

# Влияние условий выращивания эпитаксиальных слоев 6H-SiC из газовой фазы на вхождение Al

© В.В. Зеленин, М.Л. Корогодский, А.А. Лебедев

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

(Получена 5 февраля 2001 г. Принята к печати 7 февраля 2001 г.)

Приведены результаты исследований методом вторичной ионной масс-спектрометрии нелегированных эпитаксиальных слоев 6H-SiC *p*-типа проводимости, выращенных из газовой фазы. Обсуждаются возможные источники фоновой примеси, механизм вхождения в слой и связь между стехиометрией и адсорбцией — с одной стороны, и эффектом конкурентного замещения примесями узлов кристаллической решетки — с другой. Накопление алюминия в адсорбционном слое SiC объясняется его поверхностной активностью. Рост концентрации Al с увеличением концентрации углерода связывается с образованием кремниевых вакансий, занимаемых атомами алюминия.

## Введение

Нами было показано [1], что при выращивании методом газовой фазы эпитаксии (CVD) слоев 6H-SiC в системе метан–силан–водород в зависимости от соотношения  $[C]/[Si]$  в газовой фазе при отсутствии специального легирования растут слои как *n*-, так и *p*-типа проводимости. Область смены типа проводимости на шкале  $[C]/[Si]$  зависит от температуры проведения процесса. Зависимость логарифма концентрации нескомпенсированных доноров  $\ln(N_D - N_A)$  (акцепторов  $\ln(N_A - N_D)$ ) от отношения  $[C]/[Si]$  в пределах значений концентраций  $\lesssim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  носит линейный характер. Эффект, проявляющийся в том, что вхождение примесей зависит от отношения  $[C]/[Si]$ , в литературе по эпитаксиальному росту SiC получил название "site competition"; суть эффекта сводится к конкурентному замещению примесями узлов кристаллической матрицы [2]. В данной работе представлены исследования методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) специально не легированных эпитаксиальных слоев 6H-SiC *p*-типа проводимости, обсуждаются возможные источники фоновой примеси, механизм ее вхождения в слой, связь стехиометрии и адсорбции с эффектом "site competition".

## Эксперимент

Ключевым моментом при вхождении примесей в кристалл являются процессы адсорбции примеси на поверхности кристалла. Наиболее часто встречающейся акцепторной примесью в SiC является Al. Для того чтобы убедиться в наличии Al, а также выяснить возможные источники и механизм его вхождения, были проведены эксперименты по эпитаксиальному росту и "замораживанию" адсорбционного слоя. Эпитаксиальные слои SiC выращивали при температуре  $T = 1600^\circ\text{C}$  в системе  $\text{CH}_4\text{-SiH}_4\text{-H}_2$  на выпускаемых фирмой "CREE" (США) подложках 6H-SiC *p*-типа проводимости, на поверхности (0001)Si с разориентацией  $3^\circ(11\bar{2}0)$ . Поскольку обнаружилось, что *p*-тип проводимости достигается в

условиях роста с повышенной концентрацией углерода в газовой фазе, то замораживание адсорбционного слоя производилось путем приостановки процесса роста и охлаждения реактора до комнатной температуры в атмосфере водорода с метаном. Условия проведения экспериментов и результаты исследования слоев методом ВИМС представлены в табл. 1 и на рисунке. Анализ показал присутствие алюминия в эпитаксиальных слоях, а момент остановки и охлаждения соответствуют появлению пиков Al в спектре ВИМС (образец 2 — окончание процесса и образец 3 — середина процесса).

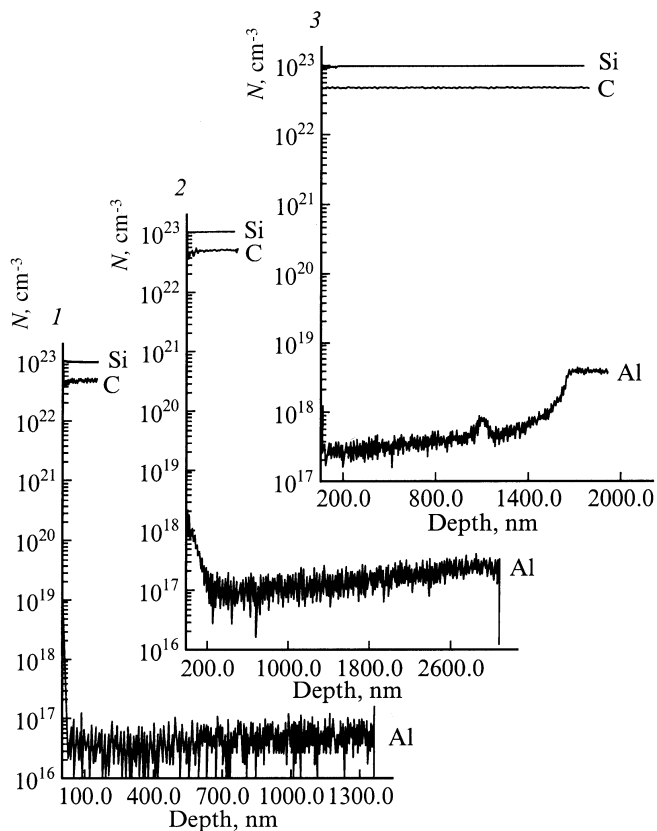
## Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1 и рисунка, наиболее благоприятные условия роста чистых слоев реализованы для образца 1. Концентрация Al ( $N_{Al}$ ) в этом слое находится ниже

