

Характеризация макродефектов в пленках карбида кремния из данных рентгеновской топографии и комбинационного рассеяния

© А.М. Данишевский, А.С. Трегубова, А.А. Лебедев

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

(Получена 2 сентября 1996 г. Принята к печати 13 февраля 1997 г.)

Рамановские и рентгенотопографические измерения были выполнены на эпитаксиальных пленках карбида кремния, выращенных методом газофазной эпитаксии на подложках из объемного 6H-SiC в фирме Cree Research, Inc. (USA). На основе сравнения с данными рентгеновской топографии выяснялся вопрос о том, какие области рамановского спектра 6H-SiC наиболее чувствительны к структурным макродефектам (дислокации, включения и т.п.), выявленным в пленках, и какие выводы о свойствах данного дефектного участка пленки можно сделать.

Монокристаллические пленки карбида кремния *n*-типа проводимости, выращиваемые на подложках из объемных кристаллов 6H-SiC диаметром 30 мм в фирме Cree Research, Inc. (USA), являются в настоящее время практически единственным такого рода коммерческим продуктом на мировом рынке. Они имеют довольно низкую концентрацию свободных носителей заряда $N_d - N_a \simeq 10^{14} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$, и на их базе создаются различные электронные устройства, такие как высоковольтные диоды, MOSFET, и т.п. Вместе с тем структурное совершенство этих пленок в настоящее время недостаточно, что проявляется, в частности, в относительно невысоком пробойном напряжении диодов, создаваемых на их основе,¹ зависимости этого параметра от площади *p-n*-перехода и значительном его разбросе для различных участков пленки. В связи с вышеизложенным в данной работе осуществляются комплексные исследования структурных нарушений кристаллической решетки указанных пленок и причин, их обуславливающих.

Для оценки структурных свойств вышеупомянутых слоев SiC использовалась рентгеновская топография в геометрии на отражение по Бреггу. Топограммы снимались в симметричных отражениях типа (000.12), (000.18) и асимметричных отражениях типа (101.10) с использованием CuK_α -излучения. Такие условия съемки отвечают формированию дифракционного изображения с разной глубины, определяемой поглощением рентгеновских лучей. Таким образом, топограммы, полученные в отражении (101.10), содержат информацию о дефектах в слое $\sim 15 \text{ мкм}$, что примерно соответствует толщинам пленок в наших образцах.

На рис. 1–3 приведены топограммы трех образцов, на которых проводились и рентгеновские, и рамановские измерения.

По топограммам установлено, что в эпитаксиальных слоях сформировалась структура мелкоячеистого харак-

тера с плотностью дислокаций $N_D \simeq 10^2 \div 10^5 \text{ см}^{-2}$, лежащих в базисной плоскости. Кроме того, наблюдается большое число дислокаций, выходящих на поверхность. В образцах имеются также включения частиц разного размера и формы, вокруг которых создаются области локальных макронапряжений и более высокой плотности дислокаций ($N_D > 10^5 \text{ см}^{-2}$). Нами установлено, что образование дислокационной структуры в пленке и распределение дефектов по площади образцов обусловлено структурным несовершенством подложек, на которых они были выращены.

Спектры комбинационного рассеяния кристаллов SiC различных политипов подробно исследовались в ряде работ [1–4]. Исследования пленок карбида кремния могут давать разнообразную информацию как о кристаллической симметрии (политипе) пленки, так и о дефектах ее структуры, а также о включениях других химических элементов. Поэтому тщательные измерения рассеяния света проводились в спектральных областях, где проявляются различные фононные ветви SiC, на разных участках данных образцов.

Методика эксперимента

Измерения спектров рассеяния проводились с помощью спектрометра ДФС-52 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, работавшего в режиме счета фотонов. В качестве источника возбуждения использовалась линия аргонового лазера с длиной волны 5145 \AA .² Поскольку и пленки, и подложки 6H-SiC прозрачны для указанного излучения, мы использовали геометрию скользящего падения (угол падения $75 \div 80^\circ$) с вектором поляризации электрического поля волны, ортогональным плоскости падения. В этом случае в объем пленки проникает не более 10% потока падающего излучения, большая часть его отражается, и рассеяние идет в основном из приповерхностного слоя пленки.

