

УДК 621.315.592

# Влияние собственных дефектов на политипизм SiC

© А.А. Лебедев

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

(Получена 25 ноября 1998 г. Принята к печати 15 декабря 1998 г.)

Проведен анализ экспериментальных данных по влиянию собственных дефектов кристаллической решетки на политипизм карбида кремния. Получено простое аналитическое выражение, связывающее степень гексагональности политипа с концентрацией углеродных и кремниевых вакансий. Рассмотрена возможная зависимость параметров предложенной модели от условий эксперимента.

## Введение

Известно, что понятие "карбид кремния" включает по сути дела, целый класс полупроводниковых соединений, так как SiC обладает возможностью кристаллизоваться в различных модификациях — политипах. Политипы SiC при одинаковом химическом составе могут значительно различаться по своим электрофизическим свойствам — например, величины запрещенных зон ( $E_g$ ) находятся в диапазоне от 2.4 эВ (3C-SiC) до 3.3 эВ (2H-SiC). Все это делает карбид кремния перспективным материалом и с точки зрения создания различных типов гетероструктур.

Однако в настоящее время не существует общепризнанной теории политипизма SiC, хотя уже накоплен достаточно большой экспериментальный материал по исследованию зависимости различных свойств SiC от структуры политипа. В данной работе сделана попытка на основе имеющихся экспериментальных данных получить аналитическое выражение, связывающее стехиометрию политипа со степенью его гексагональности.

## Анализ экспериментальных данных

Все известные политипы карбида кремния кристаллизуются по законам плотной шаровой упаковки и представляют собой бинарные структуры, построенные из идентичных слоев, различающихся как порядком расположения (кубический или гексагональный слой), так и числом слоев в элементарной ячейке. Для характеристики политипа часто используют обозначения Рамсдела [1], состоящие из натурального числа, равного числу слоев в периоде в направлении, перпендикулярном базовой плоскости, и буквенного символа, характеризующего сингонию решетки Браве:  $C$  — кубическая,  $H$  — гексагональная,  $R$  — ромбоэдрическая. Только в двух политипах SiC положения всех атомов эквивалентны и соответствуют либо кубическим (3C-SiC), либо гексагональным (2H-SiC) узлам кристаллической решетки (см., например, [2]). Во всех остальных политипах атомы могут находиться в узлах обоих типов и политипы различаются количеством атомов в гексагональных ( $N_h$ ) или кубических ( $N_k$ ) узлах решетки. Поэтому для характеристики политипов удобно использовать степень

гексагональности ( $D$ ) [3], которая определяется как отношение числа атомов в гексагональных положениях к общему числу атомов в элементарной ячейке,

$$D = N_h / (N_h + N_k).$$

Исследование процесса роста SiC показало, что температура оказывает достаточно слабое влияние на структуру SiC. Оказалось, что кристаллическая структура растущего политипа гораздо сильнее зависит от примесного состава зоны роста. В работах [4–6] было обнаружено, что при добавлении некоторых примесей в зону роста слоев SiC можно получать эпитаксиальные пленки, имеющие другой политип, чем использовавшаяся подложка. Было также обнаружено, что изменение соотношения Si/C в зоне роста оказывало существенное влияние на гетерополитипную эпитаксию. Так, увеличение концентрации Si приводило к увеличению вероятности образования 3C-SiC или других политипов с малой степенью гексагональности.

В [6] процессы гетерополитипной эпитаксии связывались со стехиометрическим составом различных политипов SiC. Ранее было обнаружено, что отношение Si/C не постоянно в различных политипах SiC — уменьшается с увеличением степени гексагональности и составляет 1.046, 1.022 и 1.001 для политипов 3C, 6H и 4H соответственно [7]. Рассмотренные в [6] данные по диффузии и растворимости примесей в различных политипах SiC также свидетельствуют о различной концентрации вакансий углерода  $V_C$ .

Обнаруженную зависимость авторы [6] объясняли тем, что при увеличении напряжений в решетке с ростом концентрации углеродных вакансий более энергетически выгодными становятся связи между атомами в кубических узлах. Это и приводит к изменению структуры кристалла и трансформации политипа. Тогда влияние легирования на гетерополитипную эпитаксию можно объяснить тем, что, вводя примеси, занимающие углеродные узлы решетки, мы уменьшаем концентрацию  $V_C$  и стимулируем рост эпитаксиальных пленок, имеющих большую степень гексагональности, чем использовавшаяся подложка. При введении примесей, занимающих кремниевые узлы, происходит увеличение концентрации  $V_C$  и соответственно идет рост пленок с меньшей степенью гексагональности,

