

Вакансионная модель процесса гетерополитипной эпитаксии SiC

© А.А. Лебедев[¶], С.Ю. Давыдов

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

(Получена 29 июня 2004 г. Принята к печати 7 июля 2004 г.)

Предложена модель трансформации политипов SiC в процессе роста эпитаксиального слоя, основанная на изменении во времена концентрации углеродных вакансий в переходном слое, в рамках которой проведен анализ имеющихся экспериментальных данных. Показано, что параметр $\eta = G\tau/L_T$ (L_T — толщина переходного слоя, G — скорость роста пленки, τ — время жизни вакансии в переходном слое) инвариантен относительно способа и температуры выращивания эпитаксиального слоя и определяется только концентрацией углеродных вакансий в подложке и пленке.

1. Известно, что политипы SiC при одинаковом химическом составе могут значительно отличаться по своим электрофизическим свойствам, что делает карбид кремния чрезвычайно перспективным материалом с точки зрения создания различных типов гетероструктур. В то же время пока не существует общепринятой теории, которая бы объясняла известные эксперименты по гетерополитипной эпитаксии карбида кремния. Одним из наиболее важных моментов является определение условий, при которых происходит трансформация политипа растущего слоя. Цель настоящей работы заключается в попытке построения простой модели процесса гетерополитипной эпитаксии SiC, основанной на кинетике вакансий.

Известно, что только в двух политипах SiC положение всех атомов эквивалентны и соответствуют либо кубическим (3C-SiC), либо гексагональным (2H-SiC) узлам кристаллической решетки (см., например, [1]). Во всех остальных политипах атомы могут находиться в узлах обоих типов, и политипы различаются количеством атомов в гексагональных (N_H) и кубических (N_K) позициях. Поэтому для характеристики политипов карбида кремния удобно использовать понятие „степень гексагональности“ γ [2], которое определяется как отношение числа атомов в гексагональных позициях к общему числу атомов в элементарной ячейке:

$$\gamma = N_H / (N_H + N_K). \quad (1)$$

Степень гексагональности политипа может изменяться от 1 (2H-SiC) до 0 (3C-SiC) (табл. 1). Отметим, что способность кристаллизоваться в различных типах кристаллических решеток присуща не только SiC, но и целому ряду других соединений — GaN, ZnSe, ZnO, алмаз и т.д. Так как в настоящее время общепринятый подход, объясняющий как наличие различных политипов карбида кремния, так и процесс их взаимного превращения в процессе роста, отсутствует, приходится довольствоваться набором эмпирически найденных технологических условий, при которых высока вероятность образования той или иной модификации SiC. Известно [3], например, что добавление примесей N, P, H, а также увеличение

отношения [Si]/[C] в зоне роста приводят к образованию на подложке 6H-SiC эпитаксиальных пленок 3C-SiC или пленок других политипов с меньшей по сравнению с 6H-SiC степенью гексагональности. Добавление примесей Sc, Tb, Al и B и уменьшение отношения [Si]/[C] в зоне роста способствуют формированию на подложке 6H-SiC эпитаксиальных пленок 4H-SiC или пленок других политипов с большей по сравнению с 6H-SiC степенью гексагональности. Согласно [3], перечисленные выше технологические условия оказывают влияние на концентрацию вакансий углерода N_V^C в растущем слое, которые способствуют закреплению атомов в кубических узлах решетки. Авторы [3] полагали, что введение вакансий углерода V_C , обусловленное избытком кремния, приводит к сжатию кристаллической решетки. При этом более энергетически выгодной оказывается не гексагональная, а кубическая структура слоя. Таким образом, политипы SiC можно рассматривать как фазы с различным соотношением [Si]/[C] и считать, что увеличение N_V^C в растущем слое приводит к смене политипа, понижая его гексагональность. Усредненные по данным различных авторов значения N_V^C для различных политипов SiC (см. [4]) и отношения [Si]/[C] [5] представлены в табл. 1.

В процессе гетерополитипной эпитаксии в зоне роста (в основном за счет изменения соотношения [Si]/[C] или, что то же, изменения N_V^C) создаются технологические условия для выращивания эпитаксиального слоя, имеющего политип, отличающийся от политипа подложки.

