

# Прогресс в выращивании кристаллов и изучении широкозонных полупроводниковых материалов

© Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов

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

E-mail: mokhov@sic.ioffe.rssi.ru

Демонстрируются возможности сублимационного сэндвич-метода для контролируемого роста монокристаллов и эпитаксиальных слоев различных политипов SiC и GaN. Управляемое получение чистых ( $n_i < 16^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) и сильно легированных кристаллов и эпитаксиальных слоев этих материалов позволило подробно изучить их полупроводниковые параметры, идентифицировать природу ряда важнейших примесных центров. На примере SiC установлено, что большая энергия химической связи атомов, характерная для этих соединений, является причиной образования устойчивых метастабильных состояний, в том числе ассоциатов и кластеров, включающих собственные дефекты, существенно влияющих на свойства материала. Кластеры, образующиеся на поверхности, при росте кристаллов могут быть источниками зарождения различных политипов.

К широкозонным полупроводниковым материалам относятся материалы с шириной запрещенной зоны близкой или превышающей 2.3 eV. Материалы этой группы могут использоваться для создания различных оптоэлектронных приборов, в том числе светоизлучающих диодов и лазеров, предназначенных для работы в коротковолновом диапазоне видимого и UV спектра [1]. Выдающимися представителями этой группы являются SiC и GaN, которые к тому же характеризуются большой энергией связи (5–6 eV). Эти материалы являются чрезвычайно перспективными для создания мощных высокотемпературных устройств. Например, максимальная рабочая температура для различных приборов на базе SiC находится в пределах 730–1300°C, что на 400°C и более выше, чем для Si и GaAs. Пробивные напряжения для SiC и GaN структур на порядок выше, чем у классических полупроводников.

Интенсивные исследования широкозонных полупроводниковых материалов (в первую очередь SiC и GaN) нами проводятся с 60-х годов. При этом основной упор делался на разработке технологических основ получения этих материалов, включая рост кристаллов и эпитаксиальных слоев, контролируемое их легирование примесями для создания приборных структур. Проводилось комплексное изучение свойств материала, особенностей поведения в нем примесей и собственных дефектов в связи с условиями получения и последующего релаксационного отжига. Особое внимание уделялось проблеме политипизма SiC. Отметим, что основные параметры политипов SiC, определенные нами в 60–70-х годах, до сих пор остаются достаточно надежными и в последующие годы были лишь незначительно уточнены. В частности, была доказана перспективность такого политипа как 4H [2].

В настоящем сообщении приведены оригинальные результаты исследования процессов роста и легирования SiC и GaN. Основная часть информации, касающаяся анализа особенностей легирования, посвящена SiC. Это

объясняется тем, что SiC в отличие от GaN является относительно термически стабильным материалом и не разлагается при повышенных температурах.

## 1. Рост и легирование SiC и GaN

1.1. Сублимационный сэндвич-метод. Авторами был предложен метод выращивания эпитаксиальных слоев и монокристаллов, вначале SiC [3], затем GaN [4], ныне известный как сублимационный сэндвич-метод (CCM). Принципиальная схема этого метода описана ранее [5].

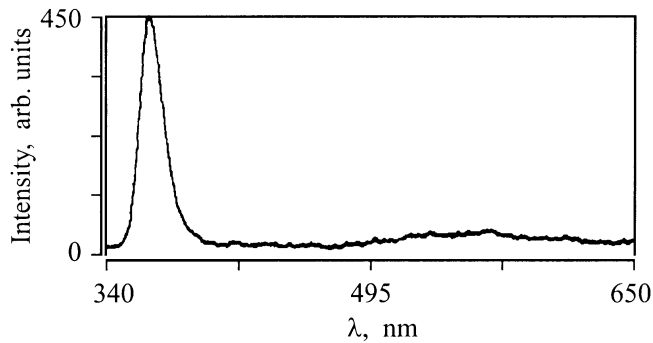
Основные достоинства этого метода следующие.

