

## ИЗСЛЕДВАНЕ ПРОЦЕСА НА ИЗРАСТВАНЕ НА ОБЕМНИ МОНОКРИСТАЛИ ОТ 4H-SiC

ТОМОАКИ ФУРУШО\*, СТАНИСЛАВ ЛИЛОВ, ШИГЕХИРО НИШИНО\*

*Катедра "Физика на полупроводниците"  
\*Технологичен институт, Киото, Япония*

*Томоаки Фурушо, Станислав Лиллов, Шигехиро Нишино. ИЗСЛЕДВАНЕ ПРОЦЕСА НА ИЗРАСТВАНЕ НА ОБЕМНИ МОНОКРИСТАЛИ ОТ 4H-SiC*

Чрез сублимационен метод са получени обемни монокристали от силициев карбид, политип 4H (4H-SiC). Изследвано е влиянието на температурата на израстване и легиращите ефекти на някои примеси върху израстването на 4H-SiC.

*Tomoaki Furusho, Stanislav Lilov, Shigehiro Nishino. INVESTIGATION OF GROWTH PROCESS OF BULK 4H-SiC CRYSTALS*

Bulk crystals of silicon carbide, polytype 4H (4H-SiC) have been grown by sublimation method. The influence of doping effects of some impurities and growth temperature on the growth of 4H-SiC have been investigated.

**Keywords:** silicon carbide, crystals, growth, gas phase, sublimation

**PACS number:** 81.10.Bk

### 1. ВЪВЕДЕНИЕ

Силициевият карбид (SiC) поради благоприятното съчетаване на оптичните и електричните му свойства е един от най-перспективните полупроводникови материали за създаване на уреди, намиращи приложение във високотемпературната и високочестотната мощна електроника [1, 2]. Сред различните кристалографски модификации на силициевия карбид политипът 4H-SiC е най-интересният за производство на уреди за мощната високочестотна електроника. Това е обусловено от свойствата му, превъзхождащи тези на останалите политипи силициев карбид. Например той е с най-голяма ширина на

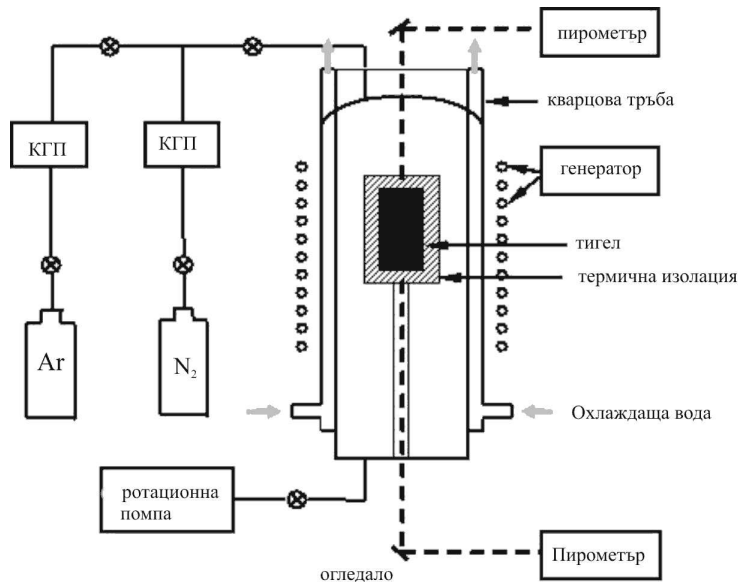
забранената зона сред наличните в настоящия момент политипи, с почти 2 пъти по-голяма подвижност на носителите на заряд в сравнение с тази на другия известен политип 6H, с по-малка анизотропия на ефективната му маса в сравнение с 6H-SiC и др. За съжаление обаче, контролираното израстване на големи по размер и с високо качество обемни монокристали от 4H-SiC, което е от съществено значение за реализиране на пълния потенциал на този важен полупроводников материал, в настоящия момент все още среща значителни трудности. Така например поради малката разлика в енергията на упаковка за различните политипи е трудно да се ограничи синтаксията (едновременно образуване на различни политипи в един монокристал) в процеса на израстване на обемни монокристали и по такъв начин да се получи еднороден политипен материал. Понастоящем няма единна теория относно кинетиката и термодинамиката на образуване на политипните модификации на SiC, както и за факторите, стабилизиращи еднозначно израстването на даден политип, в това число и на 4H-SiC. За влиянието върху политипната стабилност са дискутирани в литературата няколко параметри на израстване, такива като температура на израстване [3, 4], пресищане в материнската фаза [3, 5], примеси и стехиометрия в газовата фаза [5, 6], полярност на зародишния кристал-подложка [7]. Към настоящия момент най-успешният метод за израстване на големи обемни монокристали от 4H-SiC, които могат да бъдат разрязани на шайби, е модифицираният метод на Лели [5, 8]. Общо взето, израстването на политип 4H-SiC е по-трудно в сравнение с 6H-SiC по отношение на размера на обемния монокристал и неговия политипен добив. Въпреки значителния прогрес, постигнат в политипния контрол при израстване на обемни монокристали от SiC, изследванията са все още твърде далеч от осигуряването на пълно разбиране на всички механизми. Настоящата работа е посветена на изследване влиянието на температурата на израстване и легиращите ефекти на някои примеси върху израстването на обемни монокристали от 4H-SiC с цел разработване на условия за тяхното контролирано и стабилно израстване.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТ

Израстването на обемни монокристали от 4H-SiC е извършено от газова фаза чрез сублимация с използване на модифицирания метод на Лели [5, 8], на апаратура, схематичният вид на която е показан на фиг. 1.

Апаратурата включва реактор, представляващ кварцова водоохлаждаема тръба, контролери на газови потоци (КГП) за контролиране скоростите на потоците на аргон (Ar) и азот (N<sub>2</sub>), графитов тигел с графитова изолация, ротационна вакуумна помпа и високочестотен генератор. Температурата на дъното и капака на тигела се измерва с оптични пирометри. За получаване на необходимия температурен градиент между кристала-подложка и източника на пари тигелът се помещава в място, по-високо от центъра на индукционната намотка на генератора. Конструкцията на тигела е подобна на тази в [9] с цел

отделяне на монокристалната от поликристалната част на израстналия обмен кристал. Преди процеса на израстване кристалите-подложки се подлагат на щателна процедура по почистването им с ацетон, флуороводородна киселина и дейонизирана вода, след което се укрепват върху капака на тигела. Като източник на SiC пари се използва поликристален SiC, който се поставя на дъното на тигела. Разстоянието между източника на пари и кристала-подложка



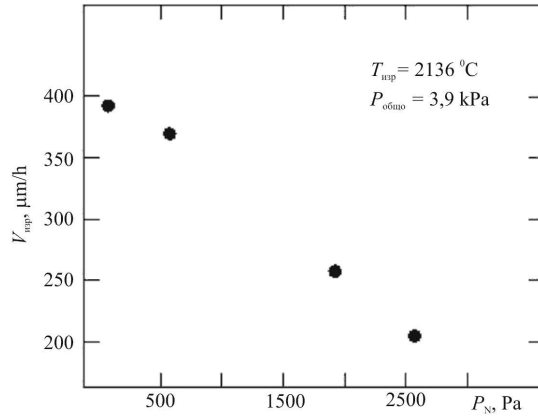
Фиг. 1. Схема на експерименталната апаратура за израстване на монокристални слитъци от SiC

варира в интервала 27–33 mm. В началото на процеса на израстване реакторът се изпомва, след което се напълва с чист Ar, за да се отстрани остатъчният кислород в реакционната тръба. Тази процедура се повтаря няколко пъти. Израстването на кристалите се осъществява при температура на израстване в интервала 2200–2300°C върху полюската (0001)C на подложки от 4H-SiC при общо налягане в системата от 3,9 kPa и различни парциални налягания на Ar и N<sub>2</sub>.

