

05;06

Особенности структуры пористого слоя карбида кремния, полученного электрохимическим травлением на подложках 6H-SiC

© Л.М. Сорокин, Н.С. Савкина, В.Б. Шуман,
А.А. Лебедев, Г.Н. Мосина, Дж. Хатчисон

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail:lev.sorokin@mail.ioffe.ru
Department of Materials, Oxford University, Parks Road, Oxford OX1 3PH, UK

Поступило в Редакцию 2 июля 2002 г.

Проведено электронно-микроскопическое исследование поперечных срезов (11–20) структуры: подложка (6H-SiC) — пористый слой — эпитаксиальный слой 6H-SiC. Между порой (пустотой) и не подвергшимся травлению материалом карбида кремния выявлен промежуточный слой, состоящий из нарушенной области, включающей в себя двумерные дефекты, и полностью аморфной части. Локальные (~ 3 nm) энергодисперсионные рентгеновские спектры (ЭДРС), полученные с разных участков поперечного среза исследуемой структуры, показали обогащение углеродом промежуточного слоя в сравнении со стехиометрическим составом подложки. Слой эпитаксиального SiC непосредственно в месте контакта с пористым слоем сохраняет избыток углерода.

Пористый карбид кремния (ПКК) в виде слоев, как и в случае кремния полученных электрохимическим травлением соответствующих массивных кристаллов, продолжает привлекать внимание исследователей и разработчиков новых полупроводниковых приборов. Это обусловлено тем, что у этого материала выявлена интенсивная фотолюминесценция при комнатной температуре, в десятки и сотни раз превышающая интенсивность исходного кристалла в том же спектральном диапазоне [1–3]. Имеется ряд работ, в которых устанавливается связь повышенной фотолюминесценции с особенностями структуры слоя ПКК. Так, в [4] предполагается, что наблюдаемое явление обусловлено образованием дефектных центров, образующихся при взаимодействии электролита с поверхностью карбида кремния. Данишевский и др. [5–7] сделали предположение, что образующаяся в пористом слое наноразмерная

фаза кубического карбида кремния (3C-SiC) в значительной степени ответственна за наблюдаемую эмиссию фотолюминесценции. Причем ими было показано [7], используя ПЭМ и катодоллюминесценцию, что слой наночастиц находится на определенной глубине, а не вблизи поверхности, как отмечалось в [4]. Интерес к пористым слоям вызван еще и возможностью получения совершенных эпитаксиальных слоев на слое 6H-SiC ПКК, поскольку после травления следует ожидать уменьшения концентрации дефектов в карбиде кремния, которые могли бы прорасти в эпитаксиальный слой, ухудшая его структурное совершенство [8].

В настоящей работе для получения новых данных о структуре пористого слоя карбида кремния использовался электронный микроскоп JEM 4000EXII и EM 3000F с приставкой, снабженной полупроводниковым Si(Li) детектором и позволяющей получать локальные (с области ~ 3 nm) энергодисперсионные рентгеновские спектры.

Для получения пористого слоя использовалась часть коммерческой пластины 6H-SiC ($N_d - N_a = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, фирма CREE), разориентированной на 3.5° по отношению к оси „с“. Рабочая грань (0001)Si была полирована, противоположная — механически шлифована. Анодирование осуществлялось в электролите $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 1 : 2$ при освещении образца источником ультрафиолетового света при плотности тока 20 mA/cm^2 в течение 20 min. Рост тонких (толщиной до нескольких микрон) эпитаксиальных пленок 6H-SiC на слое ПКК осуществлялся в вертикальном кварцевом водоохлаждаемом реакторе методом сублимации в вакууме при температуре 2000°C [9]. В связи с этим отмечалось также, что в процессе высокотемпературной обработки при наращивании эпитаксиального слоя структура ПКК может меняться [10].