1) Внутри сэндвич-ячейки роста можно реализовать и поддерживать условия, близкие к равновесным, в широком диапазоне температур, пересыщений, внешних давлений, составов паровой фазы. В результате оказывается возможным получать весьма совершенные монокристаллические слои, даже таких разлагающихся соединений, как GaN, осуществляя сублимационный массоперенос вещества от источника к подложке с исключительно высокими скоростями (до 1–2 mm/h) в отсутствие химического транспортера. При этом эффективность переноса вещества близка к 100%.

2) Состав паровой фазы легко контролируется, что позволяет обеспечить необходимый уровень легирования выращиваемого кристалла, вариацию его стехиометрического состава и политипа.

3) В рамках этого метода можно получить дополнительные сведения о механизмах роста и легирования (в том числе и о элементарных стадиях), облегчая тем самым возможность теоретического моделирования процесса массопереноса и верификацию моделей.

1.2. Нитрид галлия. Впервые эпитаксиальные слои GaN были получены методом сублимации на подложках SiC и сапфира в реакторе горизонтального типа с высокочастотным нагревом [4,6]. В качестве сублимирующего источника использовался порошок GaN или



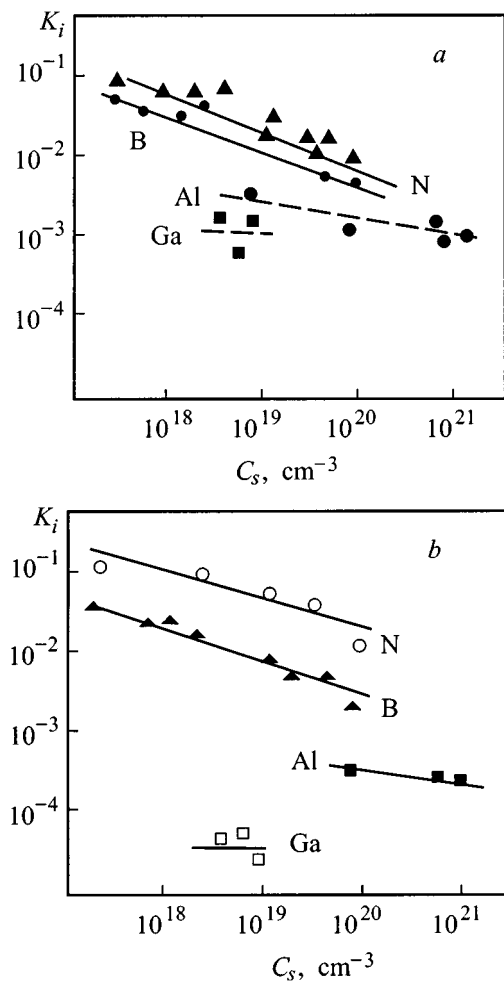
**Рис. 1.** Спектр люминесценции GaN, выращенного на подложке SiC.

металлический Ga. Рост осуществлялся при температуре 1100–1300°C в потоке аммиака. При этом удалось реализовать очень высокие скорости роста, вплоть до 1 mm/h. Была показана возможность выращивания как толстых эпитаксиальных слоев, так и объемных кристаллов, толщиной до 0.8 mm и линейными размерами до 15–20 mm.

Нелегированные образцы имели *n*-тип проводимости с концентрацией электронов  $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  или более. Были также получены образцы GaN, легированные примесями Fe, Mn, Ni и V. Природа большинства этих примесных центров была впервые идентифицирована с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Типичный спектр люминесценции полученных образцов представлен на рис. 1. Видна одиночная резкая экситонная линия и широкая полоса в желтой области спектра. Необходимо отметить, что интенсивность желтой полосы сильно зависит от структурного совершенства выращиваемого образца. Высокая интенсивность этой полосы наблюдалась вблизи структурных и морфологических дефектов кристалла. Повышенная интенсивность желтой люминесценции отмечалась в эпитаксиальном слое, примыкающем к подложке, что очевидно обусловлено напряжениями, генерируемыми несоответствием решеток подложки и GaN. Эти данные, а также результаты рентгеновских исследований доказывают возможность получения весьма совершенных слоев GaN методом сублимации.