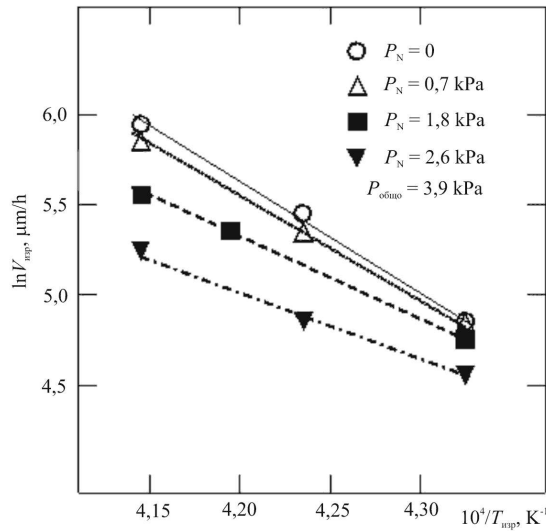
### 3. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

В литературата сведенията за влиянието на азота върху израстването на различни полилити от SiC са противоречиви. Така например в [10] се съобщава за това, че N<sub>2</sub> благоприятства израстването на 4H-SiC, докато в [11]

се съобщава, че легирането на SiC с елементи от V група на Периодичната система (включително и с N<sub>2</sub>) засилва тенденцията за израстване на политип 3C-SiC. По тази причина са проведени изследвания върху влиянието на N<sub>2</sub> за израстване на монокристални слитъци от 4H-SiC. На фиг. 2 е показана зависимостта на скоростта на израстване от парциалното налягане на N<sub>2</sub> при температура на израстване 2136°C и общо налягане в системата 3,9 kPa.

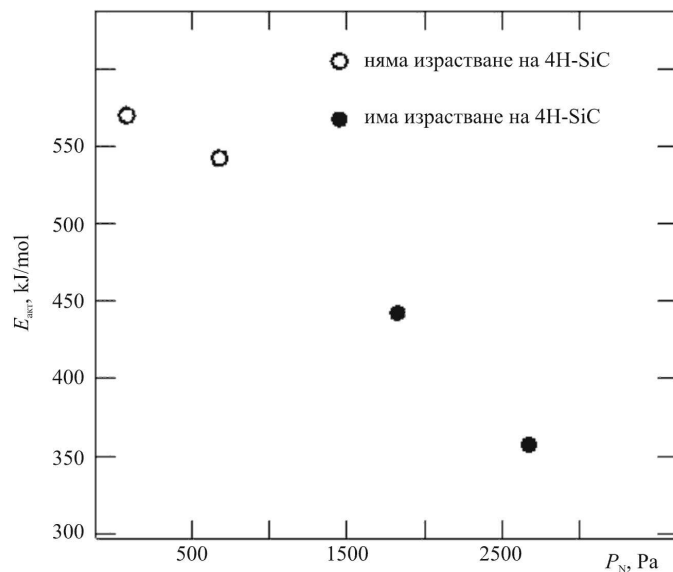


Фиг. 2. Зависимост на скоростта на израстване от парциалното налягане на азота



Фиг. 3. Температурна зависимост на скоростта на израстване при различни парциални налягания на азота

Както се вижда от фигурата, с намаляване на парциалното налягане на  $N_2$  в системата скоростта на израстване расте. Най-голяма скорост на израстване от  $390 \mu\text{m/h}$  е измерена при парциално налягане на  $N_2$ , равно на нула. На фиг. 3 е показана температурната зависимост на скоростта на израстване при различни парциални налягания на  $N_2$  в газовата фаза при общо налягане в системата  $3,9 \text{ kPa}$ . Зависимостите, отбелязани със знаците “■” и “▼” на фиг. 3, съответстват на условията, за които е потвърдено израстването на  $4\text{H-SiC}$ . Както се вижда от фигурата, скоростта на израстване расте с увеличаване на температурата на израстване и намаляване на парциалното налягане на азота. Освен това, докато с увеличаване на парциалното налягане на азота се наблюдава нарастваща тенденция за израстване на политип  $4\text{H-SiC}$ , то израстването на последния не зависи от температурата на израстване. Политипната структура на израстваните обемни кристали се определяше чрез раманово разсейване.