Исследования показали, что структура пористого слоя, толщиной $\sim 35 \mu\text{m}$ для использованного режима анодного травления, неоднородна по глубине. Вблизи нижней границы подложка — пористый слой поры в проекции на плоскость изображения представляют собой искаженные треугольники, имеющие тенденцию выстраиваться в зигзагообразные цепочки вдоль направлений, близких к нормали к базисной плоскости (0001). Основания треугольников параллельны линии пересечения этой плоскости (0001) плоскостью проекции (11–20). Вершины треугольников направлены в сторону верхнего интерфейса пористый слой — эпитаксиальный слой. Нижний интерфейс достаточно резкий, отклонение

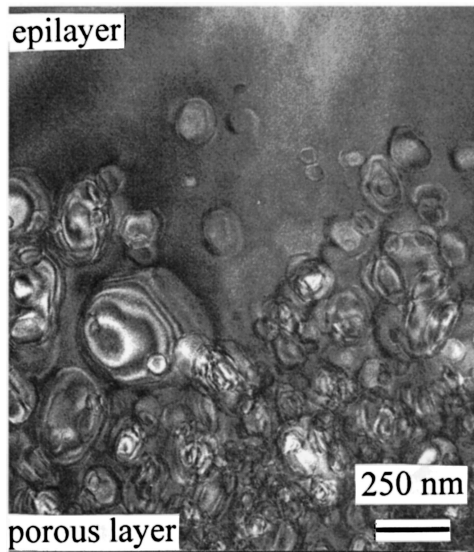


Рис. 1. Поперечный срез (11–20). Структура пористого слоя вблизи верхней границы раздела эпитаксиальный слой–пористый слой.

от плоскопараллельного на длине границы $\sim 10 \mu\text{m}$ составляет не более 30 nm. В среднем расстояние между соседними порами вдоль нижней границы равно длине основания треугольника, которое варьирует в пределах 60–75 nm. Линейная плотность пор вдоль нижней границы составляет $\sim 1.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, что позволяет оценить пористость слоя не более 10%. Вблизи основания треугольных фигур травления можно наблюдать так называемые „рукава“ (длиной 120–150 nm), вытянутые по направлениям, составляющим угол 60° с [0001]. На изображениях с большим увеличением виден ступенчатый характер границы „рукавов“, что свидетельствует о том, что фигуры травления и их выстраивание определяются структурной симметрией материала.

Структура пористого слоя толщиной около $1.5 \mu\text{m}$ вблизи верхнего интерфейса существенно отличается в сравнении с таковой у нижнего интерфейса (рис. 1). Прежде всего, эта граница нерезкая, с большим разбросом пор по размерам (30–400 nm). Поры имеют форму неправильных гексагонов с одной из сторон, расположенной параллельно

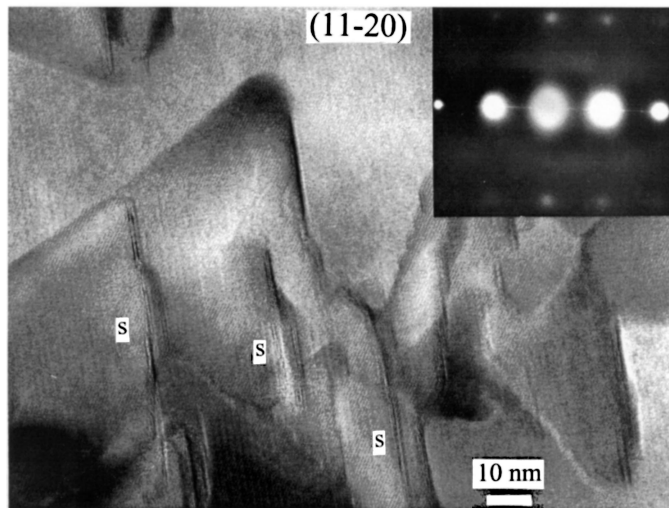


Рис. 2. Поперечный срез (11–20). Наложение по толщине нескольких пор в форме треугольников. Вставка — микродифракционная картина с области, содержащей двумерные дефекты (S).

линии пересечения плоскости (0001) плоскостью поперечного среза исследуемого образца (11–20). Кроме того, явного объединения гексагонов в цепочки не наблюдается. На изображении пор больших размеров видны интерференционные (толщинные) полосы, что свидетельствует о том, что поры являются не плоскими образованиями, а имеют объем. Наличие пор большого размера вблизи верхнего интерфейса в сравнении со средним размером пор вблизи границы подложка–пористый слой, по-видимому, может быть объяснено полирующим действием сублимационного травления образца в реакторе на начальной стадии эпитаксиального роста. Как показано в [10], прежде чем происходит наращивание эпитаксиального слоя, толщина пористого слоя уменьшается на единицы микрометров.

