

Исследование сильно легированных эпитаксиальных пленок n - $3C$ -SiC, выращенных методом сублимации на основе полуизолирующих подложек $6H$ -SiC

© А.А. Лебедев, В.Ю. Давыдов, И.А. Елисеев, С.П. Лебедев, И.П. Никитина,
Г.А. Оганесян, А.Н. Смирнов, Л.В. Шахов

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

E-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 11 октября 2021 г.

В окончательной редакции 18 октября 2021 г.

Принята к публикации 18 октября 2021 г.

Методом сублимационной эпитаксии получены сильно легированные пленки $3C$ -SiC на основе полуизолирующих подложек $6H$ -SiC. Структурное совершенство полученных образцов контролировалось методом рентгеновской дифрактометрии. Проведенные измерения спектров фотолюминесценции и эффекта Холла подтвердили достаточно высокое совершенство полученных эпитаксиальных слоев.

Ключевые слова: SiC, гетероэпитаксия, кубический карбид кремния, рентгеновская дифрактометрия, эффект Холла, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51966.9752

1. Введение

Среди более чем двухсот политипов карбида кремния одним из наиболее интересных является кубический политип ($3C$ -SiC). Он обладает максимальной среди политипов SiC подвижностью $1200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [1], величина которой не зависит от кристаллографического направления. Остальные параметры $3C$ -SiC (критическое поле, максимальные рабочие температуры, скорость насыщения электронов, теплопроводность) — незначительно отличаются от параметров гексагональных политипов. В то же время как методом Лэли [2], так и модифицированным методом Лэли [3], используемых для получения объемных кристаллов гексагональных политипов SiC, не удастся вырастить $3C$ -SiC. В 70-х годах прошлого века была разработана технология получения монокристаллов $3C$ -SiC методом термического разложения трихлорсилана в водороде на нагретой графитовой подложке [4]. Однако этим методом не удавалось получать кристаллы с размерами больше нескольких миллиметров. Позже была предложена технология газофазовой эпитаксии пленок $3C$ -SiC на основе кремниевых подложек [5]. С помощью данного метода получают слои кубического карбида кремния большой площади, но из-за значительного рассогласования кристаллических решеток ($\sim 20\%$) и низких температур роста, ограниченной температурой плавления кремния, структурное совершенство получаемых пленок остается невысоким. Это не позволяет применять получаемые слои $3C$ -SiC для промышленного производства полупроводниковых приборов. Альтернативной технологией выращивания эпитаксиальных слоев кубического карбида кремния является сублимационная эпитаксия $3C$ -SiC на основе подложек гексагональных политипов ($6H$ -SiC, $4H$ -SiC),

постоянные решетки которых отличаются в третьем знаке. Ранее нами была показана возможность получения толстых эпитаксиальных слоев $3C$ -SiC на основе подложек различных гексагональных политипов SiC площадью 0.5 – 0.8 см^2 с достаточно высоким структурным совершенством [6–9].

Цель настоящей работы — получение методом сублимационной гетероэпитаксии и исследование сильно легированных эпитаксиальных слоев n^+ - $3C$ -SiC. Такие слои могут быть использованы в качестве эмиттеров при создании различных приборных структур. Полученные слои были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фотолюминесценции (ФЛ) и рентгеновской дифрактометрии. Концентрация свободных носителей заряда и их подвижность определялась на основе измерений эффекта Холла.

2. Технология роста

Для роста эпитаксиальных слоев $3C$ -SiC использовались полуизолирующие подложки $6H$ -SiC. Рост производился при температурах 1800 – 2000°C . Время роста составляло 1 – 2 ч. Для очистки поверхности подложки использовалась операция окисления с последующим удалением окисла химическим путем. Окисление проводили в отдельном реакторе в атмосфере влажного кислорода в течение 3 ч при температуре 1100°C . Оксид был вытравлен в плавиковой кислоте, а затем была проведена стандартная операция промывки в деионизированной воде и органических растворителях.

В качестве источника роста был использован коммерческий SiC с размером зерен ~ 10 – 20 мкм. В ряде экспериментов в состав источника добавляли кремний (2% от общей массы источника) с одинаковым размером

зерен. По мере использования источника он обедняется кремнием, и плотность дефектов в последующих экспериментах возрастает. Чтобы этого избежать, мы обогатили источник чистым кремнием.