Фиг. 4. Зависимост на активационната енергия от парциалното налягане на азота

На фиг. 4 е показана зависимостта на активационната енергия на процеса на израстване (определена на основата на резултатите, представени на фиг. 3) от парциалното налягане на азота. Както се вижда от фигурата, с увеличаване на последното, активационната енергия намалява. Получените резултати показват, че израстване на  $4\text{H-SiC}$  се наблюдава, когато активационната енергия на процеса е по-малка от  $440 \text{ kJ/mol}$ . Намаляването на активационната енергия на процеса на израстване с увеличаване на парциалното налягане на азота би могло да се обясни с наблюдавания върху повърхността на  $\text{SiC}$  и

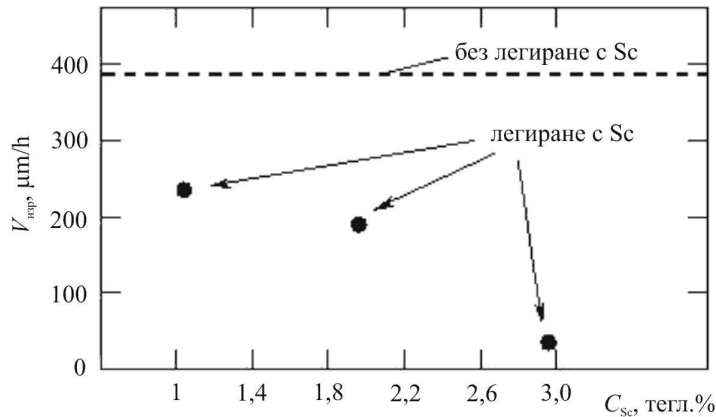
коментиран в [11] пасивиращ ефект от продуктите на реакцията между SiC и N<sub>2</sub>. Влиянието на азота би могло да се състои в намаляване на енергетичния бариер на интерфейса между твърдата и газовата фаза вследствие на повърхностни реакции. В литературата се съобщава за това, че израстването при ниско налягане благоприятства израстването на политип 4H-SiC [10, 12]. От друга страна, намаляването на налягането в системата води до намаляване на активационната енергия [13, 14]. В [15] се съобщава, че температурен градиент, по-голям от 10 °C/mm, благоприятства израстването на 4H-SiC. Може да се очаква, че колкото е по-голям температурният градиент в зоната на израстване, толкова по-малка е активационната енергия на процеса. От коментираниите по-горе литературни данни би могло да се направи извода, че малката активационна енергия на процеса на израстване е необходима за израстване на 4H-SiC при сублимационния процес, което се съгласува с получените от настоящото изследване резултати. Друго възможно обяснение на въпроса защо 4H-SiC може да бъде израснат при високи парциални налягания на азота би могло да бъде дадено по следния начин. Сублимацията на SiC в инертна среда води до обогатяване на газовата фаза в зоната на израстване със силициевосъдържащи газови компоненти [16]. Следователно израстването на SiC се извършва в условия на богата на силиций среда и скоростта на израстване се лимитира от потока на въглеродосъдържащите газови компоненти. Съгласно описания в [17] механизъм на заместване атомите на азота заместват атомите на въглерода и окупират техните места в кристалната решетка на SiC. От друга страна, при въвеждането на азот в обкръжаващата атмосфера в процеса на сублимационното израстване се образуват и други газообразни компоненти (такива като CN и/или C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) в резултат на реакцията между източника на SiC пари и N<sub>2</sub> [18]. С увеличаване парциалното налягане на азота в газовата атмосфера парциалното налягане на тези газообразни компоненти расте. Това води от своя страна до намаляване на отношението Si/C в процеса на кристално израстване. Съгласно [19] малкото отношение Si/C подпомага израстването на 4H-SiC. По такъв начин 4H-SiC израства по-лесно с увеличаване на парциалното налягане на азота в обкръжаващата атмосфера като резултат от намаляване на енергията на активация на процеса и на стехиометричното съотношение Si/C.