Таблица 1. Степень гексагональности в политипах карбида кремния γ , отношение [Si]/[C] [5] и усредненная концентрация углеродных вакансий N_V^C [4]

Политипы	3C	6H	15R	4H	2H
γ	0	0.33	0.40	0.50	1
[Si]/[C]	1.046	1.022	1.012	1.001	—
$N_V^C, 10^{20} \text{ см}^{-2}$	33.6	16.3	15.1	7.3	—

Примечание. Политип 2H является нестабильным, и к настоящему времени не удалось получить пластин или эпитаксиальных слоев значительных размеров из этого политипа.

[¶] E-mail: shura.lebe@mail.ioffe.ru

Таблица 2. Экспериментальные характеристики роста пленки 3C-SiC и результаты расчета параметра η , постоянной времени τ , скорости движения вакансии g и ее диффузионной длины l_V

Ссылка	Политип подложки	Метод	T, K	G мкм/ч	$L_T,$ мкм	η	$\tau, ч$	$g,$ мкм/ч	$l_V,$ мкм
[6]	6H-SiC	SEV	2200	20	3.75	1.38	0.26	2.7	0.70
[7]	6H-SiC	SEV	2200	20	1.50	1.38	0.10	4.3	0.43
[8]	6H-SiC	CVD	1800	1.5	0.17	1.38	0.16	$8.3 \cdot 10^{-2}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$
[8]	15R-SiC	CVD	1800	1.5	0.50	1.25	0.42	$5.1 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$
[9,10]	6H-SiC	MBE	1500	$7.5 \cdot 10^{-3}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$	1.38	0.28	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$0.29 \cdot 10^{-3}$

Примечание. SEV — метод сублимационной эпитаксии в вакууме; CVD — метод газофазной эпитаксии; MBE — метод молекулярно-лучевой эпитаксии.

Рассмотрим для определенности процесс эпитаксии, в котором происходит увеличение степени гексагональности выращенного слоя по отношению к подложке, что, согласно вышесказанному, должно сопровождаться уменьшением N_V^C .

2. Очевидно, что изменение гексагональности будет происходить не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени. Предположим для простоты, что за это время на подложке будет образовываться переходный слой, имеющий тот же политип, что и использовавшаяся для роста подложка, в котором, однако, концентрация углеродных вакансий будет ниже концентрации, соответствующей политуипу подложки $(N_V^C)_S$. Как только N_V^C уменьшится до некоторой концентрации $(N_V^C)_L$, произойдет трансформация политуипа растущего слоя.

Положим, что изменение N_V^C во времени t подчиняется уравнению

$$dN_V^C/dt = -N_V^C/\tau, \tag{2}$$

что дает

$$N_V^C = (N_V^C)_S \exp(-t/\tau), \tag{3}$$

где τ — время жизни углеродных вакансий в переходном слое. Время t_T , за которое завершается трансформация растущего слоя от исходного политуипа к выращиваемому, равно

$$t_T = \tau \ln[(N_V^C)_S/(N_V^C)_L]. \tag{4}$$

Положим $t_T = L_T/G$, где L_T — толщина переходного слоя (т.е. толщина буферного эпитаксиального слоя,

Таблица 3. Экспериментальные характеристики роста пленки 4H-SiC на подложке 6H-SiC [11] и результаты расчета параметра η , постоянной времени τ , скорости движения вакансии g и ее диффузионной длины l_V

T, K	Содержание углерода, %*	$G,$ мкм/ч	$L_T,$ мкм/ч	η	$\tau, ч$	$g,$ мкм/ч	$l_V,$ мкм
1900	5	50	10	1.24	0.25	0.2	0.05
2100	20	400	6	1.24	0.02	4.4	0.09
2500	30	700	5	1.24	0.01	102	1.00

Примечание. * Указана массовая доля углерода.

который, предположительно, сохраняет политуип подложки) и G — скорость роста слоя. Тогда имеем

$$\tau = (L_T/G) \{ \ln[(N_V^C)_S/(N_V^C)_L] \}^{-1}. \tag{5}$$

Если в процессе роста степень гексагональности слоя (по сравнению с подложкой) увеличивается, то в правой части уравнения (2) нужно поставить знак плюс и поменять знак τ в выражениях (4) и (5) на противоположный.

