Получение монокристаллов полупроводникового карбида кремния в вакууме

В. П. Растегаев

Рассмотрено создание карбидокремниевых полупроводниковых материалов с использованием вакуума в качестве ростовой среды. Показано, что использование влияния кристаллографического направления роста на политипизм и уровень легирования монокристаллов позволяет получать карбид кремния как *p*-типа проводимости, так и обладающий полуизолирующими свойствами.

Введение

Технология полупроводниковых и электротехнических устройств на основе карбида кремния является перспективной областью в полупроводниковой электронике. Большая ширина запрещенной зоны, высокая температура Дебая и большая собственная теплопроводность карбида кремния допускают надежную работу полупроводниковых приборов при температурах до 600 – 700°С и в условиях воздействия радиации. Большая напряженность поля пробоя SiC, высокая насыщенная скорость дрейфа носителей тока и теплопроводность делают карбид кремния уникальным материалом для создания мощных высокочастотных приборов, обеспечивающих малые энергетические потери.

Рост из паровой фазы главный, и, по сути, единственный метод выращивания монокристаллов карбида кремния достаточно больших размеров [1]. Идея данного метода очень проста и основана на транспорте паров материала от сублимирующего горячего источника с температурой 2200 – 2600°С, в более холодную зону.

Карбид кремния — вещество с большим набором политипных модификаций, каждая из которых — самостоятельный полупроводниковый материал. Основные характеристики политипов карбида кремния приведены в табл.1. Основной метод введения примесей в карбид кремния — это легирование в процессе роста, поскольку диффузионное легирование неэффективно вследствие низких коэффициентов диффузии примесей. При этом основными акцепторными примесями в SiC являются алюминий и бор, а основной донорной примесью — азот.

Таблица 1

Свойства политипов карбида кремния

Политип	3C	15R	6H	4H	2H
	A B C C_3	A B C A C B C A B A C A B C B C_{15}	A B C A C B C_6	A B A C C_4	A B C_2
Параметр решетки c_0, Å	a_0 = 4,59	37,700	15,079	10,050	5,048
Число атомов в элементарной ячейке	2	10	12	8	4
Пространственная группа симметрии	F43m T_d^2	R3m C_{3v}^5	$P6_3mc$ C_{6v}^4	$P6_3mc$ C_{6v}^4	$P6_3mc$ C_{6v}^4
Число неэквивалентных положений	1	5	3	2	1
Ширина запрещенной зоны E_{GX} (2K), эВ	2,390	2,986	3,023	3,265	3,330

Политип, а также тип проводимости и уровень легирования, наряду с размерами создают номенклатуру слитков полупроводникового монокристаллического карбида кремния. Но если вопросы выращивания слитков карбида кремния *n*-типа проводимости, легированных азотом, находят свое отражение в литературе [2], то вопросы получения материалов *p*-типа проводимости, как и получение полуизолирующих материалов, изложены либо кратко, либо не связаны с получением слитков [3, 4].

Получение карбидокремниевых материалов с проводимостью *p*-типа и полуизолирующими свойствами связано с необходимостью постоянного удаления из ростовой зоны азота, кислорода и газовых комплексов, содержащих эти элементы. В обычных условиях роста — в среде разреженных инертных газов этому сопутствует ряд трудностей, которые могут быть легко преодолены, если рост осуществлять в условиях постоянной вакуумной откачки, то есть, используя вакуум в качестве ростовой среды. Однако, такой подход до сих пор не находил практического применения.

Цель настоящей работы — создание карбидокремниевых полупроводниковых материалов с использованием вакуума в качестве ростовой среды, в том числе, обладающих ранее неизвестными свойствами.

Режимы выращивания монокристаллов карбида кремния

Основные технологические факторы, определяющие процесс роста кристаллов: температура выращивания и осевой градиент температуры. Температурно-временная диаграмма технологического процесса выращивания монокристаллических слитков карбида кремния, а также диаграмма изменения давления аргона в зоне роста представлены на рис.1. Длительность процесса выращивания монокристаллических слитков составляет 6 – 30 ч (участок 6) в зависимости от требуемой длины слитка. На рис.2 представлена зависимость скорости роста кристаллов карбида кремния от температуры роста при постоянном нормальном температурном градиенте 10 К/см.