В съответствие с проведената по-горе дискусия е осъществено израстване при по-ниско налягане в системата (0,7 kPa) без легиране с азот и температура на израстване 2250°C. При тези условия беше постигната скорост на израстване от около 560 μm/h. Изследванията с помощта на раманово разсейване показваха, че израстналият SiC е политип 4H с незначителни включвания от политип 6H. При това израстването на 4H-SiC при тези условия е възпроизводимо. Възпроизводимо е и израстването на 4H-SiC без легиране с азот при налягане 0,7 kPa и при по-ниска температура – 2200°C. По такъв начин 4H-SiC би могъл да бъде израснат възпроизводимо и без легиране с азот чрез намаляване общото налягане в системата.

На основата на съобщения в литературата [15, 20–22] за стабилизиращата роля на редкоземните елементи за израстването на политип 4H-SiC по мето-

да на Лели в настоящото изследване е проведено за първи път легиране със скандий (Sc) на обемни монокристали в процеса на тяхното израстване чрез модифицирания метод на Лели. Израстването се осъществява върху (0001)C плоскостта на подложки от 4H-SiC при фиксирана температура на израстване 2300°C, общо налягане в системата 3,9 kPa и различни тегловни % на легиращия примес (скандий), добавян в поликристалния източник на SiC пари. Спектрите от раманово разсейване на получените легирани SiC кристали потвърждават, че същите са от политип 4H. На фиг. 5 е показана зависимостта на скоростта на израстване от тегловната концентрация на скандия в изходния материал.

Както се вижда, с увеличаване на концентрацията на скандия в изходната шихта от 0 до 3 тегл. % скоростта на израстване намалява от 390 до 17,5  $\mu\text{m/h}$ . Това показва, че при повишени концентрации на скандия в изходния материал процесът на израстване протича при ниски пресищания. Микроскопските изследвания на повърхностите на израстване на монокристалните слитъци с различна концентрация на скандия в тях показват, че всеки слитък има вълнообразна и терасовидна повърхност. Тези повърхности са много по-



Фиг. 5. Зависимост на скоростта на израстване от концентрацията на Sc в източника на SiC пари

добни на повърхността на кристали, израснали по механизма пара-течно-твърдо [23] и чрез течна епитаксия [24] върху подложки, отклонени на определен ъгъл от направлението на израстване. Тъй като температурите на топене и кипене на скандия са съответно 1541°C и 2831°C, то Sc трябва да бъде в течно състояние при температурата на израстване. Следователно скандият би трябвало да образува течен слой върху повърхността на кристала-подложка и процесът на израстване да се извършва по механизма пара-течно-твърдо. Общо взето, при израстване по механизма пара-течно-твърдо пресищането в газовата фаза е много ниско. Колкото е по-ниско пресищането, толкова

