

ВАКАНСИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

А.И.Гурка, Е.Н.Мозов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 18 апреля 1995 г.)

Методом аннигиляции позитронов исследованы собственные дефекты в монокристаллах и эпитаксиальных слоях SiC. Установлено, что в кристаллах SiC, выращенных методом Лели, политипов 6H, 4H, 15R, 3C, время жизни позитронов ($\bar{\tau}$) различается незначительно и близко к времени жизни позитронов в бездефектной матрице (τ_B). Очевидно, это свидетельствует об относительно низкой концентрации вакансионных дефектов в политипах SiC ($C_v < 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Более высокие $\bar{\tau}$ характерны для образцов SiC, выращенных методом сублимации при температуре $T < 2100^\circ\text{C}$ в избытке паров Si. Делается вывод о наличии в этих кристаллах повышенной концентрации углеродных вакансий на уровне $(3-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что подтверждается также результатами исследования диффузии бора в SiC. Избыточные неравновесные вакансии частично сохраняются при отжиге до $T = 2400^\circ\text{C}$.

Карбид кремния (SiC) — широкозонный полупроводник с большой энергией связи. К настоящему времени установлено, что некоторые физические свойства образцов SiC как чистых, так и легированных примесями зависят от условий получения кристаллов (температуры и скорости роста, отклонения от стехиометрического состава в зоне кристаллизации) [1-3]. Подобные особенности можно объяснить присутствием в образцах SiC неравновесных собственных дефектов или их ассоциатов с примесями, возникающими в процессе роста кристаллов и частично сохраняющимися при охлаждении.

Действительно, при изучении неравновесных дефектов, введенных при облучении частицами высоких энергий [4], росте кристаллов [5] или их закалке [6], выявлено большое число различных центров, приписываемых собственным дефектам как вакансионного, так и междоузельного типов. Некоторые из этих центров стабильны при повышенных температурах, при которых уже возможен рост кристаллов [1].

Однако природа собственных дефектов в SiC до сих пор с достоверностью не установлена. Остается дискуссионным вопрос о концентрации нестехиометрических дефектов в SiC, т.е. дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрического состава. Согласно [7,8], в кристаллах SiC имеется значительный сверхстехиометрический избыток кремния. При этом концентрация вакансий в различных политипах SiC находится в пределах $(2-10) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [8]. Однако это заключение

противоречит результатам других работ [9,10]. Анализ электрических параметров в SiC также не позволяет корректно объяснить наличие в кристаллах столь высокой концентрации как заряженных, так и нейтральных точечных дефектов [11].

Целью настоящей работы явилось получение сведений о содержании вакансионных дефектов в политипах SiC в зависимости от условий роста кристаллов.

В результате проведенного исследования не подтверждены данные [8] о высокой концентрации вакансий в SiC. Вместе с тем избыточные неравновесные вакансии на уровне $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ выявлены в кристаллах SiC, выращенных в избытке кремния. Обсуждается природа вакансионных дефектов в SiC.

1. Методы исследования

Для оценки концентрации вакансионных дефектов в SiC проводились измерения времени жизни позитронов. Данная методика описана в [12] и успешно применялась нами ранее при изучении радиационных дефектов в SiC [4]. Позитроны чувствительны преимущественно к вакансионным дефектам, имеющим отрицательный заряд или электрически нейтральным.

В качестве источника позитронов использовалась радиоактивная соль $^{22}\text{NaCl}$, выпаренная на майларовую пленку, закрытая сверху такой же пленкой. Приготовленный таким образом источник позитронов помещался между пластинами исследуемых образцов SiC, линейные размеры которых составляли 0.5–1 мм.

Кроме того, для получения сведений о содержании дефектов при высоких температурах ($T > 1700^\circ\text{C}$), проводилось сравнительное изучение диффузии бора в различных по происхождению кристаллах. Ранее [13] подобная методика позволила впервые установить корреляцию между структурой политипа и концентрацией вакансий в нем. Исследовались различные группы образцов SiC, отличающиеся условиями их приготовления.

К первой группе относились кристаллы политипов 6H, 4H, 15R, выращенные методом Лели при 2600°C , а также кристаллы кубического β -SiC (3C), полученные газофазным осаждением.