Рост проводился на промышленных подложках 6H-SiC производства компании АО „Светлана-Электронприбор“. Непосредственно перед началом роста было произведено сублимационное травление подложки *in situ* для удаления слоя, поврежденного механической полировкой, и очистки поверхности подложки.

3. Результаты и обсуждение

Ранее на основе оптических и рентгеновских измерений было показано, что на качество выращенного слоя сильно влияет кристаллографическая ориентация поверхности подложки. Размеры двойников при росте на Si (0001)-границы были почти на порядок меньше, чем при росте на C-границы. Кроме того, толщина двойниковых границ на Si-границы была намного больше. Это указывает на более высокую плотность дефектов на границе областей двойникового. Кроме размеров двойников, разница между гранями заключалась в количестве включений политаипа 6H в кубический эпитаксиальный слой [9]. По этой причине в настоящей работе рост проводился на C-границы подложки 6H-SiC. Растущий эпитаксиальный слой в процессе роста был легирован азотом.

Исследование структурного совершенства полученных образцов проводилось на двухкристальном спектрометре, собранном на базе промышленного дифрактометра ДРОН-3. В качестве монохроматора использовалась пластина бездислокационного 6H-SiC, выращенного методом Лэли. Это позволило избежать дисперсионного вклада в уширение кривых качания, полученных в геометрии ω -сканирования на первом порядке отражения (рис. 1, a).

Для уверенного разделения максимумов отражения от 6H-SiC и 3C-SiC кривые качания в геометрии $(\omega, 2\omega)$ -сканирования были измерены на втором порядке отражения (рис. 1, b).

Как видно из рис. 1, b, угловое расстояние между максимумами отражения политаипов 6H и 3C (0.079°) практически полностью совпадает с расчетными значениями для совершенных кристаллов (0.08°), что свидетельствует об отсутствии напряжений в направлении оси роста. На кривой качания в геометрии ω -сканирования наблюдается уширение максимумов отражения как от подложки 6H, так и от слоя 3C (рис. 1, a). Это говорит о формировании дислокационной структуры на границе раздела политаипов при выбранных технологических режимах.

Исследования образцов 3C-SiC методами КРС и ФЛ производились с помощью спектрометра T64000 (Nogiba Jobin-Yvon, Lille, France), снабженного конфокальным микроскопом. Спектры микро-КРС измерялись при комнатной температуре. В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера,

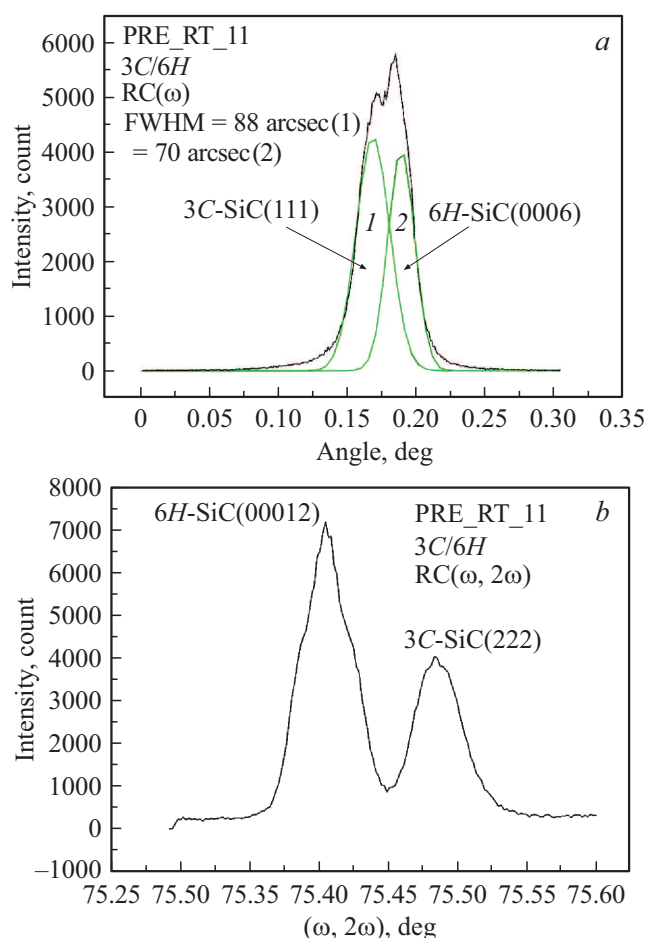


Рис. 1. Кривые качания, полученные в геометрии ω -сканирования (a) и $(\omega, 2\omega)$ -сканирования (b), исследованных образцов 3C-SiC/6H-SiC.