¹ Максимальные опубликованные значения напряжения пробоя диодов достигают 4.5 кВ, что, вообще говоря, также существенно меньше теоретического предела. На коммерческих пленках, как правило, не удается получить значений, больших $1.0 \div 1.5 \text{ кВ}$, а зачастую они оказываются существенно меньшими. При этом указанные значения относятся к структурам с площадью *p-n*-перехода $< 4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$.

² Для того чтобы избавиться от "плазменной" линии лазера, смещенной от основной на 520 см^{-1} , возбуждающий луч пропускался через диспергирующую систему и диафрагмировался.

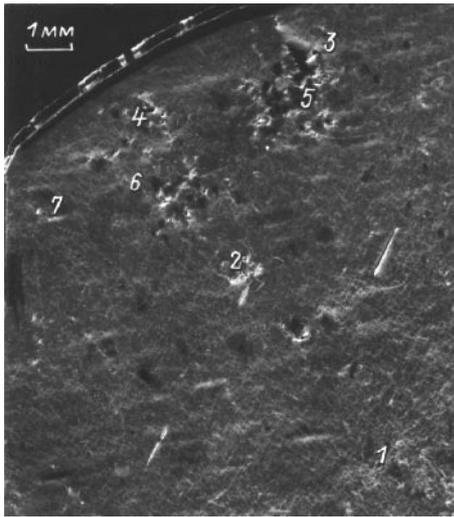


Рис. 1. Рентгеновская топограмма образца E0464-11, отражение (101.10). Излучение — $\text{CuK}\alpha$. Цифрами обозначены участки пленки с различной плотностью дислокаций N_D .

Фотонный спектр гексагональных политипов SiC содержит большое количество полос, однако некоторые из них, довольно слабые, в настоящем исследовании не использовались. Далее перечислены и охарактеризованы те участки спектра рамановского рассеяния, которые достаточно подробно изучались в данной работе на вышеупомянутых пленках.

1. Акустический фон симметрии E_2 ; его частота существенно (на десятки см^{-1}) изменяется от политипа к политипу, откуда можно сделать вывод о том, что

данная ветвь колебательного спектра связана со структурой упаковки слоев Si и C в решетке SiC. Поэтому спектр, измеренный в окрестности частоты указанного фона, дает информацию о политипе пленки, а также о дефектах структуры в точке, где он измеряется. Для политипа 6H-SiC максимум данной полосы должен быть в окрестности 149 см^{-1} .

2. Ветви TO- и LO-фононов во всех гексагональных и ромбоэдрических политипах SiC почти не изменяются по энергии от политипа к политипу. TO-ветвь расщеплена на полосы $768 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ и $790 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, а LO-ветвь имеет частоту $970 \div 971 \text{ см}^{-1}$. TO-фонон кубической фазы — $796 \pm 2 \text{ см}^{-1}$, LO-фонон — $972 \pm 2 \text{ см}^{-1}$. Появление рядом с полосой TO-фонона (790 см^{-1}) гексагонального кристалла дополнительной полосы $796 \div 798 \text{ см}^{-1}$ в использованной нами геометрии эксперимента свидетельствует о вкраплениях кубической фазы SiC в данной точке пленки.

Как показали наши исследования рамановского рассеяния нанопористых слоев SiC, полученных на кристаллах и пленках 6H-SiC [5], форма и амплитуда полосы LO-фонона значительно чувствительнее к нарушению структуры кристаллической решетки SiC, чем для TO-фонона. Поэтому можно предположить, что в ряде случаев информацию о дефектах структуры может дать разброс в величинах отношения амплитуд этих полос A_{LO}/A_{TO} , измеренных в различных участках образца (естественно, что во всех случаях должна сохраняться единая конфигурация светового луча и его поляризации относительно осей кристалла).