Значения  $[V_{Si}]$ ,  $[V_C]$  и  $D$  для различных политипов SiC

№ строки	Параметр	Политип						Примечание
		4H	27R	15R	6H	8H	3C	
1	$D_{th}$	0.5	0.44	0.4	0.33	0.25	0	[2,3]
2	$[V_{Si}], 10^{20} \text{ см}^{-3}$	7.3	6	5	4	3	2	[7], рентген
3	$[V_C], 10^{20} \text{ см}^{-3}$	7.3	10	12	14	16.6	23.5	—” —
4	$[V_C]/[V_{C-4H}]$	1	1.37	1.64	1.92	2.27	3.22	—” —
5	$[V_C]/[V_{C-4H}]$	1	1.2	1.8	2	3.2	4.5	[6], диффузия бора
6	$[V_C]/[V_{C-4H}]$	1	1.2	2.6	3	3.6	6.5	[6], растворимость бора
7	$[V_C]/[V_{C-4H}]$	1	1	1.8	2	2.9	4.2	[6], растворимость азота
8	$\{[V_C]/[V_{C-4H}]\}_{av}$	1	1.26	2.07	2.23	3.0	4.6	
9	$[V_C^*], 10^{20} \text{ см}^{-3}$	7.3	9.2	15.1	16.3	21.9	33.6	
10	$D_{calc}$	0.5	0.46	0.36	0.33	0.24	0.06	формула (3)

чем в использовавшейся подложке. Возможность гетерополитипной эпитаксии SiC показывает также, что состав зоны роста (т.е. концентрации вакансий  $V_{Si}$  и  $V_C$ ) оказывает существенно большее влияние на кристаллическую структуру растущего слоя, чем политип использованной при росте подложки.

Рассмотрим теперь литературные данные по исследованию стехиометрического состава различных политипов SiC. В работе [7] из сопоставления рентгеновской и практической плотности SiC были определены абсолютные значения концентраций вакансий  $V_{Si}$  и  $V_C$  в различных политипах SiC (см., таблицу, строки 2 и 3 соответственно). В работе [6] были исследованы коэффициенты диффузии бора ( $D_B$ ), а также растворимость бора и азота ( $C_B$  и  $C_N$ ) в тех же политипах. По мнению авторов [6], эти величины пропорциональны  $[V_C]$  и по их относительному изменению можно судить об относительном изменении величины  $[V_C]$ . Поэтому для усреднения всех имеющихся литературных данных удобно пользоваться относительной концентрацией вакансий  $[V_C]/[V_{C-4H}]$ , т.е. отношением  $[V_C]$  в данном политипе к концентрации аналогичных вакансий в политипе 4H. С учетом данных работы [6] можно записать:

$$[V_C]/[V_{C-4H}] \approx D_B/D_{B-4H} \approx C_B/C_{B-4H} \approx C_N/C_{N-4H}.$$

Расчет значений  $[V_C]/[V_{C-4H}]$  с использованием всех экспериментальных данных приведен в строках 4–7 таблицы. С учетом всех экспериментальных данных мы нашли среднюю величину относительной концентрации  $V_C$  как  $\{[V_C]/[V_{C-4H}]\}_{av} = (1/i) \sum ([V_C]/[V_{C-4H}])_i$ , где  $i = 4$  — общее число использованных экспериментальных зависимостей. Затем рассчитали абсолютную величину, используя  $[V_{C-4H}]$  из работы [7], как  $[V_C^*] = [V_{C-4H}]\{[V_C]/[V_{C-4H}]\}_{av}$ . Полученные значения приведены в строке 9 таблицы.

Как видно из таблицы, имеется хорошее соответствие между величинами  $[V_C]/[V_{C-4H}]$ , полученными в работах [6] и [7]. Тем не менее, авторы [6] отмечали, что абсолютная концентрация электрически активных вакансий в SiC может быть меньше, чем получено в [7]. Согласно их предположениям, большая часть вакансий объединяется в электрически неактивные кластеры [6,8].

## Модель

Попробуем дать формальное описание предложенной выше модели. Будем рассматривать растущий слой SiC как совокупность атомов, которые с некоторой вероятностью ( $\alpha$ ) могут закрепляться в кубических положениях кристаллической решетки. Тогда число кубических и гексагональных узлов решетки можно записать как

$$N_k = \alpha N, \quad N_h = (1 - \alpha)N, \quad (1)$$

где  $N$  — полное число атомов в единице объема.

Учтем также приведенные выше экспериментальные данные, свидетельствующие, что концентрации углеродных ( $V_C$ ) и кремниевых ( $V_{Si}$ ) вакансий оказывают принципиальное влияние на кристаллическую структуру растущего слоя. Будем считать, что появление одной вакансии углерода приводит к тому, что  $\beta_k$  ближайших атомов могут находиться только в кубических положениях решетки. Соответственно в случае появления кремниевой вакансии  $\beta_h$  ближайших атомов могут находиться только в гексагональных положениях решетки. Для простоты будем считать  $\beta_k = \beta_h = \beta$ . Тогда выражения (1) можно записать как

$$N_k = \beta[V_C] + \alpha \left[ N - (\beta + 1)([V_C] + [V_{Si}]) \right],$$

$$N_h = \beta[V_{Si}] + (1 - \alpha) \left[ N - (\beta + 1)([V_C] + [V_{Si}]) \right]. \quad (2)$$

Отсюда легко получить выражение для  $D$ :

$$D = \left\{ \beta[V_{Si}] + (1 - \alpha) \left[ N - (\beta + 1) \times ([V_C] + [V_{Si}]) \right] \right\} / \left[ N - ([V_C] + [V_{Si}]) \right]. \quad (3)$$

Определим теперь необходимые для расчета параметры. Из известной величины плотности SiC ( $3.21 \text{ г/см}^3$ ) получаем  $N = 9.6 \cdot 10^{22}$ . Для определения величины  $\alpha$  подставляем значения  $[V_C]$ ,  $[V_{Si}]$  и  $D$  для 4H-SiC в формулу (3) и получаем  $\alpha = 0.5$ . Для определения величины  $\beta$  используем значения тех же параметров для 6H-SiC и получаем  $\beta = 25.5$ . Сделанный с использованием величин  $\alpha$  и  $\beta$  расчет  $D$  представлен в таблице.

## Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, наблюдается неплохое согласие расчетных и экспериментальных данных. Для дальнейшего развития предложенной модели важным является вопрос о постоянстве коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  в различных условиях эксперимента и возможной зависимости их величины от величины  $D$ . С нашей точки зрения, на величину  $\alpha$  должны оказывать влияние термодинамические факторы (давление, температура), определяющие миграцию атомов в зоне роста, а также ориентация и политип использовавшейся для роста подложки. Достаточно логично предположить, что с уменьшением величины  $D$  величина  $\alpha$  будет увеличиваться. Это может быть связано с тем, что в политипах с малым значением  $D$  увеличивается концентрация  $V_C$  и соответственно число атомов, для которых положение в решетке определено. Таким образом, все большее число соседних атомов будут занимать кубические узлы, что может привести к снижению вероятности встраивания в гексагональный узел для атома, не связанного с  $V_C$ , т.е. к увеличению  $\alpha$ .

С другой стороны, с увеличением концентрации  $V_C$  влияние отдельных вакансий будет перекрываться, возможно также слияние вакансий в комплексы, и эффективная величина  $\beta$  может уменьшаться. Таким образом, в случае нашего расчета ( $\beta = \text{const}$ ,  $\alpha = \text{const}$ ) реальное изменение  $\beta$  и  $\alpha$  при  $D \rightarrow 0$  будет взаимокompенсирующим.

Отметим тем не менее, что для 3C-SiC было получено максимальное расхождение между теоретическими значениями  $D$  ( $D_{th}$ ) [2,3] и расчетными по формуле (3) ( $D_{calc}$ ). Возможно, это связано с тем, что образованию политипа 3C соответствует фазовый переход между гексагональной и кубической структурой SiC. Вероятно, для случая  $D \approx 0$  необходима оценка характера изменения  $\alpha$  и  $\beta$  с учетом результатов теории протекания, как это было сделано для оценки параметров ферромагнетиков вблизи точки фазового перехода [9,10].

Следует также иметь в виду, что приведенные в [6,7] экспериментальные данные получены в основном при исследовании образцов SiC, выращенных методом Лэли при высоких температурах ( $\sim 2500^\circ\text{C}$ ). Известно, что образцы SiC, полученные при более низких температурах ( $\sim 2000^\circ\text{C}$ , модифицированный метод Лэли), обладают меньшим структурным совершенством, имея большую плотность дислокаций и различного рода включений. Поэтому для более полного описания процессов гетерополитипной трансформации SiC необходимы экспериментальные данные о стехиометрии образцов данного типа.

## Заключение

Проведенный в настоящей работе анализ не исчерпывает, естественно, проблему политипизма SiC, а является главным образом обобщением ранее полученных экспериментальных данных. Однако он проясняет возможные

направления дальнейшего экспериментального и теоретического исследования данной проблемы в карбиде кремния. Поскольку исследования политипизма актуальны также и для некоторых других широкозонных полупроводников (GaN, ZnSe, ZnS), намеченный в настоящей работе подход, в случае его успешной разработки, может найти достаточно широкое применение.

Работа выполнена при частичной поддержке Университета Аризоны (США).

## Список литературы

- [1] L.S. Ramsdell. Amer. Mineral., **32**, 64 (1947).
- [2] Г. Хэпиш, Р.М. Рой. *Карбид кремния* (М., Мир, 1972).
- [3] Н. Jagodzinski. Acta Cryst. Camb, **2**, 201 (1949).
- [4] Ю. Вахнер, Ю.М. Таиров. ФТТ, **12**, 1543 (1970).
- [5] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов, А.Д. Росенков, М.М. Аникин. Письма ЖТФ, **5**, 367 (1979).
- [6] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. ФТТ, **24**, 1377 (1982).
- [7] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. Кристаллография, **28**, 910 (1983).
- [8] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov. Inst. Phys. Conf. Ser., **137**, 197 (1994).
- [9] Е.Ф. Шендер. ЖЭТФ, **70**, 2251 (1976).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).

Редактор Л.В. Шаронова

## Influence of native defects on SiC polytypism

A.A. Lebedev

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In the present work, an analysis was done of experimental data on the influence of native defects of crystal lattice on the silicon carbide polytype structure. A simple analytic equation was obtained which connected the degree of hexagonality with the concentrations of silicon and carbon vacancies. A possible influence of experimental conditions on the model parameters was investigated.