Параметры задачи τ , L_T и G являются характеристиками конкретного технологического процесса. С другой стороны, для всех технологических процессов, приводящих, например, к переходу структуры от политуипа 1 к политуипу 2, параметр

$$\eta = G\tau/L_T = | \ln[(N_V^C)_S/(N_V^C)_L] |^{-1} \tag{6}$$

должен быть одним и тем же. Так, например, для перехода 6H → 15R параметр $\eta \approx 13.08$, а для перехода 3C → 4H имеем $\eta \approx 0.66$, что соответствует наименьшему и наибольшему значениям параметра η для политуипов, рассмотренных в табл. 1. Здесь предполагается, что углеродные вакансии не являются термодинамически равновесными, а связаны с отклонением от стехиометрии, т.е. с отношением $[Si]/[C] \neq 1$, задаваемым условиями нанесения пленки. Отметим также, что в соответствии с выражением (6) величина параметра η не зависит от того, выращиваем ли мы пленку политуипа 1 на подложке политуипа 2 или, наоборот, пленку политуипа 2 на подложке политуипа 1.

Зная значения L_T и G для различных случаев гетерополиитипной эпитаксии и пользуясь данными табл.1, можно определить временную постоянную τ (см. табл. 2 и 3). В работах [3,6–10] отмечалось, что трансформация политуипа 6H → 3C идет при избытке Si, однако точных данных о соотношении $[Si]/[C]$ в зоне роста приведено не было. В работах [9,10] также не была указана величина L_T . При расчете мы предположим, что значение L_T по порядку величины равно постоянной решетки 6H-SiC по оси c , равной 15.1 \AA [12].

3. Рассмотрим скорость движения вакансии. За время жизни в переходном слое τ вакансия проходит путь, равный диффузионной длине $l_V = \sqrt{D\tau}$, где

$D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ — коэффициент диффузии углеродных вакансий в SiC, E_d — энергия активации диффузии, D_0 — предэкспоненциальный множитель, k — постоянная Больцмана, T — температура. Следовательно, скорость движения вакансий есть

$$g = \sqrt{D/\tau}. \quad (7)$$

Теперь выражение для параметра η может быть записано в виде

$$\eta = \frac{G}{g} \frac{l_V}{L_T}. \quad (8)$$

Если представить для простоты, что диффузионный поток направлен по нормали к поверхности переходного слоя (или в глубь слоя), то по определению постоянной времени τ величина l_V не должна превышать L_T . Так как для рассматриваемых в табл. 2 и 3 случаев $\eta > 1$, то и отношение G/g должно быть больше 1.

Нам, к сожалению, не известны данные по диффузии углеродных вакансий в карбиде кремния, поэтому приходится ограничиться косвенными оценками. Для диффузии азота в 6H-SiC в работе [13] приводятся следующие данные: $D_0 = (4.6-8.7) \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{с}$, $E_d = 7.6-9.3 \text{ эВ}$ в температурном диапазоне $2000-2550^\circ\text{C}$; это дает для $T = 1800 \text{ К}$ максимальное значение $D \approx 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ мкм}^2/\text{ч}$. Для диффузии бора в 6H-SiC в диапазоне $1600-2250^\circ\text{C}$ по данным [14] имеем: $D_0 = 3.2 \text{ см}^2/\text{с}$ и $E_d = 5.1 \text{ эВ}$; при $T = 1800 \text{ К}$ получим $D \approx 6.1 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2/\text{ч}$. Остается предположить для коэффициента диффузии углерода в 6H-SiC при $T = 1800 \text{ К}$ значение $D \sim 10^{-4} \text{ мкм}^2/\text{ч}$. Для расчетов, относящихся к температурам, отличным от 1800 К , необходимо найти значения D_0 и E_d . Если принять E_d равным среднему арифметическому значений 5.1 и 7.6 эВ , то получим $E_d = 6.35 \text{ эВ}$. Положив $D = 10^{-4} \text{ мкм}^2/\text{ч}$, найдем $D_0 = 1.89 \text{ см}^2/\text{с}$. Значения скоростей вакансий g , рассчитанные по формуле (7), и соответствующих диффузионных длин l_V приведены в табл. 2 и 3. Действительно, $(G/g) > 1$ и $(l_V/L_T) < 1$. (Отметим, что для подложки политипа 15R, за отсутствием соответствующих экспериментальных данных мы использовали те же значения D_0 и E_d , что и для 6H).