3. Пленки SiC в ряде случаев при использовании метода газовой фазной эпитаксии (CVD) выращивают при

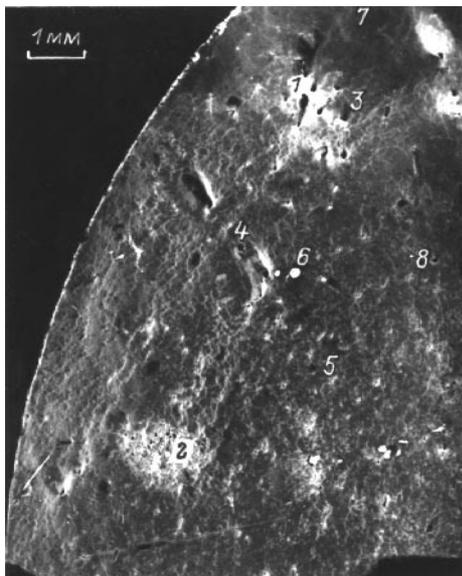


Рис. 2. Рентгеновская топограмма образца B0853-7, отражение (101.10). Излучение — $\text{CuK}\alpha$. Цифрами обозначены участки пленки с различными значениями N_D .

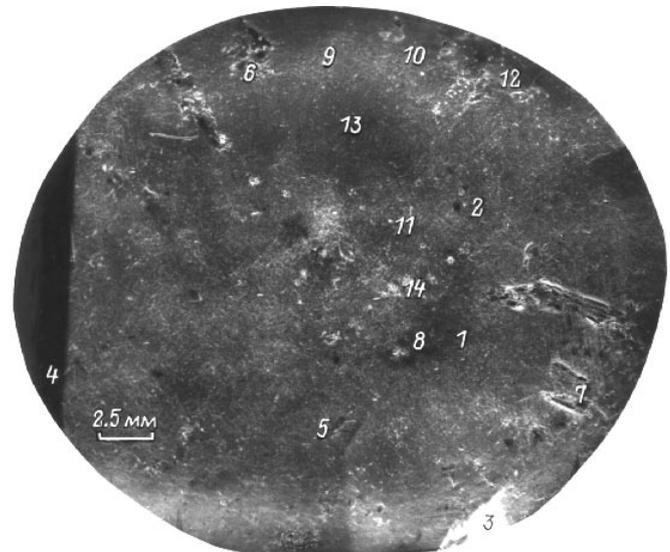


Рис. 3. Рентгеновская топограмма образца E0464-14, отражение (101.10). Излучение — $\text{CuK}\alpha$. Цифрами обозначены участки пленки с различными значениями N_D .

наличии избыточного кремния в газовой фазе. Поэтому и в кристаллизованном состоянии они могут либо содержать фазу избыточного кремния в виде мелких чисто кремниевых кластеров, либо атомы кремния частично создают избыточные Si-Si-связи, имея в то же время связи с углеродом. В первом случае можно наблюдать моду $522 \div 524 \text{ см}^{-1}$, в других могут проявляться слабые полосы с частотами 531, 536 и 542 см^{-1} [6]. Если нанокристаллы кремния имеют размеры менее $20 \div 30 \text{ нм}$, то частота кремниевой полосы может слегка уменьшаться (до $512 \div 514 \text{ см}^{-1}$), и при этом в нанокристаллическом и пористом кремнии она обычно неоднородно уширяется. Следует сказать, что в этом же диапазоне спектра проявляются колебания решетки $6H\text{-SiC}$ с симметрией A_1 (504 и 508 см^{-1}) и выделение моды Si-Si-колебаний осуществляется на их фоне.

4. Избыточный углерод в SiC может находиться в алмазоподобной (sp^3) и графитоподобной (sp^2) конфигурациях. В первом случае в рамановском спектре может возникать полоса с максимумом в интервале $1330 \div 1335 \text{ см}^{-1}$, а во втором — с максимумом в окрестности $1570 \div 1580 \text{ см}^{-1}$ и иногда 1350 см^{-1} . Наблюдались и другие полосы в интервале $1500 \div 1600 \text{ см}^{-1}$ [6], которые приписывали кольцеобразным связям углеродных атомов.