по-висока е активационната енергия. Това вероятно е и причината за ниската скорост на израстване при легиране със скандий.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено е израстване на монокристални слитъци от 4H-SiC чрез модифицирания метод на Лели с използване на специална конструкция на тигела, позволяваща отделянето на монокристалната от поликристалната област. С цел оптимизиране условията за получаване на 4H-SiC е изследвано влиянието на температурата на израстване и легиращите ефекти на някои примеси (азот, скандий) върху неговото израстване. Установено е, че при всички температури на израстване в изследвания температурен интервал 2200–2300°C вероятността за израстване на 4H-SiC нараства с увеличаване както на парциалното налягане на азота, така и с увеличаване концентрацията на скандия в изходния поликристален силициев карбид.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Silicon Carbide and Related Materials – 2002*, Eds. P.Bergman, E.Janzen, Materials Science Forum, 2003, vols. 433–436.
2. *Silicon Carbide and Related Materials 2003*, Eds. R.Madar, J.Camassel, E.Blanquet, Materials Science Forum, 2004, vols. 457–460.
3. Kanaya, M., J. Takahashi, Y. Fujiwara, A. Moritani. *Appl. Phys. Letts*, **58**, 1991, 56
4. Augustine, G., H. McD. Hobgood, V. Balakrishna, G. Dunne, R. H. Hopkins. *Phys. Stat.Sol. (b)*, **202**, 1997, 137.
5. Tairov, Yu. M., V. F. Tsvetkov. *Progr. Crystal Growth Characterization*, **7**, 1983, 111.
6. Vodakov, Yu. A., E. N. Mokhov, A. D. Roenkov, M. M. Anikin. *Sov. Tech.Phys. Lett.*, **5**, 1979, 147.
7. Stein, R. A., P. Lanig. *J.Crystal Growth*, **131**, 1993, 71.
8. Tairov, Yu. M., V. F. Tsvetkov. *J. Crystal Growth*, **43**, 1978, 209
9. Kitou, Y., W. Bahng, T. Kato, S. Nishizawa, K. Arai. *Mater. Sci. Forum*, **389–393**, 2002, 83
10. Kanaya, M., N. Ohtani, J. Takahashi, T. Nishikawa, M. Katsuno. *OYOBUTURI*, **64**, 1995, 642
11. Lilov, S. K., Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, M. A. Chernov. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **37**, 1976, 143
12. Kanaya, M., J. Takahashi, Y. Fujiwara, A. Moritani, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 1991, 56
13. Nishino, S., K. Matsumoto, Y. Chen, Y. Nishio. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **572**, 1999, 179
14. Lilov, S., T. Furusho, S. Nishino. *Annuaire de L'Universite de Sofia "St.Kliment Ohridski"*, *Faculte de Physique*, **96**, 2004, 89.
15. Itoh, A. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **22**, 1997, 111
16. Lilov, S.K. *Mater.Sci.Eng., B*, **21**, 1993, 65.
17. Larkin, D.J., Neudeck, P.G., Powell, J.A., Matus, L.G. *Appl.Phys.Lett.*, **65**, 1994, 1659.
18. Lilov, S. K., Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, B. F. Yudin. *J.Crystal Growth*, **40**, 1997, 59.



19. Vodakov, Yu. A., G. A. Lomakina, E. N. Mokhov. *Sov.Phys.Solid State*, **24**, 1982, 780.
20. Vahner, H., Yu. M. Tairov. *Физика твърдого тела*, **12**, 1970, 1543
21. Tairov, Yu. M., I. I. Khlebnikov, V. F. Tsvetkov. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **25**, 1974, 349
22. Vodakov, Yu. A., G. A. Lomakina, E. N. Mokhov. *Sov.Phys.Solid State*, **24**, 1982, 780
23. Abdou, F., C. Jacquier, G. Ferro, F. Cauwet, Y. Monteil. *Materials Science Forum*, **457–460**, 2003, 245
24. Yakimova, R., M. Tuominen, A. S. Bakin, J. O. Fornell, A. Vehane, E. Janzen. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **142**, 1996, 101.

Станислав Лилов  
Софийски университет "Св. Климент Охридски"  
Физически факултет  
Катедра "Физика на полупроводниците"  
Бул. "Джеймс Баучер" 5  
1164 София, България  
E-mail: lilovsk@phys.uni-sofia.bg

Постъпила декември 2004 г.