Annuaire de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridski", Faculté de Physique, 97, 2004

ПОЛУЧАВАНЕ НА СИЛИЦИЕВ КАРБИД

СТАНИСЛАВ ЛИЛОВ

Катедра "Физика на полупроводниците"

Станислав Лилов. ПОЛУЧАВАНЕ НА СИЛИЦИЕВ КАРБИД

Чрез сублимационен метод са получени обемни монокристали с високо качество по отношение на чистотата им на основата на използване като изходен материал на синтезиран във вакуум поликристален силициев карбид.

Stanislav Lilov. OBTAINING OF SILICON CARBIDE

Bulk crystals of silicon carbide with high quality with respect to their purity have been obtained by sublimation method on the basis of utilization of synthesized in vacuum polycrystalline SiC as a source material.
Keywords: silicon carbide, crystals, growth, gas phase, sublimation
PACS number: 81.10.Bk

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Силициевият карбид (SiC) е един от най-обещаващите полупроводникови материали, които са подходящи за създаване на уреди, способни да работят при температури до 500–600 °C и в условията на високи радиации. Поради благоприятното съчетаване на оптичните и електричните свойства на SiC в настоящия момент са създадени множество уникални полупроводникови уреди на негова основа. Те са намерили широко приложение в различни области на модерната електроника, като квантова, СВЧ и мощна електроника, а също така в ядрената и космическата техника [1,2]. Няма никакво съмнение, че широкото поле на използване на полупроводниковите свойства на SiC ще се разшири след въвеждането в практиката на ефективни методи за получаване на SiC кристали с големи размери, висока чистота и съвършена структура. В настоящия момент получаването на монокристали и епитаксиални слоеве от SiC с приемливи скорости на израстване е осъществимо само от газова фаза чрез сублимационен метод. Този метод за получаване е единственият, който може да претендира за индустриално приложение. В настоящия момент от съществено значение е получаването на полуизолиращи подложки от SiC за създаването на високомощни и високочестотни уреди на основата на GaN и SiC. В [3] се съобщава за получаване на полуизолиращ SiC чрез легиране с ванадий. За съжаление обаче, получаването на равномерно легирани обемни кристали от SiC при тяхното израстване от газова фаза чрез сублимация е трудно поради разликата в налягането на парите на SiC и ванадия. Използването на полуизолиращ SiC (V) като подложки за създаване на MESFET води до намаляване на подвижността на носителите в тях поради електронни уловки, обусловени от ванадия. По тази причина от съществено значение е получаването на полуизолиращ SiC с висока чистота без използване на легиращи елементи, и в частност ванадий. Израстването на високочисти кристали от SiC е необходимо и важно както за изследване на фундаменталните свойства на този материал, така също и на влиянието на примесите върху политипизма му.

Понастоящем като изходен материал при израстване на обемни монокристали от SiC чрез сублимационен метод се използва поликристален SiC. Анализът на факторите, влияещи върху чистотата на SiC, израстнал чрез метода на сублимация, показва, че поликристалният SiC, използван като източник в процеса на израстване, е един от главните източници на неконтролирани примеси. Съгласно спектралния анализ коефициентите на разпределение на някои примеси са приблизително равни на единица, което показва колко важни са изискванията по отношение на изходния материал. Използваният обикновено поликристален SiC във вид на прах (пудра), получен чрез метода на Ачесон [4], е с ниска степен на чистота. Тъй като не съществува друг начин за неговото пречистване преди процеса на израстване освен чрез промиването му в киселина или друга подобна химична обработка, то съществува предел в чистотата на получаваните монокристали. За повишаване на тяхната чистота в последно време се използва като изходен материал поликристален SiC, получен чрез пряк синтез от Si и C в атмосфера на аргон при налягане 1 atm. Тъй като използваните за синтеза елементи (Si и C) могат да бъдат взети с достатъчно висока чистота, то и синтезираният поликристален SiC е със значително по-висока чистота от тази на SiC, получен чрез метода на Ачесон. Въпреки това обаче синтезът на SiC от Si и C в атмосфера на аргон при налягане 1 atm не е оптимален, тъй като присъствието на неконтролирани примеси в аргона не дава възможност за достигане на необходимата чистота на получавания поликристален SiC, използван като изходен за израстване на високочисти SiC монокристали. Освен това в процеса на синтез нивото на азота и въглеродния окис в аргона се увеличава поради десорбцията на графитовата арматура. Това води до относително силно замърсяване на синтезирания поликристален SiC с азот и кислород. Освен това, тъй като синтезираният в атмосфера на аргон SiC се получава във формата на отделни плътни агломерати, тази маса трябва да бъде впоследствие раздробена преди използването ѝ, което води до допълнително замърсяване на SiC с примеси. Указаните недостатъци се елиминират в значителна степен, ако синтезът се осъществява във вакуум, тъй като в този случай се реализира фракционно разделяне на летливите примеси, както и непрекъсната газова десорбция на графитовата арматура. Целта на настоящата работа е израстване на обемни монокристали от силициев карбид с високо качество по отношение на тяхната чистота с използването като изходен материал на поликристален SiC, предварително синтезиран във вакуум.

2. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

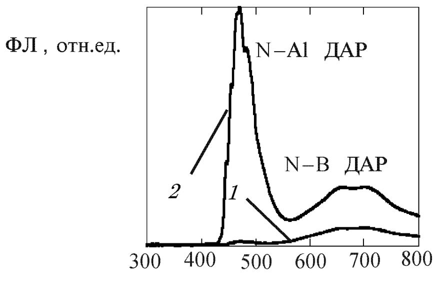
2.1. ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОЛИКРИСТАЛЕН СИЛИЦИЕВ КАРБИД

Следните технологически особености могат да бъдат посочени при реализирането на оптималния режим за синтез на SiC както по отношение на неговата чистота, така и на процентното му съдържание в синезирания материал. Непосредствено преди процеса на синтез тигелът и вътрешната графитова арматура се прогряват до температура $\sim$2700 K във вакуум $\sim$0,133 Pa в продължение на няколко часа. След това тигелът се зарежда със смес от силиций и въглерод (във вид на графитова пудра), взети в стехиометрично съотношение, и се нагрява във вакуум $\sim$0,0133 Pa при температура $\sim$1650 K за около два и половина часа. В течение на този процес се осъществява както отстраняването на окисите и възможните замърсявания от повърхността на силиция, така и допълнителна десорбция на графитовата арматура. След това температурата на тигела се повишава до $\sim$2600 K и се задържа за $\sim$30 min. В процеса на повишаване на температурата от $\sim$1600 K до $\sim$1800 K се осъществава силициране на въглерода поради интензивното му просмукване със силиций. Това става предимно по протежение на капилярите на графита поради доброто му мокрене от течния силиций. При понататъшно повишаване на температурата скоростта на просмукване намалява вследствие на запълване на капилярите с SiC кристали. Причината е, че карбидизацията на графита постепенно става преобладаващ процес, скоростта на който се определя от дифузията на въглеродните атоми през образувалия се тънък слой от SiC към повърхността му, където те реагират със силиция. Термодинамичният анализ [5] показва, че повишаване на температурата над 2100 K води до значително усилване на процеса на дисоциативно изпаряване на образувалият се SiC, в резултат на което при температура $\sim$2650 K се достигат и установяват високи парциални налягания на продуктите от дисоциацията на SiC. Последващо рязко намаляване на температурата до $\sim$2200 K и задържане при тази температура в течение на 15–20 min води до създаване на пресищане (в резултат на което възникват множество зародиши на кристализация) и израстване на поликристален SiC. При това сублимацията на образувалия се в процеса на силициране SiC води до значително пречистване на получения материал поради различните коефициенти на разпределение на различните примеси. Освен това поради ретроградната температурна зависимост на разтворимостта на азота и кислорода в SiC осъществяването на синтезиращия процес при висока температура води до намаляване на тяхната концентрация в получения синтезиран материал. При синтез във вакуум силициевият карбид се получава не във формата на плътна маса, а на малки кристалчета с незначително съдържание на свободен въглерод. Недостатък на описания технологичен процес са относително високите загуби главно поради високата температура на синтез.

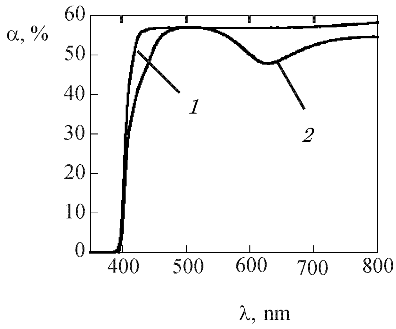
По-малки теглови загуби могат да бъдат постигнати при температури, по-ниски от горепосочените ~2650 K и ~2200 K (например съответно ~2400 K и ~2100 K), както и по-продължително време на задържане (например ~1 час) при втората температура. Понижаването на температурата на синтез намалява тегловите загуби до няколко процента. При това обаче в общия процес на синтез се намалява частта от него, дължаща се на сублимацията, в резултат на което се увеличава разтворимостта на азота и кислорода в синтезирания SiC. Зърновият състав на използваните изходни материали (Si и C) за синтез на SiC влияе основно върху процентното съдържание на SiC в получения материал. Размерът на зърната на графитовата пудра се определя главно от посочените по-горе процеси на просмукване и карбидизация и е от порядъка на няколко десети до един милиметър. При такива размери просмукването на графита става много бързо с почти напълно завършена карбидизация. Използването на графитова пудра с по-големи зърна води до частична карбидизация и увеличаване в получения материал на процентното съдържание на свободен въглерод. Прекомерното раздробяване на графита и наличието на графитов прах води до образуването на плътни и сравнително големи агломерати поради срастването на образувалите се кристали от SiC. Процесът на синтез, както и добивът на SiC, не се влияят съществено от размера на зърната на другия изходен компонен – силиция. За намаляване окисляването на зърната на силиция и повишаване чистотата на крайния продукт е желателно обаче техният размер да бъде няколко милиметра.