Следует сказать, что в этой же области рамановского спектра SiC находятся полосы двухфононных колебаний SiC — $1518, 1533, 1543, 1568$ и 1616 см^{-1} , что затрудняет идентификацию по рамановским спектрам малых кластеров углерода, которые в принципе могут быть в пленке. С другой стороны интенсивность полос двухфононного спектра отражает степень совершенства структуры кристаллической решетки SiC, и в этом смысле такой спектр также может быть информативен.

Результаты экспериментов

Рамановская спектроскопия проводилась в основном в окрестности дефектных участков, хорошо видных на рентгеновских топограммах. В частности, необходимо было выяснить, какая область рамановского спектра наиболее чувствительна к указанным структурным дефектам. С другой стороны, интересно было бы понять, при какой плотности дислокаций искажения локальной симметрии решетки приводят к существенной деформации фононных спектров кристалла.

На рис. 4 показаны рамановские спектры в интервале $120 \div 180 \text{ см}^{-1}$, полученные в разных точках пленок E 0464-11 и E 0464-14. Поляризации падающего и рассеянного света в этом случае были ортогональны. На рис. 4, *a* виден четко выраженный пик 150 см^{-1} и небольшое плечо в окрестности $142 \div 145 \text{ см}^{-1}$, на рис. 4, *b* этот пик оказался на уровне упомянутого плеча, что говорит о локальном структурном разупорядочении. В спектре 4, *c* вышеуказанная полоса вообще отсутствует, а в спектре 4, *d* отчетливо выделяются три полосы:

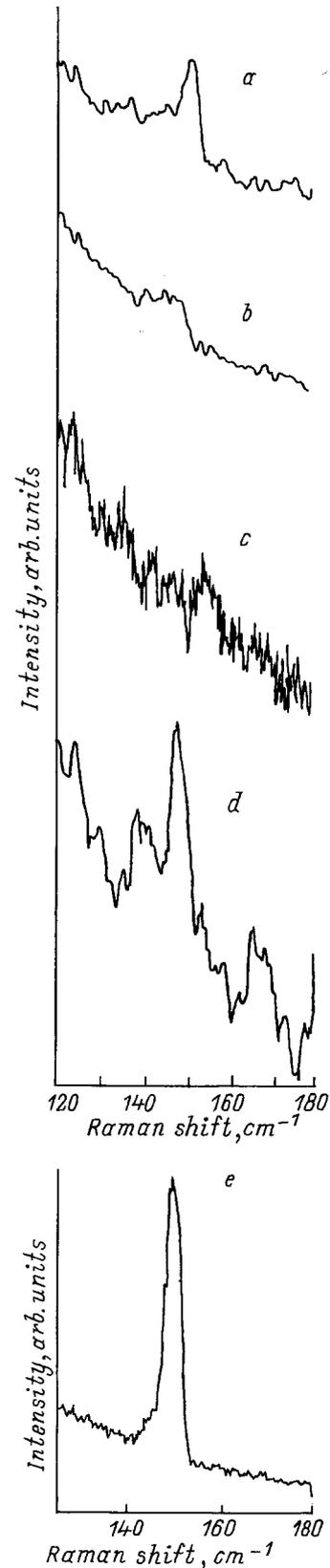


Рис. 4. Спектры рамановского рассеяния. Поляризации падающего и рассеянного излучения ортогональны. (*a, b, e*) — образец E 0464-11, точки измерения (рис. 1): *a* — 1, *b* — 3, *e* — участок с малой плотностью дислокаций. (*c, d*) — образец E 0464-14, *d* — точка 7 (рис. 3).

Образец	$N_d - N_a$, см^{-2}	Номер точки	$\Delta h\nu_{\text{LO}}$, см^{-1}	$A_{\text{TO}}/A_{\text{LO}}$	N_D , см^{-2}
В 0853-7, <i>n</i> -слой, $d = 15$ мкм	$\sim 10^{15}$	8	6	0.556	$\sim 10^2$
		2	6	0.557	$\sim 10^5$
		3	6	0.559	$\sim 10^4$
Е 0464-14, <i>n</i> -слой, $d = 25$ мкм; <i>p</i> -слой, $d = 1$ мкм	$(3 \div 4) \cdot 10^{16}$	1	9.9	0.321	$> 10^6$
		5	6	0.545	$10^2 \div 10^3$
		4	7.6	0.608	$\sim 10^5$
		3	6.5	0.551	$\sim 10^4$
Е 0464-11 <i>n</i> -слой, $d = 25$ мкм	$\approx 10^{19}$	7	7.8	0.545	$\sim 10^5$
		12	7.8	0.495	$> 10^5$
Е 0464-11 <i>n</i> -слой, $d = 25$ мкм	$(2 \div 3) \cdot 10^{16}$	3	6.5	0.615	$\sim 10^5$
		4	6.0	0.836	$\sim 10^5$