$\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм. Спектры микро-ФЛ измерялись в диапазоне температур $T = 10\text{--}300$ К. В качестве источника возбуждения использовалась четвертая гармоника Nd:YAG-лазера, $\lambda_{\text{exc}} = 266$ нм (4.66 эВ). При этом мощность лазера на образце составляла ~ 1.5 МВт, а размер пятна был ~ 6 мкм в диаметре, что соответствует плотности мощности лазера на образце $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт/см².

В качестве примера на рис. 2 представлены спектры КРС для некоторых из исследованных образцов 3C-SiC. Спектры измерялись в геометрии обратного рассеяния $z(x\bar{x})\bar{z}$, где ось z направлена перпендикулярно поверхности образца (001). Согласно правилам отбора для такой геометрии рассеяния, в спектрах КРС кубических структурно-совершенных образцов разрешены только продольные оптические колебания (ЛО). Однако для всех образцов, спектры которых представлены на рис. 2, наблюдаются также „запрещенные“ поперечные оптические колебания (ПО), возникновение которых, как правило, связано с наличием дефектов в кристаллической структуре.

Хорошо видно, что положение ПО мод в спектрах всех образцов сохраняется, в то время как положение

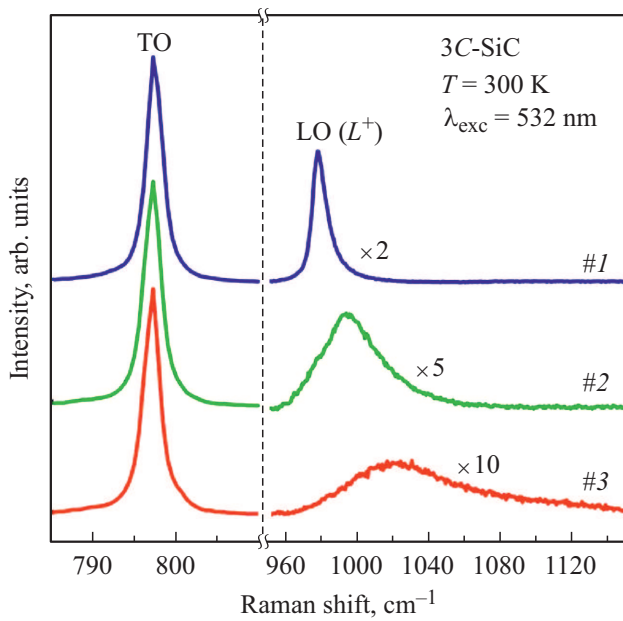


Рис. 2. Спектры КРС для некоторых из исследованных образцов 3C-SiC, полученные после вычитания спектра подложки 6H-SiC.

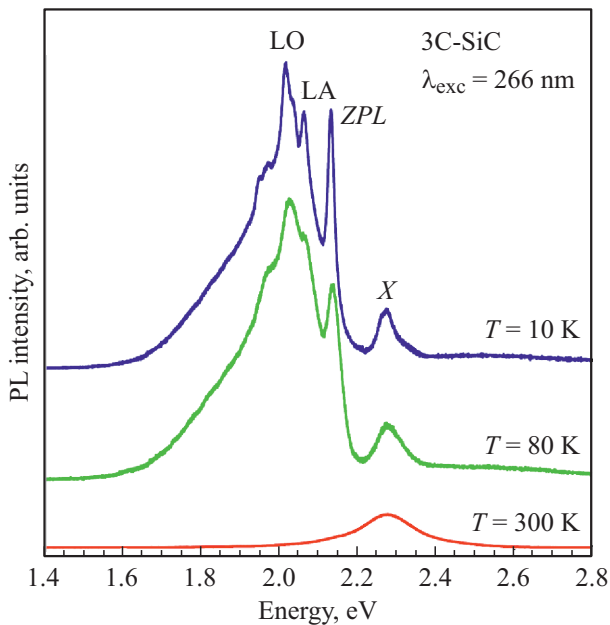


Рис. 3. Спектры ФЛ слоя 3C-SiC, записанные при нескольких температурах. Спектры нормированы по пику, связанному с запрещенной зоной X, и для наглядности сдвинуты по вертикальной оси.