2.2. ПОЛУЧАВАНЕ НА ОБЕМЕН МОНОКРИСТАЛЕН СИЛИЦИЕВ КАРБИД

За израстване на обемни SiC монокристали от газова фаза чрез сублимационен метод беше използван като изходен материал както полученият във вакуум поликристален SiC по описания по-горе технологичен процес, така също и поликристален SiC, получен чрез стандартна методика на пряк синтез на въглерод и силиций (със същата чистота) в среда на аргон и налягане 1 atm. Резултатите от изследването и сравняването на параметрите на получения обемен материал с използване на двата вида изходен материал са приведени и обсъдени по-долу. Сублимационното израстване беше осъществено в кварцов тръбен реактор с водно-охлаждаеми стени чрез модифицирания метод на Лели [6]. Израстването беше осъществено върху плоскостта (0001) на подложки от 6H-SiC. Тигелът беше обвит с графитова изолация и се нагряваше външно с използване на високочестотен генератор. Монокристалните слитъци от SiC бяха израствани в температурния интервал 2473–2673 K и налягане на аргона в системата $\sim$5,33 kPa. От получените слитъци се изрязваха пластинки, които след стандартна механична и химична обработка, се подлагаха на изследване на електрофизичните им параметри. На фиг. 1 и фиг. 2 са показани съответно спектрите на фотолуминесцнеция (ФЛ) при 77 K и на оптично пропускане (α) на пластинки при стайна температура от два обемни SiC монокристала, получени при еднакви технологични условия, но с използване на различни източници на SiC.



Фиг. 1



Фиг. 2.

Кривите *1* се отнасят за случая на използване като изходен материал на поликристален SiC, синтезиран във вакуум по гореописаната методика, а кривите *2* – за случая на използване като изходен материал на поликристален SiC, синтезиран при налягане на аргона 1 atm. В спектрите на фотолуминесценция при 77 K се наблюдават 2 пика при дължини на вълната 450 и 650 nm. Те се дължат на донорно-акцепторната рекомбинация съответно между нивата на азота и алуминия (N-Al ДАР) и тези на азота и бора (N-B ДАР). В спектъра на ФЛ на пластинка *1* (крива *1*) се наблюдава рязко намаляване и на двата пика [в сравнение с тези пикове в спектъра на пластинка *2* (крива *2*)]. Това показва, че използването като изходен материал на синтезиран във вакуум поликристален SiC води до значително подтискане на внедряването на примеси в израстналия монокристал и съответно до получаване на по-висококачествен по отношение на чистота монокристален слитък. По-слабо изразеното намаляване на пика N-B ДАР в сравнение с пика N-Al ДАР се дължи на внедряването на бор от графитовата арматура (в частност от графитовия тигел), в която съдържанието на бор е значително по-високо от това на алуминия. Подобряването чистотата на израстналия обемен материал с използване на синтезиран във вакуум поликристален SiC като изходен материал се подтвърждава и от фиг. 2. От последната се вижда, че в този случай (крива *1*) не се наблюдава друга абсорбция на фотоните освен тази, съответстваща между зоните. В същото време в спектъра на пропускане на пластинка *2* (крива *2*) се наблюдава абсорбция на фотоните при дължини на вълната 450 nm и 650 nm, дължаща се съответно на N-Al ДАР и N-B ДАР.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основата на получените резултати може да се направи изводът, че използването на синтезиран във вакуум поликристален SiC води до повишаване качеството по отношение на чистота на израстналите чрез сублимационен метод обемни SiC монокристали. По нататъшно повишаване на чистотата на последните би могла да бъде постигната чрез използване на тигел за израстване с висока чистота.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Silicon Carbide and Related Materials*, Eds. S.Yoshida, S.Nishino, H.Harima, T.Kimoto, Materials Science Forum, vols **389–393**, 2002.
2. *Silicon Carbide and Related Materials – 2002*, Eds. P.Bergman, E.Janzen, Materials Science Forum, vols **433–436**, 2003.
3. Hobgood, H. McD., R.C.Glass, G. Augustine, R. H. Hopkins, J. Jenny, M. Skowronski, W. C. Mitchel, M. Roth. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1995, 1364.
4. Acheson, A. G. *Engl.Pat. 17911*, 1892.
5. Lilov, S. K. *Maters.Sci.Eng.*, **B 21**, 1993, 65.
6. Tairov, Yu. M., V. F. Tsvetkov. *J.Crystal Growth*, **43**, 1978, 209.

Станислав Кръстев Лилов
Софийски университет “Св. Кл. Охридски”
Физически факултет
катедра “Физика на полупроводниците”
Бул. “Джеймс Баучер” 5
1164 София, България
E-mail: lilovsk@phys.uni-sofia.bg

Постъпила май 2004