubova, A.A. Volkova

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A homoepitaxial SiC layer was grown by the vacuum sublimation epitaxy on porous silicon carbide. A thick (about 10  $\mu\text{m}$ ) porous SiC layer was fabricated by electrochemical etching the off-axis 6H-SiC substrate. The thickness of epitaxial layer was about 10  $\mu\text{m}$ . Initial substrate, porous and epitaxial layers were investigated by X-ray, infrared reflection and photoluminescence methods. It was shown that the characteristics of SiC epitaxial layer grown on porous substrate had improved as compared to those of SiC layer grown on standard substrate.