1.3. Карбид кремния. Эпитаксиальные слои SiC выращивались при температуре 1700–2600°C в инертной атмосфере или в вакууме. Были также выращены объемные кристаллы SiC, политипов 4 и 6H, диаметром до 40 mm и толщиной до 15 mm. Наиболее чистые нелегированные слои SiC имели концентрацию электронов  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Показана возможность выращивания сильно легированных кристаллов SiC как электронного, так и дырочного типов проводимости с предельно высоким уровнем легирования, близким к  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Данные по предельной концентрации в слоях SiC для более 20 примесей приведены в [7].

Уровень легирования растущего слоя сильно зависит от многих факторов, включая ориентацию подложки, температуру и скорость роста, стехиометрический состав паровой фазы [5]. Эти эффекты могут быть объяснены отсутствием равновесия в системе пар–кристалл при практически реализуемых условиях роста. Известно, что условием такого равновесия является неравенство:  $V_g < D_i/h$  ( $V_g$  — скорость роста;  $D_i$  — коэффициент диффузии примеси;  $h$  — толщина растущего слоя). Легко показать, используя экспериментальные значения  $D_i$ , что для большинства примесей это условие не соблюдается. Поэтому анизотропия легирования является следствием различия адсорбционных свойств полярных {0001} граней. Например, концентрация акцепторных примесей Al и Ga в слоях, выращенных на полярных гранях {0001}, может различаться в 5–10 раз. Однако ориентационная анизотропия легирования может быть значительно уменьшена путем повышения температуры роста или изменения состава паровой фазы, например, при введении в зону роста паров кремния.



**Рис. 2.** Зависимость элементарного коэффициента захвата N, B, Al и Ga от концентрации примеси в источнике. Направление роста: *a* — [0001]C, *b* — [0001]Si.  $T_G = 1850^\circ\text{C}$ .

Как правило, концентрация большинства примесей выше на (0001)Si грани, чем на (0001)C грани вследствие более высокой поверхностной энергии (0001)Si грани. Исключение составляют донорные примеси V и VI групп, которые лучше адсорбируются на углеродной грани.

Используя сэндвич-систему, удалось рассчитать элементарные коэффициенты захвата важнейших примесей ( $K_i$ ) в зависимости от условий роста и ориентации подложки (рис. 2). Выяснилось, что элементарные коэффициенты захвата для примесей значительно меньше, чем для матричных атомов. С повышением температуры роста эффективность захвата большинства примесей возрастает, в то же время для донорных примесей элементов V-группы она, наоборот, падает.

Увеличение концентрации примеси, а также дополнительное введение в зону роста поверхностно-активных примесей (например, кремния) приводит к уменьшению величины  $K_i$ .

Для примесей V-группы (азота, фосфора) эти эффекты объясняются за счет десорбции примесей из поверхностного слоя. Другой причиной низких значений  $K_i$  является образование на растущей поверхности включений второй фазы, обогащенных вводимой примесью. Доказано, что подобные процессы с образованием выделений вблизи структурных и морфологических дефектов наиболее типичны для примеси бора [8].

## 2. Собственные дефекты в выращенных кристаллах SiC

В работе были рассмотрены различные способы введения в растущий кристалл нестехиометрических собственных дефектов. Все они базируются на низкой скорости протекания релаксационных процессов на фазовой границе и в объеме кристалла. Например, понижение температуры сублимационного роста или увеличение скорости конденсации ведет к обогащению растущего кристалла избыточным кремнием. Тот же эффект достигается введением в систему Si, а также примесей Ta, Zr, Hf, P и Ba [9]. Для относительного обогащения кристалла углеродом наиболее перспективными примесями являются элементы IV-b группы, особенно олово [10].

Исследуя свойства кристаллов в зависимости от условий роста, было установлено, что собственные дефекты выявляются прежде всего в кристаллах SiC, выращенных при относительно низких температурах и содержащих избыточный кремний [11].