Примечание. d — толщина слоя.

138.5, 148 и 166 см^{-1} . Эти результаты говорят о существенном искажении кристаллической решетки в указанных точках. На рис. 4, *e* показан для сравнения спектр, полученный на участке пленки с относительно малой плотностью дислокаций ($N_D < 10^2 \text{ см}^{-2}$).

Исследования спектров в окрестности частот ТО- и LO-фононов проводились в двух аспектах: 1) с точки зрения обнаружения кубической фазы и 2) с точки зрения влияния на спектр структурных дефектов. Включения кубической фазы оказались незначительными, хотя в отдельных точках образцов они все же были заметны. Структурные нарушения, как уже упоминалось, больше влияют на форму и амплитуду полосы LO-фононов. Исходя из вышеизложенного, на всех образцах в ряде точек были измерены рамановские спектры в этом диапазоне и определено отношение амплитуд $A_{\text{LO}}/A_{\text{TO}}$ и ширины полосы LO-фононов ($\Delta h\nu_{\text{LO}}$) (см. таблицу). Для точки 1 образца В 0853-7 с плотностью дислокаций $N_D > 10^6 \text{ см}^{-2}$ значительное уширение полосы LO-фонона соответствует заметному уменьшению отношения амплитуд полос $A_{\text{LO}}/A_{\text{TO}}$. Для других точек образцов с меньшей плотностью дислокаций отношение имеет значения, близкие к 0.56. Однако виден определенный разброс значений, причем в некоторых случаях они оказались большими, чем для ненарушенного участка пленок, что, по-видимому, требует специального исследования.³

Из данных, приведенных в таблице, можно видеть, что имеется лишь частичная корреляция результатов, полученных из рамановских спектров LO- и ТО-фононов с распределением структурных дефектов на рентгенограммах. На вышеупомянутых образцах измерялись также рамановские спектры для выявления избыточного кремния в пленках 6H-SiC. Полосы, соответствующие

³ Различие в средних значениях $A_{\text{LO}}/A_{\text{TO}}$ для разных образцов не следует принимать во внимание, так как положение кристаллографических осей относительно вектора поляризации лазерного луча в каждом случае было произвольным. Измерения в разных точках одного образца выполнялись в одинаковой конфигурации вектора поляризации относительно осей кристалла в плоскости (0001).

кремниевым включениям, наблюдались в ряде спектров, причем их положения в спектре, амплитуды и ширины были различными в разных точках образцов. В некоторых случаях наблюдались даже две или три полосы, которые предположительно можно было связать с Si-Si-колебаниями.

На рис. 5 приведены спектры для образца Е 0464-14. На первом из них (*a*) имеются три полосы — 521, 525 и 532 см^{-1} , явно связанные с избыточным кремнием, находящимся в различных структурных конфигурациях. Из решеточных колебаний SiC здесь выделяется полоса 510 см^{-1} . Имеется также полоса 485 см^{-1} , происхождение которой не вполне ясно.