Независимо от размера поры, на ее границе с совершенной областью в месте пересечения с базисной плоскостью (0001) наблюдается вдоль всей границы область с повышенным темным контрастом. В отдельных местах этой области выявляются интерференционные полосы (рис. 2). На соответствующей микродифракционной картине (вставка

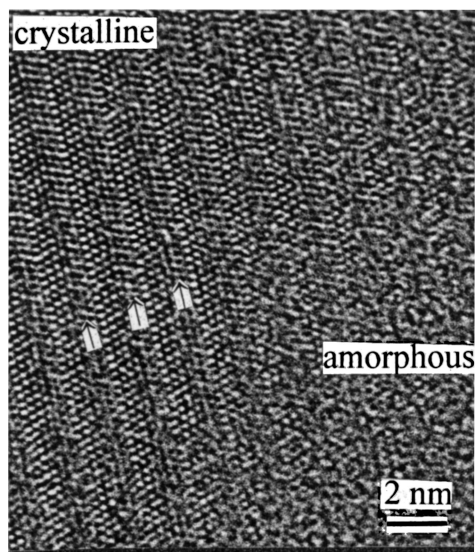


Рис. 3. Поперечный срез (11–20). Изображение с высоким разрешением области поры с переходной структурой. Стрелками обозначены атомные ряды с нечетким контрастом отдельных атомов.

на рис. 2) видны интенсивные и резкие штрихи (тяжи), соединяющие след первичного пучка с (0002) отражениями. Эти штрихи направлены перпендикулярно выше рассмотренной границы. Анализ изображений и направления тяжей свидетельствует о том, что последние вызваны двумерными дефектами, лежащими в плоскостях базиса (0001), перпендикулярных плоскости изображения.

На изображениях с высоким разрешением можно выявить промежуточную область между совершенной решеткой SiC и порой (пустотой). В ней можно наблюдать постепенный переход структуры от идеально упорядоченной к полностью аморфизованной (рис. 3). На этом изображении хорошо видно, как исчезает четкость изображения определенных атомных плоскостей, т. е. отдельные „атомы“ в этих атомных слоях не разрешаются. Причем диффузный характер изображения этих плоскостей повторяется через определенное количество атомных слоев с резким изображением отдельных атомов. Таким образом, можно предположить, что нарушение четкости изображения определенных

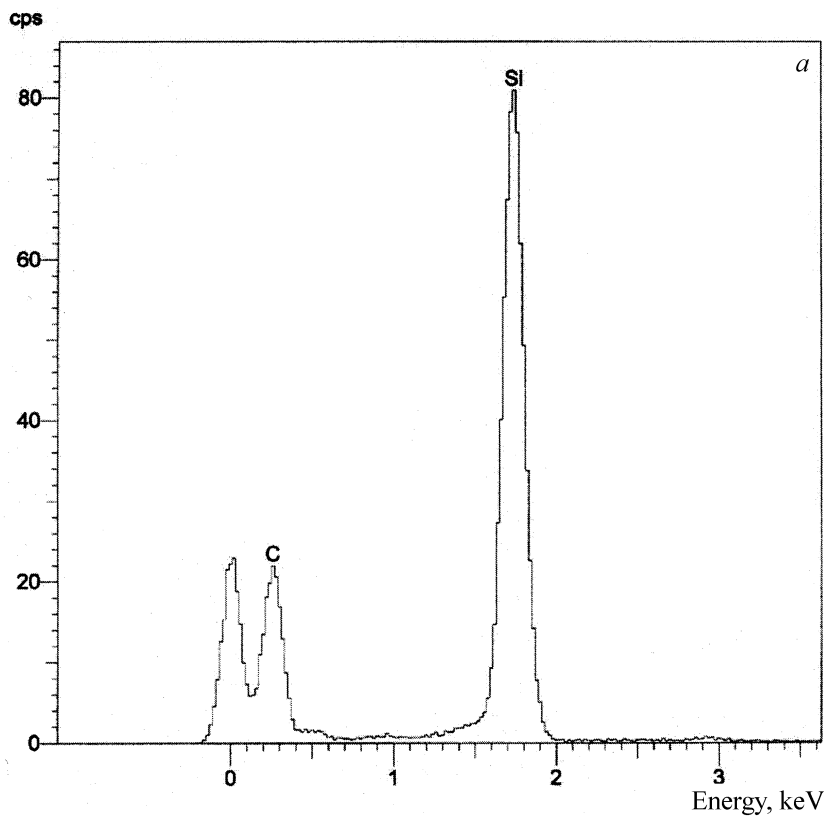


Рис. 4. Энергодисперсионный рентгеновский спектр, полученный с области: *a* — подложки (~ 3 nm) вблизи пористого слоя; *b* — пористого слоя (~ 3 nm) с аморфной структурой.