Получение монокристаллов карбида кремния, легированного алюминием

Основным конструкционным материалом печи при росте монокристаллов карбида кремния является графит. Исследование процессов роста в вакууме с использованием графитов различной плотности

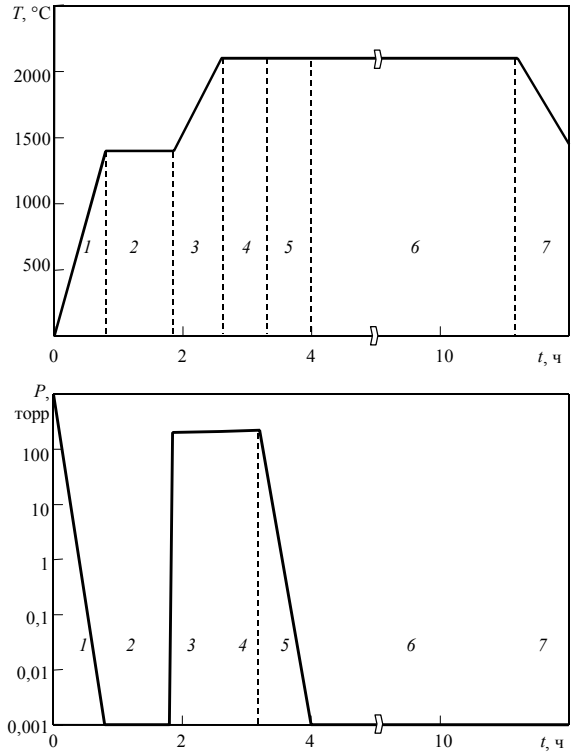

Рис. 1. Временная диаграмма температуры и давления при выращивании слитков карбида кремния.

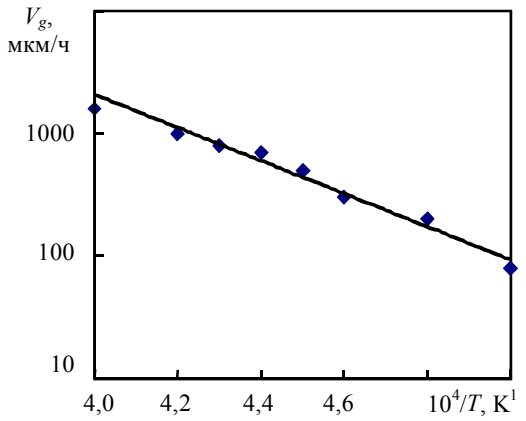

Рис. 2. Зависимость скорости роста кристаллов карбида кремния от температуры роста.

позволило выявить наиболее оптимальные по плотности графиты для производства ростовых ячеек.

Конструкция контейнера для выращивания кристаллов карбида кремния (рис.3) разработана с учетом механизма массопереноса и тепловых условий выращивания. Материал контейнера и кристаллизационной ячейки — графит.

Графиты различной пористости (28, 24, 20 и 15 %) были использованы для изготовления ростовых ячеек. Определен температурный градиент для

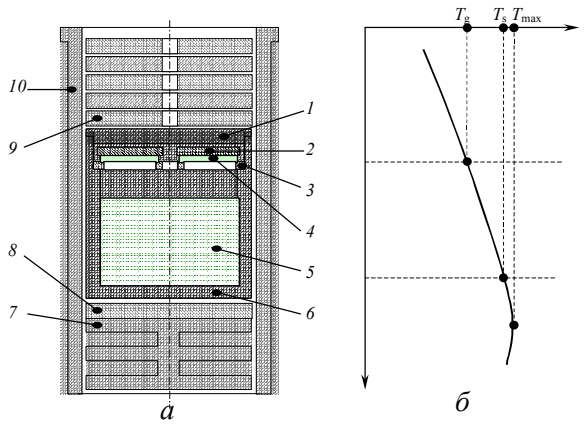

Рис. 3. Конструкция контейнера (*7 – 10*) с кристаллизационной ячейкой (*1 – 6*) (*а*) и распределение температуры в контейнере (*б*): *1* — крышка кристаллизационной ячейки; *2* — графитовая пластина; *3* — кристаллодержатель; *4* — монокристаллы-затравки карбида кремния; *5* — исходная поликристаллическая засыпка карбида кремния; *6* — графитовый стакан; *7* — теплоизолятор; *8* — графитовые шайбы; *9* — графитовые шайбы с отверстием; *10* — корпус контейнера.