На втором рисунке (*b*) линия кристаллического кремния превалирует над всеми другими модами; имеются также фононные полосы SiC: 504 и 507.5 см^{-1} . В струк-

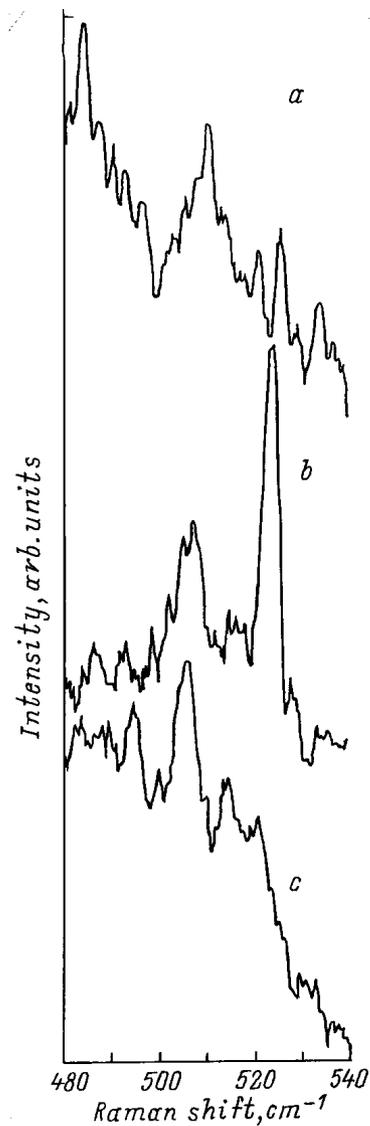


Рис. 5. Спектры рамановского рассеяния. Поляризации падающего и рассеянного излучения параллельны. Образец Е 0464-14, точка измерения (рис. 3): *a* — 4, *b* — 14, *c* — 12.

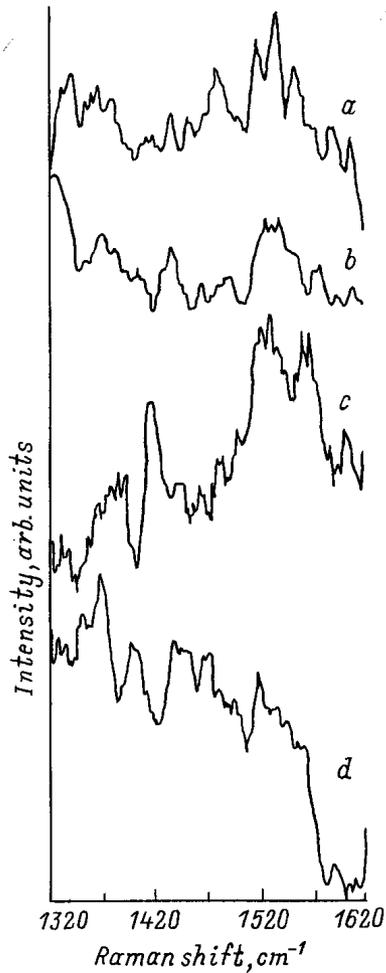


Рис. 6. Спектры рамановского рассеяния. *a* — образец E0464-11, точка 4 (рис. 1). (*b, c, d*) — образец В0853-7, точка измерения (рис. 2): *b* — 8, *c* — 7, *d* — 3.

туре третьего спектра (*c*) наиболее выделяется полоса с максимумом 505.5 см^{-1} . Избыточный кремний в данной точке образца, по-видимому, отсутствует. Необходимо отметить, что максимумы решеточных колебаний SiC в указанном интервале спектра, соответствующие разным точкам образца, несколько сдвинуты относительно друг друга. В различных спектрах наблюдается преобладание одного или другого из них по амплитуде. По-видимому, это есть следствие имеющихся в образце нарушений структуры решетки, вызванных скоплением дислокаций.

Область двухфонового рамановского спектра, в котором также могли бы проявиться спектральные особенности, связанные с вкраплениями углерода ($1320 \div 1620 \text{ см}^{-1}$), показана на рис. 6. В спектре *a* четко видны двухфоновые полосы $6H$ -SiC $1380, 1480, 1518, 1533, 1546$ и 1568 см^{-1} . Помимо этого в спектре имеются слабо разрешенные между собой полосы 1332 и 1341 см^{-1} , которые, по-видимому, ответственны за имеющийся в данной точке углерод, находящийся в sp^3 -конфигурации. Пик 1590 см^{-1} обычно приписывают

углероду в стеклообразном состоянии. Неясно происхождение пика 1604 см^{-1} .