Вторую группу представляли эпитаксиальные образцы 6H-SiC, выращенные сублимационным «сэндвич-методом» [14] при температуре $1860\text{--}2000^\circ\text{C}$ в среде, сильно обогащенной кремнием. Рост таких образцов осуществлялся при дополнительном введении паров Si в зону роста или при использовании специальных контейнеров, изготовленных из тантала, не содержащих графитовых деталей. Третью группу составляли образцы 6H- и 4H-SiC, выращенные в присутствии паров изоэлектронных примесей IV^B группы, которые способствуют обогащению растущей поверхности углеродом [11].

Большинство образцов было легировано азотом и имело *n*-тип проводимости с концентрацией нескомпенсированных доноров $(N_D - N_A) = (2\text{--}10^3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Исследовались также образцы 6H-SiC *p*-типа проводимости, сильно легированные Al. Толщины кристаллов и эпитаксиальных слоев составляли 200–500 $\mu\text{м}$, а плотность дислокаций находилась в пределах $10^3\text{--}10^4 \text{ см}^{-2}$.

2. Экспериментальные результаты

1) **Позитронная диагностика.** Основные результаты по измерению времени жизни позитронов в различных образцах SiC приведены на рис. 1. Как видно, среднее время жизни позитронов τ во всех исследованных образцах первой группы политипа $6H$ n -типа проводимости независимо от концентрации донорной примеси с точностью до экспериментальной ошибки одинаково, а спектры хорошо описываются одной распадающей экспонентой с характерным временем $\tau_B = (157 \pm 3)$ ps, где τ_B — время жизни позитронов в бездефектной матрице [15]. Некоторое увеличение τ имеет место лишь в сильно легированных образцах p -типа проводимости (рис. 1). Близкие значения τ наблюдаются и в других исследованных политипах SiC: $3C$, $4H$, $15R$ (рис. 2). Следовательно, приблизительно равное время жизни позитронов во всех исследованных политипах SiC свидетельствует либо о том, что концентрация вакансионных дефектов в них ниже предела чувствительности метода аннигиляции позитронов ($\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), либо о том, что эти дефекты не являются позитронно-чувствительными. Если все же предположить, что основными дефектами в таких кристаллах являются вакансии, то последнее возможно лишь в том случае, когда вакансии имеют положительный заряд и за счет кулоновского взаимодействия «выталкивают» позитрон. Однако, согласно результатам теоретических [16] и экспериментальных исследований [5], энергии ионизации собственных дефектов в SiC, как правило, велики ($\epsilon_i > 100 \text{ meV}$). Поэтому при температуре измерений ($T = 300 \text{ K}$) доля нейтральных вакансий в образцах n -типа проводимости вряд ли будет ниже 30–50%. Возможным исключением является политип $3C$, в котором обнаружены мелкие центры с $\epsilon_i \approx 20 \text{ meV}$ [17].

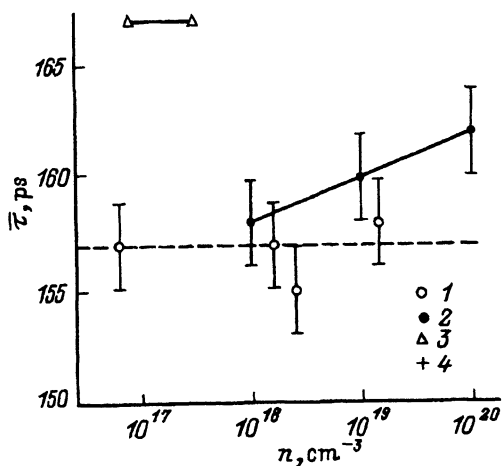


Рис. 1. Зависимость среднего времени жизни позитронов τ в образцах $6H$ -SiC, выращенных методом Лели (1, 2) и сублимационным сэндвич-методом (3, 4) в избытке кремния (3) или углерода (4), от концентрации донорной (1, 3) или акцепторной (2) примеси.

Пунктир — время жизни позитронов в кристалле $6H$ -SiC, свободном от дефектов.

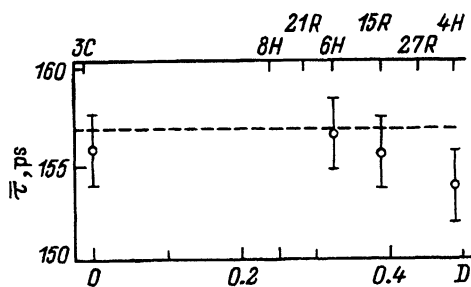


Рис. 2. Зависимость среднего времени жизни позитронов в политипах SiC от доли гексагональности политипа.