Исходя из определения (6) и предполагая, что значения концентраций $(N_V^C)_S$ и $(N_V^C)_L$ неравновесных вакансий жестко диктуются соотношением $[\text{Si}]/[\text{C}]$, приходим к выводу, что параметр η не должен сколь-либо существенно зависеть от температуры. Проанализируем это обстоятельство, предположив

$$\tau = \bar{\tau} \exp(E_d/kT), \quad (9)$$

где $\bar{\tau}$ — предэкспоненциальный множитель. Исходя из упрощенных моделей процесса роста эпитаксиальной пленки [15–19] положим

$$G = \bar{G} \exp(-Q_g/kT). \quad (10)$$

Здесь Q_g — энергия, определяющая процесс роста и равная либо теплоте сублимации карбида кремния Q , либо, если коэффициент прилипания зависит от темпе-

ратуры [16,19], $Q_g = Q + E_a$, где E_a — высота потенциального барьера, который должна преодолеть частица, чтобы осесть на поверхности подложки; \bar{G} — предэкспоненциальный множитель. Заметим, что в рамках теории Гертца–Кнудсена [16–19] $\bar{G} \propto T^{-1/2}$. Однако, так как остальные параметры задачи (G , τ) определяются лишь с экспоненциальной точностью, далее будем считать множитель \bar{G} не зависящим от температуры.

Уточним значение параметра E_d . Так как мы рассматриваем процесс выхода вакансии из переходного слоя, то должны учитывать, что значение E_d , вообще говоря, зависит от положения вакансии относительно поверхности слоя. С точки зрения рассматриваемого нами процесса местоположение вакансии внутри слоя нам безразлично. Нас интересует только, есть ли вакансии в слое или нет. Поэтому под E_d следует понимать высоту диффузионного барьера на поверхности переходного слоя, преодолевая который вакансии покидают кристалл. Тогда следует предположить, что $Q_g \approx E_d$. С учетом сказанного выше это соотношение выглядит вполне естественным. Действительно, и сублимация, и заполнение атомом углерода поверхностной вакансии есть результат перехода атома из пара на поверхность слоя.

Теплота сублимации карбида кремния составляет $Q = 5.88 \text{ эВ}$ по данным [20] и 6.34 эВ по данным, приведенным в [21,22], что хорошо согласуется с полученным выше средним значением $E_d = 6.35 \text{ эВ}$. Как показано в работе [19], высота активационного барьера E_a может изменяться от нуля до нескольких эВ, что, по-видимому, сильно зависит от экспериментальной установки и состояния подложки. Если принять $Q = 5.88$ и 6.34 эВ , получим соответственно $E_a = E_d - Q = 0.47$ и 0.01 эВ . Значит, приближительное равенство $Q_g \approx E_d$ можно считать достаточно оправданным. Таким образом, имеем

$$\eta \approx \bar{G} \bar{\tau} / L_T. \quad (11)$$

Толщина переходного слоя зависит в первую очередь от технологии роста пленки и химического состава зоны роста (отношение $[\text{Si}]/[\text{C}]$), а не от температуры процесса, о чем свидетельствуют, например, данные, приведенные в табл. 2. Действительно, сравнивая результаты работ, выполненных методом сублимации [6,7] и методом молекулярно-лучевой эпитаксии [9,10], видим, что снижение температуры роста T в 1.5 раза ведет к уменьшению толщины переходного слоя L_T на 3 порядка. Из сравнения данных для выращивания пленок 3C-SiC на подложках 6H-SiC методом сублимации [6,7] и методом газофазной эпитаксии [8] также следует, что понижение T на 20% приводит к уменьшению L_T на порядок. В то же время при постоянной температуре роста (метод сублимации [6,7]) наблюдался более чем двукратный разброс значений L_T . Таким образом, величину L_T можно в первом приближении считать не зависящей от температуры. Следовательно, параметр η слабо зависит от температуры.