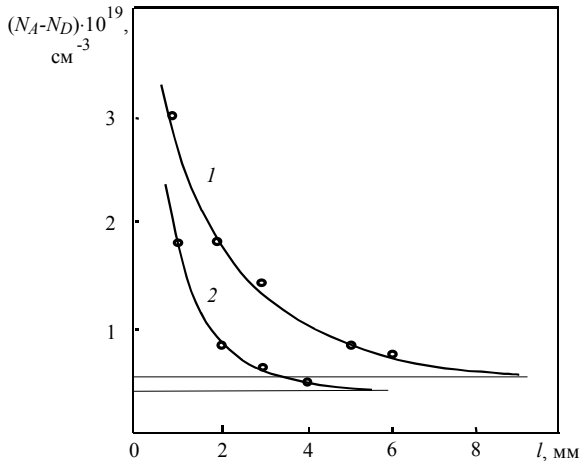

Рис. 4. Распределение алюминия по длине слитка карбида кремния: *1* — при использовании ростовой ячейки, изготовленной из графита 15%-ной пористости; *2* — при использовании ростовой ячейки, изготовленной из графита 20%-ной пористости.

нормального роста монокристалла в случае наиболее плотного графита. Аналогично были проведены ростовые процессы с ячейками из остальных марок графита. Результаты приведены в табл.2 (колонка 2). Затем температурный градиент был увеличен до ситуации появления массопереноса в случае наименее плотного графита. Эти данные представлены в табл. 2 (колонка 3). Таким образом, пористость графита очень сильно влияет на состав парогазовой фазы карбида кремния, а посредством последней и на условия роста.

Исследование влияния пористости графита на концентрацию алюминия в растущих кристаллах (рис.4.) показало, что в случае использования графита с пористостью 15% концентрация нескомпенсированных акцепторов по сравнению с использованием графита 20%-ной пористости повышается.

Первостепенной задачей при легировании карбида кремния алюминием в процессе роста является обеспечение стабильности источника паров алюминия в течение всего процесса. Введение элементарного алюминия в кристаллизационную ячейку, применяемое обычно при получении тонких легированных эпитаксиальных слоев, непригодно, поскольку процесс роста длится несколько часов, и источник алюминия быстро истощается из-за высокого парциального давления паров алюминия. Увеличение количества элементарного алюминия приводит к нарушению квазизамкнутости графитовой кристаллизационной ячейки из-за сильного взаимодействия алюминия с графитом при ростовых температурах.

Введение металлического алюминия в ростовую ячейку приводит к резкому ухудшению качества растущего кристалла. Получение легированных алюминием монокристаллов требует использования в качестве источника роста порошка карбида кремния, предварительно легированного алюминием.

Для получения кристаллов, легированных алюминием, в качестве источника последнего использовался поликристаллический порошок карбида кремния, содержание растворенной лигатуры в котором доходило до 1 мол.%. Из-за очень малого значения коэффициента диффузии алюминия в карбиде кремния, даже при высоких температурах

Таблица 2

Влияние пористости графита на рост монокристаллов SiC

Пористость графита, %	Нормальный температурный градиент (10 – 50 К/см)	Увеличенный температурный градиент (> 50 К/см)
15	Нормальный рост	Рост поликристалла
20	Дефектный рост с быстрой графитизацией	Рост поликристалла
24	Графитизация	Рост поликристалла
28	Графитизация	Рост поликристалла

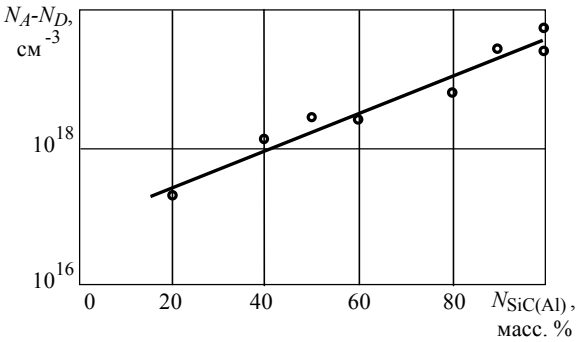

Рис. 5. Зависимость концентрации нескомпенсированных акцепторов от содержания легированного алюминием порошка в источнике роста.