атомных плоскостей связано с тем, что эти плоскости состоят из атомов какого-то одного сорта (Si или C).

Для понимания природы аморфизованной области внутренней поверхности поры были сняты локальные РЭДС с разных участков поперечного сечения исследуемой системы: в области подложки — вблизи нижнего интерфейса системы, в области аморфной части поры, между соседними порами и в области эпитаксиального слоя — вблизи верхнего интерфейса системы. Если рассматривать РЭДС от подложки

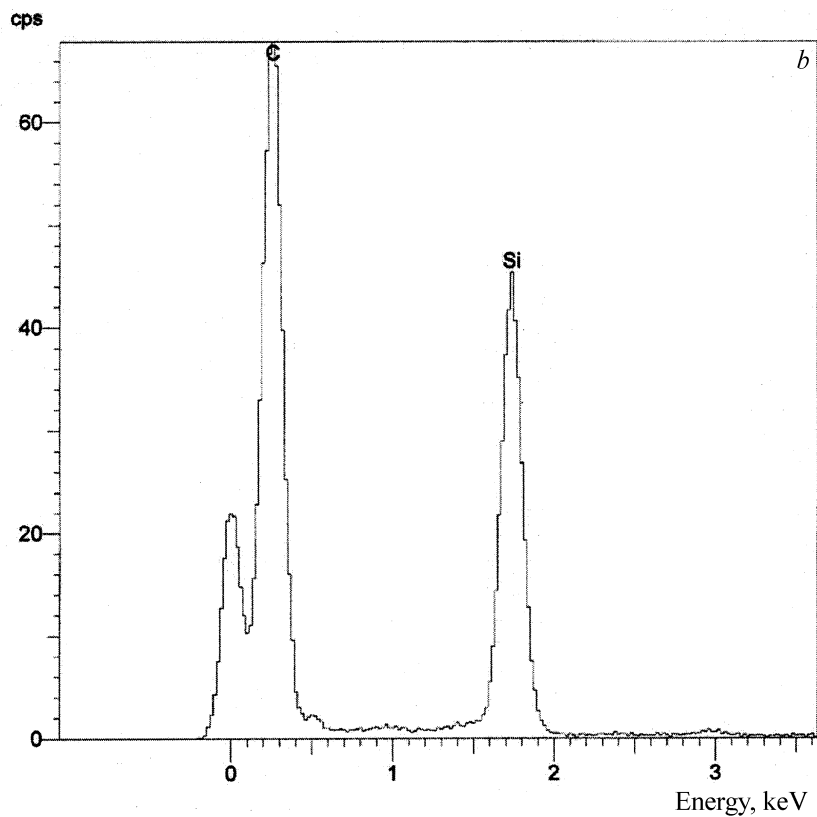


Рис. 4 (продолжение).

как эталон (рис. 4, *a*), т.е. отвечающий стехиометрическому составу материала карбида кремния, то анализ указанных спектров показывает, что пористый слой обогащен углеродом (рис. 4, *b*) в сравнении с подложкой, причем наибольшее обогащение наблюдается для области поры в аморфной ее части. Слой эпитаксиального карбида кремния, прилегающий к поверхности пористого карбида кремния, остается обогащенным углеродом, но в меньшей степени, чем сам пористый слой, т.е. состав эпитаксиального слоя отличается от стехиометрического.

Полученный результат предварительно можно трактовать следующим образом. По-видимому, электрохимическое травление разрушает

связи между атомами, составляющими материал карбида кремния. Атомы, оказавшиеся в „свободном“ состоянии, переходят в электролит. Если в первую очередь разрушаются связи между атомами определенного сорта, то материал будет обогащаться атомами другого сорта. Поскольку РЭДС показывают обогащение пористого слоя карбида кремния атомами углерода, естественно допустить, что при травлении разрушаются те связи, которые удерживают атомы кремния в упорядоченном состоянии. При разрыве этих связей атомы кремния преимущественно будут уходить в электролит. Области с размытым изображением атомных плоскостей на рис. 3 отвечают, по-видимому, положению в структуре карбида кремния атомов кремния для этой ориентации (11–20).