Различными методами, включая ЭПР, позитронную диагностику, нестационарную электронную спектроскопию глубоких уровней, люминесцентный анализ, в них были обнаружены ассоциаты, включающие в себя собственные дефекты, а также примесные атомы. Например, результаты, полученные позитронной диагностикой прямо указывают на наличие в таких кристаллах повышенной концентрации вакансионных дефектов на

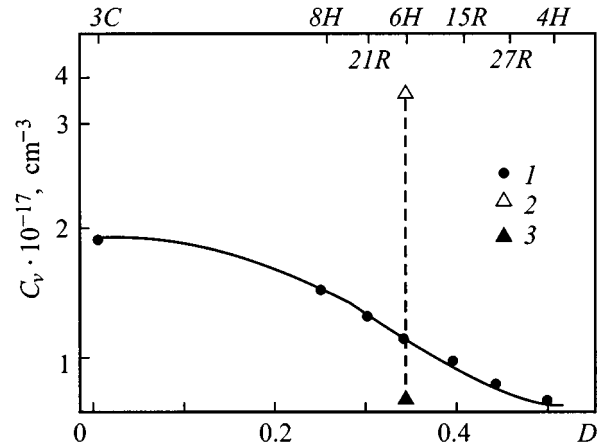


Рис. 3. Зависимость концентрации углеродных вакансий от доли гексагональности политипа в образцах, выращенных при различных условиях: методом Лели,  $T = 2600^\circ\text{C}$  (1); CCM при избытке Si,  $T = 1900^\circ\text{C}$  (2); CCM при избытке углерода (система SiC-Sn),  $T = 2200^\circ\text{C}$  (3).

уровне  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  (рис. 3). Методом ЭПР были выявлены и идентифицированы ассоциаты, включающие в себя акцепторную примесь и углеродную вакансию. Отметим, что последние ответственны за глубокие центры с энергией ионизации  $E_V + 0.5-0.6 \text{eV}$ . Кристаллы, обогащенные кремнием, обладают характерной дефектной люминесценцией со спектром  $D_i$ , ранее наблюдаемой лишь в кристаллах, содержащих радиационные дефекты. Центром этой люминесценции очевидно является вакансионный ассоциат.

Собственные дефекты в кристаллах SiC, обогащенных кремнием, частично находятся в виде кластеров [11,12]. Именно присутствием кластеров очевидно объясняется эффект повышенной термической стабильности неравновесных дефектных центров. Например, температура отжига в них центров дефектной люминесценции типа  $D_i$  и  $D$ , введенных при облучении частицами высоких энергий, на  $600-800^\circ\text{C}$  выше, чем в аналогичных по примесному составу образцах SiC, выращенных методом Лели при стандартных условиях ( $T_g = 2600^\circ\text{C}$ ).

С присутствием кластеров, являющихся концентраторами напряжений, можно связать повышенную склонность к генерации дислокаций и образованию трещин, наблюдаемую у образцов, содержащих избыток Si. Кластеры очевидно ответственны также за микроплазменный пробой эпитаксиальных  $p-n$ -переходов, характерный для этой группы кристаллов. В отличие от обычных микроплазм, обусловленных протяженными дефектами, такие микроплазмы отжигаются при температуре  $T_a > 2550^\circ\text{C}$ . Отметим, что полный релаксационный отжиг, при котором утрачиваются специфические особенности нестехиометрического кристалла происходит лишь при температуре  $T_a > 2550^\circ\text{C}$ . Это также объясняется присутствием кластеров, устойчивых до высоких температур.

Кластеры слабо влияют на полупроводниковые свойства материала, так как они являются электрически неактивными, но их распад при высоких температурах вследствие процесса освалядова созревания, способствует повышению термической стабильности более простых центров, например  $D_I$  — центров, являющихся активаторами люминесценции. При этом выявлена существенная роль примесей (например, азота и бора), способствующих кластеризации. Наличие скрытой нестехиометрии в SiC [10] также можно объяснить наличием кластеров. Учитывая то, что повышенное содержание собственных дефектов наблюдается в образцах, выращенных при избытке кремния, следует думать, что кластеры включают в себя междоузельные атомы кремния или вакансии углерода. Прямые доказательства присутствия кластеров как вакансионного, так и междоузельного типа, стабильных до высоких температур выше  $2000^\circ\text{C}$ , получены при изучении образцов SiC, облученных частицами высоких энергий, методами электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и позитронной диагностики.