Экспериментальные данные также показывают, что увеличение концентрации электрически активных примесей (азота, алюминия) до предельных уровней растворимости ($10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) также не приводит к значительному росту времени жизни позитронов, и, следовательно, аннигиляция позитронов в кристаллах первой группы протекает главным образом в бездефектной матрице с характерным временем жизни $\tau_B = 157 \text{ ps}$.

Наибольшие значения среднего времени жизни позитронов $\tau_B = 167 \text{ ps}$ наблюдаются в образцах второй группы, выращенных при пониженных температурах и значительном избытке паров Si (рис. 1). Поскольку метод аннигиляции позитронов чувствителен преимущественно к вакансионным дефектам, то можно предположить, что позитроны захватываются в дефекты вакансионной природы, например вакансии или их ассоциаты с примесными атомами.

Для оценки концентрации вакансий воспользуемся моделью захвата Брандта [18], согласно которой

$$C_v = \frac{1}{\mu_d \tau_B} \frac{\bar{\tau} - \tau_B}{\tau_d - \tau}, \quad (1)$$

где τ_B — время жизни позитрона в бездефектной матрице, $\bar{\tau}$ — среднее время жизни позитронов в кристалле с дефектами, τ_d — время жизни позитронов в дефектах, μ_d — скорость захвата позитронов в такие дефекты.

К сожалению, наибольшая разница в значениях $\bar{\tau}$ и τ_B затрудняет определение долгоживущей компоненты τ_d , по величине которой можно было бы идентифицировать природу дефекта. Однако мы можем воспользоваться результатами позитронной диагностики радиационных дефектов в SiC [4,15]. В частности, было показано, что $\tau_d = 200 \text{ ps}$ в случае аннигиляции позитронов в вакансиях и $\tau_d = 187 \text{ ps}$ при аннигиляции позитронов в вакансионно-примесных комплексах. Скорость захвата позитронов μ_d определяется типом дефекта и его зарядовым состоянием. Согласно [15], для нейтральных вакансий в SiC $\mu_d = 1.5 \cdot 10^{-14} \text{ s}^{-1}$. Это значение по порядку величины согласуется с ранее определенными значениями μ_d для других полупроводников [12].

Подставляя все вышеприведенные параметры в (1), получим, что концентрация вакансий составляет $C_v = (3-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Отметим, что для отрицательно заряженных вакансий величина μ_d может быть примерно на порядок выше. Поэтому концентрация таких вакансий не должна превышать $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

2) Д и ф ф у з и я б о р а . Для получения дополнительных сведений о высокотемпературном состоянии дефектов проводилось сравнительное исследование диффузии в образцах 6H-SiC, выращенных при различных условиях. Для этой цели отбирались кристаллы *n*-типа проводимости с примерно одинаковой концентрацией нескомпенсированных доноров $N_D - N_A \sim (2-5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и плотностью дислокаций $C_d \approx 10^3 \text{ см}^{-2}$. Диффузия бора осуществлялась из паровой фазы при температуре 1800–2400°C, источником примеси служил изотоп ^{10}B . Диффузионное распределение снималось методом трековой автордиографии [19] путем регистрации α -частиц, возникающих за счет ядерной реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$.

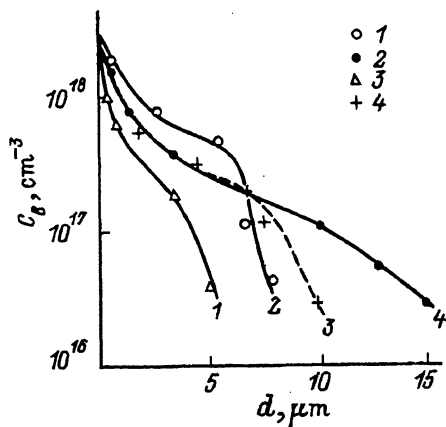


Рис. 3. Диффузионные профили изотопа бора ^{10}B в образцах 6H-SiC , выращенных методом Лели (2) и сублимационным сэндвич-методом (1, 3, 4) при избытке углерода (1) или кремния (3, 4), в отсутствие (4) и после предварительной термообработки при 2400°C . Температура диффузии — 1900°C .