**Таблица 1.** Условия технологических экспериментов и параметры слоев SiC

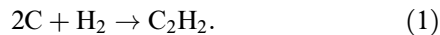
№ образца	$N_A - N_D$ , $\text{см}^{-3}$	$N_{Al}$ , $\text{см}^{-3}$	$[C]/[Si]$	Условия проведения эксперимента
1	$5.2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{16}$ (фон)	0.5	Травление подложки <i>in situ</i> в $\text{H}_2$ , рост, окончание роста и охлаждение в атмосфере $\text{H}_2$ .
2	$2.6 \cdot 10^{16}$	$9 \cdot 10^{16}$	0.47	Отсутствие предростового травления подложки <i>in situ</i> в $\text{H}_2$ , окончание роста и охлаждение в атмосфере $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ .
3	$2.5 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	4	Травление подложки <i>in situ</i> в $\text{H}_2$ , рост, остановка роста, охлаждение до комнатной температуры в атмосфере $\text{H}_2 + \text{CH}_4$ , продолжение роста.

*Примечание.* Концентрация  $N_A - N_D$  определялась из вольт-фарядных измерений.

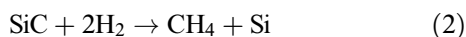


Распределение Al, Si, C по глубине эпитаксиальных слоев. 1–3 соответствуют номерам образцов в табл. 1.  $N$  — концентрация атомов.

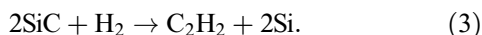
пределов чувствительности используемой нами установки ВИМС. Важным моментом для получения низкой концентрации  $N_A - N_D$  является травление подложки *in situ* в водороде перед эпитаксиальным ростом, в результате чего концентрации электрически активных носителей для близких значений  $[C]/[Si]$  могут различаться на порядок (табл. 1, образцы 1 и 2) [1]. Увеличение значения  $[C]/[Si]$  приводит к большей концентрации Al в слое (образец 3). Источником Al, по-видимому, является стеклоглерод, содержащий  $10^{-4}$  at% Al (Al попадает в газовую фазу в результате взаимодействия водорода со стеклоглеродной оснасткой реактора). Термодинамическое рассмотрение взаимодействия с углеродными материалами (графит, алмаз) показывает, что в области  $T \gtrsim 1500^\circ\text{C}$  в газовой фазе преобладают молекулы  $\text{C}_2\text{H}_2$  [3]:



Следующим источником алюминия Al может служить слой SiC на стеклоглеродной оснастке, имеющий "память" от предыдущих экспериментов; Al попадает в газовую фазу в результате взаимодействия водорода с этим слоем SiC:



и (или)



Еще одним источником Al может служить подложка  $p\text{-SiC:Al}$ , при этом Al попадает в газовую фазу аналогично реакциям (2), (3). Что касается механизма автолегирования Al за счет диффузии из  $p$ -подложки в слой, то согласно исследованиям [4] при указанных нами температурах коэффициент диффузии алюминия в SiC мал ( $D \sim 10^{-15} \text{cm}^2/\text{c}$ ) и его малость связывается авторами [4] с образованием малоподвижных комплексов с участием вакансий. Приведенные результаты находятся в хорошем согласии с результатами, полученными в системе пропан-силан-водород [5].

Процесс перехода примеси в кристалл можно разбить на три этапа: диффузия через диффузионный слой газовой фазы, адсорбция атомов примеси на поверхности кристалла и переход примеси в кристалл в процессе роста слоя. Так как количество различных положений в кристаллической решетке для данного соединения находится в определенном отношении друг к другу, невозможно добавить структурный элемент решетки без того, чтобы одновременно не изменилось количество других структурных элементов [6]. Например, при добавлении в соединение SiC атома Si с неизбежностью появится вакансия углерода ( $V_C$ ). Таким образом, при росте эпитаксиальных слоев SiC с отклонением от стехиометрии на поверхности растущей пленки нехватка атомов Si или C может быть восполнена либо за счет перехода недостающих атомов на поверхность из внутренних областей кристалла и оставляющих за собой вакансии, либо за счет чужеродных атомов, если таковые имеются и растворяются в матрице кристалла; наконец, возможно существование того и другого механизмов одновременно. При такой достройке атомы, найдящиеся на поверхности, становятся атомами в объеме, а на поверхности число узлов не изменяется.