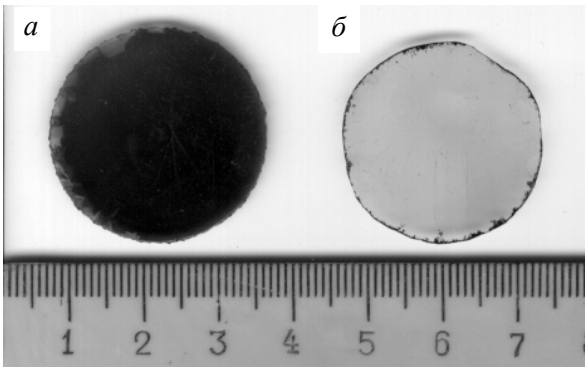

Рис. 6. Монокристаллы, выращенные в вакууме: *а* — 6H – SiC, *p*-тип, $N_{Al} = 10^{19}$ см$^{-3}$, выращен на (0001)Si грани; *б* — 4H – SiC, *p*-тип, $N_{Al} = 10^{17}$ см$^{-3}$, выращен на (0001)C грани.

роста кристаллов, алюминий, содержащийся в зернах поликристаллического порошка, переходит в газовую фазу в основном тогда, когда слои зерен карбида кремния разлагаются в результате диссоциативного испарения. Это позволяет длительное время сохранить присутствие алюминия в зоне ростовой ячейки.

Для установления влияния исходной засыпки на уровни легирования монокристаллов карбида кремния проведено исследование слитков, полученных при разных соотношениях обычных, не легированных специально алюминием, поликристаллических порошков и легированных порошков в исходной засыпке. На рис. 5 представлена зависимость концентрации алюминия в получаемых монокристаллах карбида кремния от процента легированных алюминием порошков карбида кремния в исходной засыпке. Результаты исследования показали, что регулирование соотношения двух видов поликристаллических порошков в исходной засыпке является важным механизмом управления уровнем легирования алюминием монокристаллов карбида кремния при росте в вакууме. Перенос алюминия заметно увеличивается при увеличении температуры роста кристаллов. Кажущаяся энергия активации растворения алюминия равна 120 – 150 кДж/моль при росте карбида кремния в направлении (0001)Si.

На рис.6 показаны типичные монокристаллы, выращенные в условиях легирования из источника, содержащего алюминий. Определенная трудность получения кристаллов карбида кремния политипа 4H *p*-типа проводимости связана с тем, что политипный переход от 6H к 4H имеет место лишь при росте кристаллов на кристаллизационной грани (0001)C, а алюминий плохо захватывается на этой грани. С другой стороны, при росте на грани (0001)Si, когда растворимость алюминия максимальна, происходит рост только политипа 6H вне зависимости от политипа затравочного кристалла. Это хорошо показывает табл.3, где представлен результат анализа уровня легирования алюминием и политипной структуры получаемых кристаллов в зависимости от кристаллической ориентации плоскости роста и политипной структуры затравочных кристаллов. Из анализа данных табл. 3 разработана методика получения монокристаллов карбида кремния политипа 4H с достаточно высоким уровнем легирования алюминием. Сначала выращивали слаболегированные кристаллы политипа 4H *p*- или *n*-типа проводимости на кристаллической грани (0001)C затравок политипа 6H за счет твердофазного политипного перехода от 6H к 4H на начальной стадии роста. В последующих

Таблица 3

Свойства монокристаллов SiC в зависимости от условий роста

№ Образца	Политип затравки	Ориентация затравки	Уровень легирования кристалла, см$^{-3}$	Политип кристалла	Тип проводимости
1	6H	(0001) Si	10^{19}	6H	*p*
2	6H	(0001) C	10^{17}	4H	*n*, *p*
3	4H	(0001) Si	10^{18}	6H	*p*
4	4H	(0001) C	10^{17}	4H	*n*, *p*
5	15R	(0001) Si	10^{18}	6H	*p*
6	15R	(0001) C	10^{17}	4H	*n*, *p*
7	4H	(1010)	10^{18}	4H	*p*
8	6H	(1010)	10^{18}	6H	*p*

процессах на кристаллической грани $(10\bar{1}0)$ затравок политипа 4H, полученных из выращенного объемного монокристалла политипа 4H путем резки на пластины по плоскостям $(10\bar{1}0)$, выращивали сильно легированные алюминием объемные монокристаллы карбида кремния *p*-типа проводимости политипа 4H.