На рис. 6 показан также аналогичный спектр (*b*), полученный на образце В0853-7. Полосы двухфонового спектра здесь частично сливаются, образуя широкую полосу в окрестности $1515 \div 1560 \text{ см}^{-1}$. Пик 1480 см^{-1} ослаблен по сравнению со спектром *a*. Полосы, связанные с наличием углерода как в sp^3 -, так и в sp^2 -конфигурациях, также имеют место. На рисунке приведены еще два спектра, полученные на этом же образце. На первом из них (*c*) отчетливо видны полосы двухфонового спектра SiC. Здесь сильно увеличена в сравнении с предыдущими спектрами полоса 1568 см^{-1} . Явных проявлений избыточного углерода в этом спектре, по-видимому, нет. В спектре *d* двухфоновые полосы, наоборот, выражены довольно неотчетливо. Полоса 1380 см^{-1} сдвинута — теперь это полоса 1370 см^{-1} . Видимо, в данной точке имеются значительные искажения решетки кристалла. Аналогичные измерения были проведены в ряде дефектных областей, хорошо видных на приведенных рентгенограммах.

Подводя итог проведенного анализа полученных данных, можно сказать, что изменения в рамановских спектрах акустических фононов и двухфонового рассеяния, имеющиеся в различных дефектных областях исследованных образцов при плотностях дислокаций $N_D > 10^4 \text{ см}^{-2}$, весьма значительны, и рамановские спектры могут служить средством индикации макроскопических дефектов в пленках SiC. Однако необходимо серьезное изучение детальных механизмов этих изменений для того, чтобы можно было более конкретно указать причины, их определяющие.

В заключение можно сказать, что исследованные пленки SiC, выращенные в Cree Research, Inc., по данным рамановского рассеяния имеют симметрию политапа $6H$. В имеющихся на них дефектных участках в ряде случаев проявляются существенные искажения кристаллической симметрии, нарушения межслоевых связей. Наиболее чувствительными к указанным искажениям оказываются область акустического фонона и двухфононная область рамановского спектра SiC. Информативно также поведение довольно слабых полос 504 и 508 см^{-1} . В некоторых точках исследованных образцов имеются малые вкрапления кубической фазы SiC. Кроме того, в ряде исследованных точек на пленках имеются вкрапления избыточного кремния, а в некоторых случаях и углерода. Проведенные исследования показали, что структура изученных пленок $6H$ -SiC, выращенных методом газофазной эпитаксии на подложках из объемных кристаллов $6H$ -SiC, недостаточно совершенны и необходимы дальнейшие усилия по оптимизации технологии роста как пленок, так и подложек.

Авторы выражают благодарность за внимание и поддержку В.Е. Челнокову.

Данная работа выполнялась в рамках гранта INTAS 93-543 и при частичной поддержке Аризонского университета США.

Список литературы

- [1] D.W. Feldman, J.H. Parker, W.J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.*, **170**, 698 (1968); *Phys. Rev.*, **173**, 787 (1968).
- [2] И.С. Горбань, В.И. Луговой. *Журн. прикл. спектроскопии*, XXIV, 333 (1976).
- [3] S. Nakashima, Y. Nakakura, Z. Inoue. *J. Phys. Soc. Japan*, **56**, 359 (1987).
- [4] S. Nakashima, K. Tahara. *Phys. Rev. B*, **40**, 6339 (1989).
- [5] А.М. Данишевский, В.Б. Шуман, А.Ю. Рогачев, П.А. Иванов. *ФТП*, **29**, 2122 (1995).
- [6] Pham. V. Huong. *Diamond and Related Mater.*, **1**, 33 (1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Characterization of macrodefects in pure SiC films by X-ray topography and Raman scattering

A.M. Danishevskii, A.C. Tregubova, A.A. Lebedev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Raman and X-ray topographical measurements were fulfilled on CVD silicon carbide layers of Cree Research, Inc. epitaxially deposited on bulk 6H-SiC substrates. It was necessary to elucidate what ranges of Raman spectra are the most sensitive to structure macrodefects (pile-ups of dislocations) which are seen in X-ray photographs. Some inferences were made about lattice distortions. Inclusions of silicon and carbon in different states were found in the layers.