В заключение отметим, что гетерополитипная эпитаксия — это сложное явление, связанное с изменением кристаллической структуры вещества в процессе роста. Как отмечалось во введении, пока не существует общепринятой теории, способной объяснить все известные детали данного механизма. Представленная в настоящей работе схема процесса гетерополитипной эпитаксии SiC сильно упрощена и не принимает во внимание многие факторы, определяющие рост пленки. В то же время предложенный подход может, с нашей точки зрения, послужить основой для анализа уже имеющихся литературных данных и для определения путей дальнейшего экспериментального поиска.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 03-02-16054 и № 04-02-16632.

Список литературы

- [1] Г. Хэниш, Р.М. Рой. *Карбид кремния* (М., Мир, 1972).
- [2] H. Jagodzinski. *Acta Cryst. Cambridge*, **2**, 201 (1949).
- [3] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. *ФТТ*, **24**, 1377 (1982).
- [4] А.А. Лебедев. *ФТП*, **33**, 769 (1999).
- [5] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. *Кристаллография*, **28**, 910 (1983).
- [6] N. Savkina, A. Tregubova, M. Scheglov, G. Mosina, V. Soloviev, A. Volkova, A. Lebedev. *Mater. Sci. Eng.*, **B91**, 317 (2002).
- [7] A.A. Lebedev, A.M. Strel'chuk, D.V. Davydov, N.S. Savkina, A.S. Tregubova, A.N. Kuznetsov, V.A. Soloviev, N.K. Poletaev. *Appl. Surf. Sci.*, **184**, 419 (2001).
- [8] F.R. Chien, S.R. Nutt, W.S. Yoo, T. Kimoto, H. Matsunamui. *J. Mater. Res.*, **9**, 940 (1994).
- [9] A. Fissel, B. Schroter, U. Kaiser, W. Richter. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2418 (2000).
- [10] A. Fissel, B. Schroter, U. Kaiser, W. Richter, F. Bechstedt. *Appl. Surf. Sci.*, **184**, 37 (2001).
- [11] М.М. Аникин, Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов, А.Д. Роевков. А.с. № 816207 от 04.06.1979.
- [12] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников*. Справочник (Киев, Наук. думка, 1987).
- [13] L.G. Kroko, A.G. Milnes. *Sol. St. Electron.*, **9**, 1125 (1966).
- [14] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov. In: *Silicon Carbide*, ed. by R.C. Marshall et al. (Univ. of South Carolina Press, Columbia, 1974) p. 508.
- [15] K.F. Jensen. *Handbook of Crystal Growth* (Elsevier, 1994) v. 3.
- [16] T. Kaneko. *J. Cryst. Growth*, **69**, 1 (1984).
- [17] D.D. Avrov, A.S. Baskin, S.I. Dorozhkin, V.P. Rastegaev, Yu.M. Tairov. *J. Cryst. Growth*, **198/199**, 1011 (1999).
- [18] Q.-S. Chen, H. Zhang, V. Prasad, C.M. Balkas, N.K. Yushin, S. Wang. *J. Cryst. Growth*, **224**, 101 (2001).
- [19] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, Н.С. Савкина, М. Syvajarvi, R. Yakimova. *ФТП*, **38**, 153 (2004).
- [20] S.K. Lilov, I.Y. Yanchev. *Cryst. Res. Technol.*, **28**, 495 (1993).
- [21] W.A. Harrison, E.A. Kraut. *Phys. Rev. B*, **37**, 8244 (1988).
- [22] F. Bechstedt, W.A. Harrison. *Phys. Rev. B*, **39**, 5041 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

A vacancy model of the heteropolytype epitaxy process

A.A. Lebedev, S.Yu. Davydov

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

Abstract A model of the SiC polytypes transformation in the course of an epitaxial layer growth, based on the variation of carbon vacancies concentration in the transition layer, is put forward for analyzing experimental data available. It is shown, that the parameter $\eta = G\tau/L_T$ (L_T — the transition layer thickness, G — the film growth rate, τ — the lifetime of a vacancy within the transition layer), is invariant under the method and temperature of an epitaxial layer growth and is determined only by concentrations of the carbon vacancies both in the substrate and the film.