ние LO мод и их форма изменяются в значительных пределах. Известно, что в полярных материалах, к которым относится также SiC, продольные оптические фононы могут взаимодействовать через макроскопическое электрическое поле с коллективными возбуждениями свободных носителей (плазмонами). Это приводит

к образованию двух мод (L^- и L^+ моды), носящих смешанный плазмон-фононный характер. С увеличением концентрации свободных носителей заряда (n) их положение в спектрах испытывает высокочастотный сдвиг и происходит значительное уширение полос. Изучение энергетического положения смешанных мод с использованием различных моделей дает возможность оценить величину n в SiC [10–12]. Для оценки n в исследованных образцах мы использовали графики, связывающие положение линии L^+ и концентрацию электронов, которые были рассчитаны до значений $n < 2-2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для 3C-SiC в работах [10,12]. Положение максимума полосы L^+ в спектре образца 1 ($\sim 977 \text{ см}^{-1}$) соответствует $n \sim 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Положения максимума полосы L^+ в образце 2 ($\sim 993 \text{ см}^{-1}$) и в образце 3 ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-1}$) находятся далеко за пределами зависимостей $n < 2-2.5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, указывая на значительно большее значение n . Как было показано в работе [13], при $n > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ форма полосы L^+ (а следовательно, и положение ее максимума, из которого оценивают величину n) сильно зависит от параметра, характеризующего затухание плазмона, и для концентраций, превышающих указанное значение, количественные оценки n из данных КРС плохо согласуются с данными, полученными методом Холла.

На рис. 3 в качестве примера приведены спектры ФЛ, полученные в широком диапазоне температур $T = 10-300 \text{ К}$ для образца 1 с $n \sim 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В спектрах, измеренных при комнатной температуре $T = 300 \text{ К}$, наблюдается относительно широкий пик X (2.28 эВ), связанный с запрещенной зоной. Ранее линии, аналогичные пику X, наблюдались только в монокристаллах 3C-SiC при низких температурах. В низкотемпературных спектрах, измеренных при $T = 80$ и 10 К , наблюдается монотонно уменьшение ширины пика X без какого-либо заметного изменения его энергетического положения, что согласуется с непрямозонным характером фундаментального оптического перехода в 3C-SiC. В низкотемпературных спектрах наблюдается также широкая интенсивная полоса, структура которой представлена узким пиком бесфононной линии (ZPL), за которой следуют фононные реплики. Согласно работам [14,10], эта полоса ФЛ обусловлена рекомбинацией носителей, локализованных на донорном и акцепторном уровнях, связанных с N и Al. Как видно из рис. 3, наличие тонкой структуры в спектре фотолюминесценции пары азот–алюминий (донор–акцептор), а также наличие экситонной фотолюминесценции подтверждают хорошее структурное совершенство выращенных эпитаксиальных слоев.

Для проведения измерений методом эффекта Холла эпитаксиальные образцы были выращены на полуизолирующих подложках с высоким омическим сопротивлением. В результате этого можно было исключить влияние подложки на проводимость эпитаксиальных слоев. К эпитаксиальным слоям были изготовлены омические контакты напылением Ni–Ti с последующим

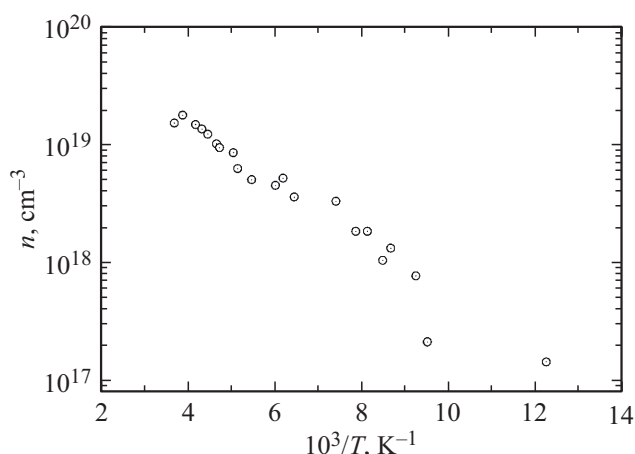


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации электронов в исследованных образцах n -3C-SiC.