Получение и свойства полуизолирующего карбида кремния

Получение монокристаллов SiC с полуизолирующими свойствами требует введения глубоких примесных центров с концентрацией, превышающей уровень остаточных примесей. Исследования поведения ванадия в карбиде кремния стали особенно актуальны после того как было обнаружено [5], что легирование ванадием приводит к получению полуизолирующих свойств карбида кремния. Ванадий является переходным металлом 4 ряда 5 группы и имеет конфигурацию валентных электронов $3d^3 4s^2$. Согласно данным различных авторов, ванадий является электрически амфотерной примесью в карбиде кремния, то есть приводит к образованию как донорных $V_{Si}^{4+}(3d^1)/V_{Si}^{5+}(3d^0)$, так и акцепторных уровней $V_{Si}^{3+}(3d^2)/V_{Si}^{4+}(3d^1)$ в зависимости от расположения уровня Ферми [6, 7]. В 6H – SiC акцепторные и донорные уровни ванадия расположены на 0,6 – 0,8 эВ и 1,35 – 1,42 эВ ниже дна зоны проводимости E_c, соответственно.

По аналогии с технологией полуизолирующих соединений A^3B^5 [18] следует выделить две основных стадии на пути получения полуизолирующих свойств SiC материала: 1) получение высокоомного материала за счет снижения концентрации примесей и компенсации; 2) перекомпенсация остаточных примесей глубокими примесными центрами.

Наименьшая разностная концентрация примесей характерна для политипа 4H, поэтому он представляется наиболее перспективным в качестве основы для получения высокоомного материала.

Металлический ванадий непосредственно вводился в ростовую ячейку в пределах от 0,01 до 1 масс.% источника роста. Как и предполагалось, практическое исследование влияния ориентации фронта роста на получение полуизолирующих свойств карбида кремния при вакуумном сублимационном росте из ванадий- (0,01 масс.%) и алюминийсодержащей засыпки показало, что только рост на (0001)C грани позволяет обеспечить получение полуизолирующего материала по всей длине слитка. Рост на грани (0001)Si приводит к получению материала *p*-типа проводимости. Рост же на боковой грани $(10\bar{1}0)$ обеспечивает получение полуизолирующего SiC только к концу слитка за счет истощения кристаллизационной ячейки по алюминию.

Электрические и оптические свойства полуизолирующего SiC:V

Концентрация ванадия измерялась на рентгеновском микроанализаторе CAMECA [8]. Исследования проводились на образцах карбида кремния, среди которых был материал, не подвергавшийся целенаправленному легированию ванадием в процессе роста. Растворимость ванадия оказалась на два порядка выше ожидаемой и составила ~10^{19} см$^{-3}$ (табл.4). Присутствие ванадия также было подтверждено вторичной ионной масс-спектроскопией. Политипная структура выращенных кристаллов исследована рентгеноструктурными методами. Все образцы имели либо 4H политип, либо представляли собой смесь 4H и 6H политипов. При высоких температурах все полученные образцы демонстрировали слабую проводимость *n*-типа, что было определено по знаку эффекта термо-ЭДС. Это подтверждает донорное состояние центров ванадия в выращенных кристаллах.

Таблица 4

Свойства выращенных полуизолирующих монокристаллов SiC:V

Образец	Политип кристалла	Энергия активации, эВ	Концентрация ванадия, см$^{-3}$	
			расчет по $\rho(T)$	РСМА
v.1.1	4H	1,4	$9\cdot10^{18}$	$1\cdot10^{19}$
v.1.2	4H	1,6; 0,9	$3\cdot10^{17}$	$< 10^{18}$
v.1.3	4H	1,4	$1\cdot10^{18}$	$1\cdot10^{18}$
v.1.4	4H	1,5	$2\cdot10^{19}$	$1\cdot10^{19}$
v.1.5	4H/6H	1,2; 0,6	$1\cdot10^{17}$	$< 10^{18}$
v.2.1	4H/6H	1,3; 0,7	$5\cdot10^{17}$	$< 10^{18}$

В результате проведенных температурных исследований проводимости (рис. 7) в диапазоне 20 – 800°C проведена оценка энергии активации *E* на уровне 1,4 – 1,6 эВ для образцов 4H – SiC:V и 1,2 – 1,3 для образцов 4H/6H – SiC:V. Эта энергия, по-видимому, соответствует энергетическому зазору между донорным уровнем ванадия и дном зоны проводимости. Кроме того, у ряда образцов энергия активации составила ~ 0,6 – 0,9 эВ, что, возможно, определяется участием акцепторных уровней ванадия.