Как было установлено, аморфизированная область поры имеет наибольшее отклонение от стехиометрического состава SiC в сторону увеличения концентрации атомов углерода. По-видимому, при достижении критической величины отклонения от стехиометрии и увеличении доли разорванных связей в структуре между атомами может возникнуть нестабильность фазового состояния карбида кремния, что приводит сначала к частичной, а затем и к полной аморфизации материала.

На изображениях высокого разрешения пористого слоя карбида кремния и соответствующих микродифракционных картинах не было обнаружено каких-либо эффектов, которые свидетельствовали бы об образовании разориентированных наноразмерных частиц. Не было обнаружено также наночастиц 3C-SiC в окружении основного материала 6H-SiC, присутствие которых могло бы привести к повышенной фотolumинесценции. Однако по этому поводу следует высказать следующее соображение. Разрыв связей между атомами в промежуточном слое пористого SiC как результат взаимодействия электролита с материалом 6H-SiC, о чем свидетельствуют особенности изображений высокого разрешения и РЭДС, приводит к искажению исходной структуры. Этот процесс может сопровождаться образованием новых связей с координацией, характерной для кубической модификации SiC. Локальные области с кубической структурой могут быть расположены с некоторой разориентацией по отношению друг к другу. Причем плоскости {111} этих наночастиц могут идеально сопрягаться с окружающим материалом 6H-SiC по плоскостям {0001}. Однако выявить с достаточной степенью надежности эти области пока не удалось. По-видимому, необходимо разработать специальную методику обработки электронно-

микроскопических изображений высокого разрешения, чтобы выявить эти наноразмерные частицы.

Предварительное исследование показало, что в эпитаксиальном слое карбида кремния не выявлено ростовых дефектов, а также наследуемых из подложки, прорастающих сквозь пористый слой дислокаций или микропапов. Этот результат позволяет надеяться, что пористый слой карбида кремния на подложке можно использовать как изоморфный буферный слой для получения более совершенных, чем подложка, эпитаксиальных слоев той же модификации карбида кремния.

Из-за отсутствия собственных подложек 3C-SiC большого размера еще более заманчивым представляется получение на пористом слое 6H-SiC методом сублимации эпитаксиального слоя кубической модификации SiC с совершенной структурой.

Работа частично была поддержана грантами РФФИ № 01-0217907 и 01-02-17657, а также грантом Королевского общества (Лондон).

Список литературы

- [1] *Shor J.S., Grimberg I., Weiss B.Z., Kutz B.D.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 62. P. 2836.
- [2] *Matsumoto T., Takahashi J., Tamaki T., Futagi T., Mimura H.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 226.
- [3] *Konstantinov A.O., Harris C.L., Jansen E.* // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. P. 2699.
- [4] *Konstantinov A.O., Henry A., Harris C.L., Jansen E.* // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 66 (17). P. 2250.
- [5] *Danilchevskii A.M., Shuman V.B., Rogachev A.Yu., Ivanov P.A.* // Semiconductors. 1995. V. 29. P. 1106.
- [6] *Danilchevskii A.M., Shuman V.B., Rogachev A.Yu., Guk E.G., Ivanov P.A., Maltsev A.A.* // Semiconductors. 1996. V. 30. P. 564.
- [7] *Danilchevskii A.M., Zamoryanskaya M.V., Sitnikova A.A., Shuman V.B., Suvorova A.A.* // Semicond. Sci. Technol. 1998. V. 13. P. 1111.
- [8] *Mynbaeva N.A., Savkina N.S., Zubrilov A., Seredova N., Sheglov M.P., Titkov A.N., Tregubova A.S., Lebedev A.A., Kryzhanovskii A., Kotousova I., Dmitriev V.A.* // Mat. Res. Simp. V. 587 (C): Mat. Res. Society. 2000. 08.6.1.
- [9] *Savkina N.S., Lebedev A.A., Davydov D.V., Strel'chuk A.M., Tregubova A.S., Yagovkina M.A.* // Mat. Sci. Eng. 1999. V. 61-62. P. 165.
- [10] *Савкина Н.С., Ратников В.В., Шуман В.Б.* // ФТП. 2001. Т. 35. В. 2. С. 159-163.