вжиганием их при температурах 1100°C . Измерения проводились в диапазоне температур от жидкого азота до комнатной. На рис. 4 представлена температурная зависимость концентрации электронов в зоне проводимости. Из наклона данной зависимости была рассчитана энергия ионизации основного донорного уровня, которая составила 0.056 эВ. Эта величина находится в хорошем соответствии с литературными данными об энергии ионизации уровня азота в 3C-SiC [1].

Величина подвижности электронов составила $20\text{--}40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, что также близко к известным литературным данным для образцов с близким значением $N_d - N_a$.

4. Заключение

Проведено исследование эпитаксиальных пленок 3C-SiC, выращенных в оптимизированных в предыдущей работе технологических условиях. Отработана технология выращивания сильно легированных слоев 3C-SiC. Методом рентгеновской дифрактометрии подтверждено достаточно хорошее структурное совершенство выращенных пленок. В спектре ФЛ уже при комнатной температуре наблюдался пик, связываемый с рекомбинацией свободного экситона. Измерения эффекта Холла подтвердили высокий уровень легирования образцов.

Финансирование работы

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-0200117.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*, eds M.E. Levinstein, S.L. Rumyantsev, M.S. Shur (John Wiley & Sons, N.Y.—Chichester—Weinheim—Brisbane Singapore—Toronto, 2001).
- [2] J.A. Lely. *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **32**, 229 (1955).
- [3] Yu.M. Tairov, V.F. Tsvetkov. *J. Cryst. Growth*, **43**, 209 (1978).
- [4] S.N. Gorin, L.M. Ivanova. *Phys. Status Solidi B*, **202**, 221 (1997).
- [5] S. Nishino, J. Powel, N.A. Will. *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 460 (1983).
- [6] A.A. Lebedev, E.V. Bogdanova, P.L. Abramov, S.P. Lebedev, D.K. Nel'son, G.A. Oganessian, A.S. Tregubova, R. Yakimova. *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 075004 (2008).
- [7] D.V. Davydov, A.A. Lebedev, A.S. Tregubova, V.V. Kozlovski, A.N. Kuznetsov, E.V. Bogdanova. *Mater. Sci. Forum*, **338–342**, 221 (2000).
- [8] А.А. Лебедев, П.Л. Абрамов, В.В. Зеленин, Е.В. Богданова, С.П. Лебедев, Д.К. Нельсон, Б.С. Разбирин, М.П. Щеглов, А.С. Трегубова, М. Suvajarvi, R. Yakimova. *ФТП*, **41**, 273 (2007).
- [9] L.V. Shakhov, A.A. Lebedev, N.V. Seredova, S.P. Lebedev, V.V. Kozlovski, A.V. Zubov, I.P. Nikitina. *Mater. Sci. Forum*, **1004**, 278 (2020).
- [10] J.A. Freitas, jr., W.J. Moore. *Braz. J. Phys.*, **28** (1), 12 (1998).
- [11] S. Nakashima, H. Harima. *Phys. Status Solidi A*, **162**, 39 (1997).
- [12] N. Piluso, A. Severino, M. Camarda, R. Anzalone, A. Canino, G. Condorelli, G. Abbondanza, F. La Via. *Mater. Sci. Forum*, **645–648**, 255 (2010).
- [13] M. Chafai, A. Jaouhari, A. Torres, R. Anton, E. Martin, J. Jimenez, W.C. Mitchel. *J. Appl. Phys.*, **90**, 5211 (2001).
- [14] A. Suzuki, H. Matsunami, T. Tanaka. *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 241 (1977).

Редактор Г.А. Оганесян

Study of heavily doped n -3C-SiC epitaxial films grown by sublimation on the basis of 6H-SiC semi-insulating substrates

A.A. Lebedev, V.Yu. Davydov, I.A. Eliseev, S.P. Lebedev, I.P. Nikitina, G.A. Oganessian, A.N. Smirnov, L.V. Shakhov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Heavily doped 3C-SiC films based on semi-insulating 6H-SiC substrates were obtained by sublimation epitaxy. The structural perfection of the obtained samples was monitored by X-ray diffractometry. The measurements of the photoluminescence and Hall effect spectra have confirmed the rather high perfection of the obtained epitaxial layers.