Полученные результаты демонстрируют зависимость диффузионной подвижности бора от условий его получения (рис. 3). Наибольшая скорость диффузии бора наблюдалась в образцах, выращенных в избытке паров Si. Напротив, минимальная глубина диффузии отмечалась в образце третьей группы, в котором предполагалось наличие повышенного содержания углерода. Отметим, что зависимость коэффициента диффузии от условий его получения наиболее отчетлива при сравнительно низких температурах диффузии ($T < 2100^\circ\text{C}$). Различия в глубинах диффузии остаются и в том случае, если исследуемые образцы подвергались предварительной термообработке при $T_a \leq 2100^\circ\text{C}$. Отжиг до более высоких температур $T_a > 2400^\circ\text{C}$ приводил к некоторому уменьшению отмеченных выше различий в диффузионной подвижности бора, хотя и в этом случае толщина диффузионного слоя в образцах, полученных при избытке кремния, была выше, чем в стандартных кристаллах, выращенных методом Лели (рис. 3).

Известно, что бор в SiC образует по крайней мере два состояния (B_{Si} и $(\text{B}-\text{V}_c)$) [20], обладающих различной диффузионной подвижностью. Эффективный коэффициент диффузии бора (D^*) в этом случае равен

$$D^* = \sum_{i=1,2} D_i \frac{\partial C_i}{\partial C_\Sigma} = D_{\text{B}} \frac{\partial C_{\text{B}}}{\partial C_\Sigma} + D_{\text{B},\text{V}} \frac{\partial C_{\text{B},\text{V}}}{\partial C_\Sigma}, \quad (2)$$

где D_i — коэффициент диффузии каждого из состояний, C_i — концентрация различных состояний бора, C_Σ — полная концентрация бора, $C_{\text{B},\text{V}}$ — концентрация (B-V_c)-ассоциатов, C_{B} — концентрация бора, замещающего Si.

Принимая во внимание, что $D_{\text{B},\text{V}} \gg D_{\text{B}}$, получаем

$$D^* \approx D_{\text{B},\text{V}} \frac{\partial C_{\text{B},\text{V}}}{\partial C_\Sigma} \approx D_{\text{B},\text{V}} \frac{C_{\text{B},\text{V}}}{C_\Sigma}. \quad (3)$$

Поскольку в процессе миграции, очевидно, имеет место диссоциация ассоциатов, то в первом приближении $C_{\text{B},\text{V}} = kC_{\text{V}_c}$, где k — некоторая константа. Отсюда $D^* = k'C_{\text{V}_c}$.

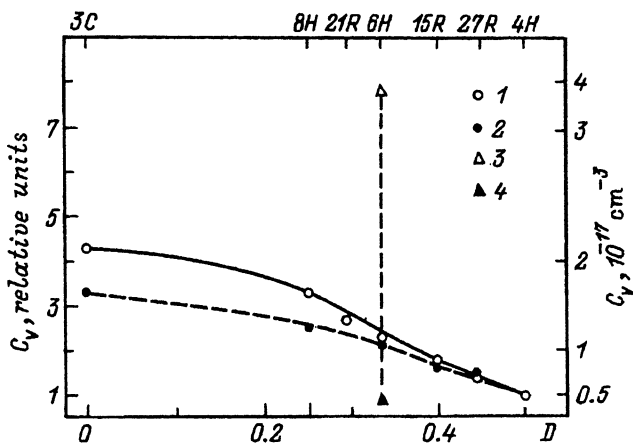


Рис. 4. Зависимость концентрации углеродных вакансий (C_v) в поли типах SiC, выращенных методом Лели (1, 2) и сублимационным сэндвич-методом в избытке кремния (3) и углерода (4), от доли гексагональности поли типа.

1, 3, 4 — данные, полученные методом диффузии, 2 — результаты работы [8]. Абсолютные значения концентраций вакансий приведены на основании данных, полученных в настоящей работе методом аннигиляции позитронов.

Анализ данных, представленных на рис. 3, показывает, что коэффициент диффузии бора в образцах SiC, приготовленных при избытке или дефиците кремния, отличается более чем на порядок (рис. 4). Это свидетельствует о сильной зависимости концентрации вакансий от условий роста кристаллов.

Необходимо отметить, что подобная методика ранее использовалась нами для сравнительной оценки концентрации вакансий в различных поли типах SiC [13]. В результате была установлена зависимость концентрации вакансий от поли типа, которая качественно была подтверждена в [8]. Все эти данные также представлены на рис. 4. Видно, что диапазон вариации концентрации вакансий в поли типах SiC значительно меньше, чем за счет отклонения от стехиометрии.

