

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} см^{-3}	7.3	6	5	4	3	2	[7], рентген
3	$[V_C]$, 10^{20} 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} 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 (α) 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 β_k ближайших атомов могут находиться только в кубических положениях решетки. Соответственно в случае появления кремниевой вакансии β_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 г/см^3) получаем $N = 9.6 \cdot 10^{22}$. Для определения величины α подставляем значения $[V_C]$, $[V_{Si}]$ и D для 4H-SiC в формулу (3) и получаем $\alpha = 0.5$. Для определения величины β используем значения тех же параметров для 6H-SiC и получаем $\beta = 25.5$. Сделанный с использованием величин α и β 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 α и β в различных условиях эксперимента и возможной зависимости их величины от величины D . С нашей точки зрения, на величину α 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 α 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 α .

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