Адсорбция считается положительной, если концентрация растворенного вещества на поверхности больше, чем в растворе, и отрицательной, если концентрация на поверхности меньше. Вещества в поверхностном слое, наличие которых понижает поверхностное натяжение (положительная адсорбция), называют поверхностно-активными. Те вещества, наличие которых вызывает повышение поверхностного натяжения (отрицательная адсорбция), называют поверхностно-инактивными [7]. Они стремятся уйти из поверхностного слоя. Как видно из рисунка, следует считать, что появление пиков Al обусловлено накоплением его на границе фаз, т.е. Al является поверхностно-активной примесью для SiC. Численным критерием того, что примесь является поверхностно-активной или поверхностно-инактивной, может служить величина обобщенного момента, введенного и обоснованного в [8],

$$m = eZ/r,$$

где  $e$  — заряд электрона,  $Z$  — валентность,  $r$  — радиус иона по Голдшмидту. Если величина обобщенного момента примеси меньше, чем величины обобщенных моментов атомов растворителя, то примесь является

Таблица 2. Радиусы и обобщенные моменты ионов

Ион	Радиус иона, $10^{-10}$ м	$m$ , $10^{-9}$ Кл · м <sup>-1</sup>
C <sup>4+</sup>	0.2	32
Si <sup>4+</sup>	0.39	16.4
B <sup>3+</sup>	0.2	24
Al <sup>3+</sup>	0.57	8.4

поверхностно-активной, в противном случае примесь называется поверхностно-инактивной.

В табл. 2 приведены значения моментов атомов C, Si, Al, B. Как видно из табл. 2, величина обобщенного момента для Al меньше, чем для углерода и кремния, поэтому Al является поверхностно-активной примесью. Таким образом, приведенный критерий согласуется с нашим экспериментом. Al накапливается на границе раздела фаз и встраивается в решетку только при наличии вакансии кремния, т.е. в случае обеднения газовой фазы кремнием.

Количество вакансий в SiC зависит также от степени гексагональности [9]. В соответствии с этим наиболее близким к стехиометрии является политип 4H-SiC, имеющий максимальную степень гексагональности. Следовательно, в условиях, когда в адсорбционном слое отношение [C] / [Si] близко к стехиометрическому, а скорости роста близки к равновесным, алюминий не должен входить в растущий слой. Действительно, в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции эпитаксиальных слоев 4H-SiC, выращенных в рассматриваемой нами газовой системе и при определенных значениях [C] / [Si], полосы, связанные с Al отсутствуют [10]. Что касается бора, то он имеет больший обобщенный момент по сравнению с кремнием и меньший по сравнению с углеродом. Таким образом, бор является поверхностно-инактивной примесью по отношению к кремнию и поверхностно-активной по отношению к углероду. Поэтому в аналогичных условиях следует ожидать накопления бора на грани (0001)C и отсутствие такого накопления на грани (0001)Si карбида кремния.

## Заключение

Источником фонового алюминия в выращенных слоях является стеклоглеродная оснастка. Накопление Al на границе фаз объясняется его поверхностной активностью. Возрастание концентрации Al в эпитаксиальном слое SiC с ростом концентрации углерода объясняется встраиванием Al в места вакансий кремния, которые возникают за счет сверхстехиометрического углерода в адсорбционном слое, т.е. концентрация Al зависит от отношения [C] / [Si].

Работа поддержана фондом РФФИ (грант № 00-02-16688).

## Список литературы

- [1] V.V. Zelenin, A.A. Lebedev, M.G. Rastegaeva, D.V. Davidov, V.E. Chelnokov, M.L. Korogodskii. *Mater. Sci. Eng. B*, **61–62**, 183 (1999).
- [2] D.J. Larkin. *MRS Bulletin*, **22** (3), 36 (1997).
- [3] Б.В. Спицын. *Техника средств связи. Сер. Технология производства и оборудование*, № 4, 7 (1991).
- [4] Е.Н. Мохов. Автореф. докт. дис. (СПб., ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1998).
- [5] A.A. Burk, Jr., L.B. Rowland. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (3), 382 (1996).
- [6] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов* (М., Мир, 1969).
- [7] И.П. Базаров. *Термодинамика* (М., Изд-во физ.-мат. лит., 1961).
- [8] В.К. Семеченко. *Поверхностные явления в металлах и сплавах* (М., Госиздат, 1957).
- [9] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. *Кристаллография*, **28**, 910 (1983).
- [10] C. Hallin, I.G. Ivanov, T. Egilsson, A. Henry, O. Kordina, E. Janzen. *J. Cryst. Growth*, **183**, 163 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

## Influence of the conditions of CVD epitaxial 6H-SiC layer growth on Al incorporation

V.V. Zelenin, M.L. Korogodskii, A.A. Lebedev

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

**Abstract** The results obtained in studying intentionally undoped *p*-type 6H-SiC layers by secondary ion mass spectrometry are reported. The possible sources of background impurity, the mechanism of its incorporation into the layer, and the relationship between stoichiometry and adsorption along side with the "site competition" effect, are discussed. The accumulation of Al within the adsorption layer is explained by its surface activity; an increase of Al concentration in SiC with growth of carbon content is accounted for by the surface excess of carbon with respect to silicon, creating silicon vacancies occupied by Al atoms.