3. Обсуждение результатов

Итак, образцы SiC, выращенные методом сублимации в избытке кремния при сравнительно низких температурах роста, содержат повышенную концентрацию вакансионных дефектов. Этот вывод подтверждается другими литературными данными, согласно которым увеличение соотношения Si:C в паровой фазе способствует введению структурных дефектов. Так, в подобных кристаллах обнаруживаются люминесцентные центры D_1 , содержащие углеродную вакансию [21]. Собственные дефекты в таких кристаллах выявляются также методом ЭПР [22]. Вводимые при росте дефекты влияют на свойства p - n -переходов, приводя к увеличению их инерционности и фоточувствительности в ближней ИК-области [23]. В кристаллах, выращенных при низких температурах в избытке Si, отмечается повышенная концентрация донорных центров, не связанных с азотом [22, 24]. В образцах, легированных бором, увеличение парциального давления Si в паровой фазе способствует росту интенсивности высокотемпературной борной люминесценции, за которую ответствен ассоциат (B- V_c) [20, 25, 26].

Увеличение концентрации собственных дефектов при возрастании соотношения Si : C в газовой фазе обнаруживалось ранее в слоях кубического β -SiC, выращенных газотранспортным методом [27].

Проведенный анализ позволяет предположить, что позитронно-чувствительными дефектами в кристаллах SiC могут быть либо углеродная вакансия, либо более сложный центр, включающий в свой состав V_C .

Попытки обнаружить методом аннигиляции позитронов вакансионные центры в кристаллах, выращенных при относительном избытке углерода, или в образцах с высоким уровнем легирования донорными примесями оказались безуспешными, хотя известно, что вакансии кремния (V_{Si}) имеют отрицательный заряд [28] и для них характерно сравнительно большое время жизни позитронов ($\tau_d = 260$ ps) [29]. Поэтому эти вакансии должны с высокой эффективностью регистрироваться методом аннигиляции позитронов. Отсутствие этих дефектов, очевидно, свидетельствует о том, что концентрация V_{Si} в SiC очень низка.

Напротив, углеродная вакансия в решетке SiC либо заряжена положительно, либо электрически нейтральна [28]. Отсутствие долгоживущей компоненты τ_d в p -SiC свидетельствует о том, что в таких кристаллах состояние V_C^+ является преобладающим. Это подтверждается результатами как теоретических [28], так и экспериментальных [30] исследований. В SiC n -типа проводимости позитронно-чувствительными дефектами, скорее всего, являются нейтральные углеродные вакансии.

Однако предполагаемое объяснение природы центра, наблюдаемого в выращенных кристаллах, встречает определенные трудности. Несомненно, что такой центр должен обладать высокой термической стабильностью, поскольку он образуется при росте температур ($T_g \approx 1800-2000^\circ\text{C}$) и сохраняется до еще более высоких значений (не ниже $2400-2500^\circ\text{C}$). В то же время, как показывают результаты изучения радиационных дефектов [4,31], изолированные вакансии в SiC частично отжигаются уже при температуре $T_a \approx 150^\circ\text{C}$. Поэтому более естественным представляется предположение о том, что такими центрами являются вакансионные кластеры или ассоциаты вакансий с примесными атомами. Последнее, однако, с нашей точки зрения, менее вероятно, поскольку позитронно-чувствительные дефекты наблюдаются в чистых по примесям образцах SiC, а изменение уровня легирования примесями не приводит к увеличению интенсивности долгоживущей компоненты.

В то же время кластеры вакансий обладают в SiC очень высокой термической стабильностью. Например, в кристаллах, облученных нейтронами, они сохраняются до температур $\sim 2100^\circ\text{C}$ [4,32]. Очевидно, что кластеры вакансий могут формироваться не только при облучении, но и непосредственно при росте кристаллов. Такие кластеры имобильны даже при высоких температурах, когда возможна диффузия. Однако при этих условиях они могут быть источниками подвижных изолированных вакансий, приводя тем самым к увеличению диффузионной подвижности бора. С повышением температуры $T > 2200^\circ\text{C}$ эффективность такого механизма генерации вакансий снижается. Это связано не только с их отжигом, но и с тем, что подобные процессы приводят к образованию крупных, стабильных, но неактивных состояний типа микропор, не влияющих ни на полупроводниковые свойства SiC, ни на концентрацию изолированных дефектов в нем [1].

В заключение авторы выражают благодарность Ю.А.Водакову за ценные советы при обсуждении результатов, А.А.Мальцеву, А.Д.Роевкову, М.Г.Рамму за помощь в приготовлении образцов.