Вместе с тем, освещение образцов при измерениях удельного сопротивления светом (энергетическая освещенность 10 мВт/см^2) в диапазоне 200 – 1200 нм (1,0 – 5 эВ) выявило наличие эффекта

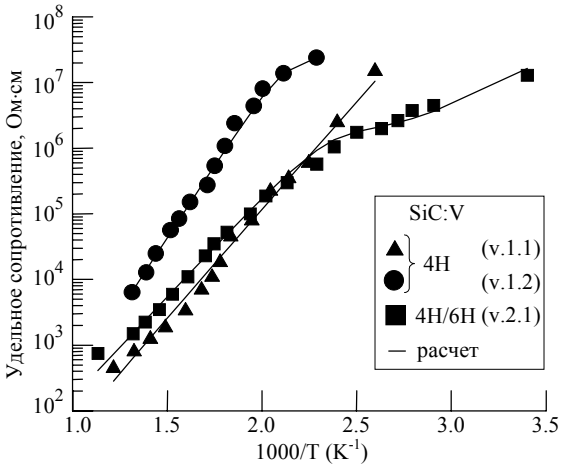

Рис. 7. Температурная зависимость удельного сопротивления SiC:V.

фотопроводимости. Следует также отметить значительную величину постоянной времени, составляющую $10^2 – 10^3$ с.

Полуизолирующий SiC может быть использован для создания высокоомных термисторов как дискретного, так и интегрального исполнения, работоспособных при температурах от 200 до 800°C. Однако наиболее перспективно использование полуизолирующего 4H – SiC:V ($\rho > 10^7$ Ом·см при 20°C) в качестве подложечного материала или изолирующих слоев при создании различных полупроводниковых приборов на базе карбида кремния или нитридов, в том числе интегрального исполнения, что обеспечит дальнейшее развитие элементной базы экстремальной электроники, необходимой для систем производства и распределения электроэнергии, для систем контроля и управления ядерных реакторов, для систем контроля окружающей среды и других важных областей.

Заключение

Показано, что объемный монокристаллический карбид кремния, с проводимостью *p*-типа, а также с изолирующими или полуизолирующими свойствами, может быть получен при росте в вакууме и соответствующем легировании ванадием и алюминием при следующих условиях:

1) ростовая среда — вакуум (диапазон давлений $10^{-3} – 10^{-5}$ Торр);

2) материал ростовой ячейки — плотный графит (пористость 15%);

3) источник роста — предварительно спеченный порошок карбида кремния, специально пролегированный ванадием и алюминием;

4) ориентация фронта роста — (0001)C.

Из новых перспективных материалов, полученных таким способом, следует выделить сильнолегированный карбид кремния *p*-типа и полуизолирующий материал, полученный при высоком уровне компенсации донорно-акцепторных примесей.

Литература

1. Tairov Yu.M., Tsvetkov V.F. General principles of growing large-size single crystals of various Silicon Carbide Polytypes. J.Crystal Growth, 1981, v.52, p.146 – 150.
2. Левин В.И. Методы получения легированных объемных монокристаллов карбида кремния и их применение. Авторефер. дис. канд. техн. наук. Л.: ЛЭТИ, 1987.
3. Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Исследование эпитаксиальных слоев SiC, легированных алюминием. Изв. АН СССР, Сер. Неорг. Матер, 1978, т.14, №10, с.1785 – 1789.
4. Мохов Е.Н., Усманова М.М., Юлдашев Г.Ф., Махмудов Б.С. Легирование карбида кремния примесями III-а подгруппы. Изв. АН СССР, Сер. Неорган. Материалы, 1984, т.20, №8, с.1383 – 1386.
5. Hobgood H.McD., Glass R.C., Augustine G., Hopkins R.H., Jenny J., Skowronski M., Mitchel W.C., Roth M. Semi-insulating 6H-SiC grown by physical vapor transport. Appl.Phys. Lett., 1995, v. 66, no. 11, p. 1364 – 1366.
6. Лебедев А.А. Центры с глубокими уровнями в карбиде кремния. Обзор. Физика и техника полупроводников, 1999, т. 33, № 2, с. 129 – 155.
7. Баранов П.Г. Радиоспектроскопия широкозонных полупроводников: SiC и GaN. Физика твердого тела, 1999, т. 41, № 5, с. 789 – 793.
8. Kryukov I.I., Moshnikov V.A., Reshanov S.A., Rastegaev V.P. Electron beam microanalisis of semi-insulated SiC:V crystals. Abstracts ISSCRM-2002, May 30, Novgorod the Great, Russia, p.59.

***Растегаев Владимир Петрович** — Федеральное агентство по науке и инновациям, Федеральное государственное унитарное предприятие "Центр технологий микроэлектроники", кандидат технических наук, директор. Специалист в области выращивания монокристаллов, физики полупроводников и полупроводниковых приборов.*