Сама возможность возникновения различных кластеров, включающих собственные дефекты и примеси, устойчивых при высоких температурах роста кристалла, является фактором, способствующим политипизму. Мы считаем, что кластеры могут быть центрами зарождения того или иного политипа [8]. Вероятность образования поверхностного кластера слабо зависит от величины пересыщения. Поэтому такой механизм роста наиболее четко проявляется при малых пересыщениях при росте на сингулярной поверхности, на которой отсутствуют структурные и морфологические дефекты, способствующие сохранению политипа подложки [13]. При отсутствии внешних факторов, способствующих возникновению определенного политипа, на такой поверхности возникают и растут зародыши различных политипов, что приводит к эффекту политипной неустойчивости [13]. В то же время структура возникающего зародыша политипа зависит от соотношения Si:C в паровой фазе [10]. Например, при избытке Si высока вероятность образования зародыша кубического политипа (3C), а при относительном избытке углерода (или в парах изовалентных примесей IVb группы) образуются зародыши гексагонального политипа 4H [14].

Таким образом, наиболее важной специфической особенностью широкозонных материалов с большой энергией связи является то, что релаксационные процессы с участием собственных дефектов и примесных атомов протекают в них чрезвычайно медленно, что затрудняет достижение равновесия в твердой фазе даже при высоких (технологических) температурах, при которых проводится рост, диффузия или ионная имплантация. В результате, выращенные кристаллы могут содержать неравновесные метастабильные состояния, включающие собственные дефекты и примеси, что делает свойства кристаллов зависимыми от температуры и других условий их получения. Эти специфические особенности материала оказываются чрезвычайно устойчивыми. Полное их устранение требует предельно высоких температур отжига.

Таким образом, показана перспективность использования сублимационного сэндвич-метода для выращивания SiC и GaN, легированных различными примесями. Установлено, что процесс легирования этих материалов является существенно неравновесным. В кристаллах SiC, выращенных при избытке Si, обнаружена повышенная концентрация собственных дефектов в виде метастабильных ассоциатов и кластеров, включающих собственные дефекты и примеси, существенно влияющих на свойства материала. Демонстрируются возможности управляемого изменения стехиометрического состава и политипа в процессе роста SiC.

Работа была частично поддержана РФФИ (грант № 98-02-18241).

## Список литературы

- [1] H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, M.E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns. *J. Appl. Phys.* **76**, 13639 (1994).
- [2] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, В.В. Семенов, В.И. Соколов. В сб.: Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников. Л. (1979). С. 164.
- [3] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов. Способ получения полупроводникового карбида кремния. А. с. № 403275 (1970); Patents UK: N 1458445 (1977); Germany: N 2409005 (1977); USA N 414572 (1979).
- [4] Ю.А. Водаков, М.И. Карклина, Е.Н. Мохов, А.Д. Роенков, Неорган. материалы **16**, 537 (1980).
- [5] Yu.A. Vodakov, A.D. Roenkov, M.G. Ramm, E.N. Mokhov, Yu.N. Makarov. *Phys. Stat. Sol.* **202**, 177, (1997).
- [6] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, M.E. Boiko, P.G. Baranov. *J. Cryst. Growth* **183**, 10 (1998).
- [7] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov. *Springer Proc. Phys.* **56**, 329 (1992).
- [8] Е.Н. Мохов. Автореф. докт. дис. СПб (1998).
- [9] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов, А.Д. Роенков, М.М. Аникин. Письма в ЖТФ **5**, 367 (1979).
- [10] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. ФТТ **24**, 1377 (1982).
- [11] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov. Point Defects in Silicon Carbide. *Inst. Phys. Conf. Ser. N 137*, Ch. 3, 197 (1994).
- [12] E.N. Mokhov, Yu.A. Vodakov. *Inst. Phys. Conf. Ser. N 155*, Ch. 3, 177 (1997).
- [13] G.V. Saparin, S.K. Obyden, P.V. Ivannikov, E.N. Mokhov, A.D. Roenkov. *Scanning* **19**, 269 (1997).
- [14] E.N. Mokhov, A.D. Roenkov, G.V. Saparin, S.K. Obyden. *Scanning* **18**, 67 (1996).