Список литературы

- [1] Vodakov Yu.A., Mokhov E.N. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 137, Ch 3, 197 (1994).
- [2] Водаков Ю.А., Гончаров Е.Е., Ломакина Г.А., Мальцев А.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г., Рамм М.Г., Рябова Г.Г. *ФТП* 21, 2, 207 (1987).
- [3] Левин В.И., Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. *ФТП* 18, 7, 1194 (1984).
- [4] Гирка А.И., Мокрушин А.Д., Мохов Е.Н., Осадчиев В.М., Свирида С.В., Шишкин А.В. *ЖЭТФ* 97, 2, 578 (1990).
- [5] Pensl G., Choyke W.J. *Physica* B185, 264 (1993).
- [6] P'in V.A., Ballandovich V.A. *Defect and Diffusion Forum* 103/105, 633 (1993).
- [7] Shaffer P.T.B. *Mater. Res. Bull.* 4s, 97 (1969).
- [8] Сорокин Н.Д., Таиров Ю.М., Цветков В.Ф., Чернов М.А. *ДАН СССР* 262, 6, 1380 (1982).
- [9] Knippenberg W.F. *Phil. Res. Rep.* 18, 161 (1963).
- [10] Birnie D.P., Kingery W.D. *J. Mater. Sci.* 25, 2827 (1990).
- [11] Водаков Ю.А., Ломакина Г.А., Мохов Е.Н. *ФТТ* 24, 5, 1377 (1982).
- [12] Dlubek G., Krause P. *Phys. Stat. Sol. (a)* 102, 2, 443 (1987).
- [13] Водаков Ю.А., Ломакина Г.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г. *ФТТ* 19, 9, 1812 (1977).
- [14] Vodakov Yu.A., Mokhov E.N., Ramm M.G., Roenkov A.D. *Krist. und Techn.* 14, 6, 729 (1979).
- [15] Mokrushin A.D., Girka A.I., Shishkin A.V. *Phys. Stat. Sol. (a)* 128, 1, 31 (1991).
- [16] Talvar D.N., Feng Z.C. *Phys. Rev.* B44, 7, 3191 (1991).
- [17] Moore W.J. *J. Appl. Phys.* 74, 3, 1805 (1993).
- [18] Brandt W. *Appl. Phys.* 5, 1 (1974).
- [19] Гончаров Е.Е., Рябова Г.Г., Мохов Е.Н. *Isotopenpraxis* 20, 12, 452 (1984).
- [20] Водаков Ю.А., Жумаев Н., Зверев Б.П., Ломакина Г.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г., Семенов В.В., Симахин Ю.Ф. *ФТП* 11, 2, 373 (1977).
- [21] Водаков Ю.А., Ломакина Г.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г., Рамм М.Г., Соколов В.И. *ФТП* 20, 8, 1433 (1986).
- [22] Водаков Ю.А., Калабухова Е.Н., Лукин С.Н., Лепнева А.А., Мохов Е.Н., Шанина Б.Д. *ФТТ* 33, 11, 3315 (1991).
- [23] Андреев А.П., Виолин Э.Е., Левин В.И., Таиров Ю.М., Цветков В.Ф., Яременко П.Е. *ФТП* 24, 5, 821 (1990).
- [24] Мохов Е.Е., Рамм М.Г., Водаков Ю.А. *Высокоочищенные вещества* 3, 98 (1992).
- [25] Мальцев А.А., Мохов Е.Н. *Письма в ЖТФ* 18, 14, 41 (1992).
- [26] Левин В.И., Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. *ФТП* 18, 7, 1194 (1984).
- [27] Freitas J.A., Bishop S.G., Nordquist P.E.R., Gipe M.-L. *Appl. Phys. Lett.* 52, 20, 1695 (1988).
- [28] Wang C., Bernhole J., Davis R.F. *Phys. Rev.* 38, 17, 12752 (1988).
- [29] Dannefaer S., Craigen D., Kerr D. *Phys. Rev.* B51, 3, 1928 (1995).
- [30] Мохов Е.Н., Гончаров Е.Е., Рябова Г.Г. *ФТП* 18, 1, 49 (1984).
- [31] Itoh H., Yoshikawa M., Nashigama I., Misawa S., Okumura H., Yoshida S. *J. Electronic Mater.* 21, 7, 707 (1992).
- [32] Sitnikova A.A., Mokhov E.N., Radovanova E.I. *Phys. Stat. Sol. (a)* 135, K45 (1993).