

УДК 537.311.322

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ ОБЪЕМНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ ПОЛИТИПА 3С ДЛЯ СИЛОВЫХ ПРИБОРОВ

П.В. Булат^а, А.А. Лебедев^а, Ю.Н. Макаров^б^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, pavelbulat@mail.ru^б Группа компаний «Нитридные кристаллы», Нью-Йорк, США

Рассмотрена задача создания гетерополитипных приборных структур на карбиде кремния, предназначенных для силовых приборов, не подверженных деградации электрических свойств. Рассмотрено явление политипизма. Приведены характеристики различных политипов SiC. Приведены сведения о причинах и следствиях деградации *p-n*-структур силовых приборов на основе SiC при прохождении большой плотности прямого тока. Показано, что гетеропереходы между политипами SiC могут обладать большим структурным совершенством, чем гетеропереходы между полупроводниками с различной химической природой. Сделан вывод о перспективности применения гетероструктур на основе политипа 3C-SiC в приборах современной силовой электроники. Приведен краткий обзор возможных методов выращивания монокристаллов 3C-SiC. Предложена принципиальная схема создания гетерополитипных структур 3C-SiC на базе подложек политипа 6H-SiC.

Ключевые слова: карбид кремния, политип, политипность, сублимационная эпитаксия, гетерополитипные структуры, 3C-SiC.

POSSIBILITY RESEARCH FOR SILICON CARBIDE BULK CRYSTALS GROWTH OF 3C POLYTYP FOR POWER DEVICES

P.V. Bulat^а, A.A. Lebedev^а, Yu.N. Makarov^б^а ITMO University, Saint Petersburg, Russia, pavelbulat@mail.ru^б «Nitride Crystals Group», New York, USA.

The paper deals with creation of heteropolytypes instrument structures on silicon carbide for power devices not subjected to degradation of electrical properties. The phenomenon of polytypism is considered. Characteristics of different SiC polytypes are given. Information is cited about the causes and effects for degradation of *p-n*-structures of power devices based on SiC at large density direct current passing. It is shown that hetero-transitions between SiC polytypes may have more structural perfection than hetero-transitions between semiconductors with different chemical nature. Conclusion is made about application prospects for heterostructures based on 3C-SiC polytype in devices of modern power electronics. A brief overview of the possible methods for 3C-SiC single crystals growth is done. A basic scheme for creation of heteropolytype 3C-SiC structures based on substrates of 6H-SiC polytype is suggested.

Keywords: silicon carbide, polytype, polytypeness, sublimation epitaxy, heteropolytype structures, 3C-SiC.

Введение

Карбид кремния (SiC) – идеальный материал для силовых приборов. Известно, что благодаря своим электрофизическим параметрам SiC является весьма перспективным материалом для изготовления силовых приборов, в том числе и сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона. SiC обладает большой критической напряженностью поля пробоя ($E_{пр} \sim 3$ МВ/см), высокой теплопроводностью (приблизительно 3,8 Вт/(см·К)) и большими скоростями насыщения электронов (приблизительно $2,5 \cdot 10^7$ см/с). Кроме того, приборы на основе SiC способны работать при повышенных температурах (до 850°C). В последние годы был достигнут значительный прогресс в разработке силовых приборов на основе SiC СВЧ диапазона [1].

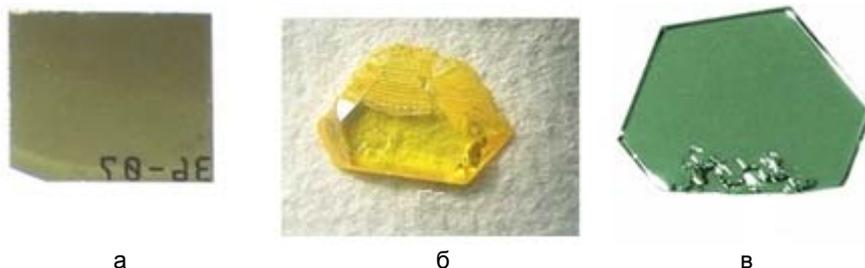


Рис. 1. Кристаллы (3×5 см) SiC различных политипов: 4H-SiC (а); 3C-SiC (б); 6H-SiC (в)

Достигнутый за последние 20 лет прогресс в развитии технологии SiC, позволил изготовить на его основе практически все типы полупроводниковых приборов. Кроме налаженного промышленного изготовления SiC подложек, в последние годы начат выпуск диодов Шоттки с напряжением пробоя до 600 В и прямыми токами до 20 А. Ожидается, что следующим серийно выпускаемым прибором будет высокочастотный полевой транзистор MESFET. Помимо своих уникальных электрофизических свойств, SiC обладает возможностью кристаллизоваться в различных модификациях (политипах). Политипы SiC, имея одинаковую химическую природу, могут значительно отличаться по своим электрофизическим па-

раметрам и внешнему виду (рис. 1). В последние годы в мире усилился интерес к получению и исследованию гетерополитипных структур на основе SiC.

Проблема – деградация со временем кристаллической решетки

Серьезной проблемой, мешающей широкой коммерциализации силовых биполярных приборов на основе SiC, является деградация *p-n*-структур при прохождении большой плотности прямого тока. Еще в 1981 г. была обнаружена деградация спектра излучения синих SiC-светодиодов (светоизлучающих диодов) с течением времени [2]. В спектре излучения появлялся максимум излучения в зеленой области спектра, который также был пространственно локализован на рабочей плоскости диода. Авторы объясняли свои результаты образованием включений кубического политипа 3C-SiC в SiC 6H политипа (см. пояснения к рис. 2, 3) в *p-n*-структурах под действием прямого тока. Позже, после создания силовых выпрямительных диодов на основе SiC, было обнаружено, что их характеристики также ухудшались с увеличением времени работы. Это выражалось в увеличении токов утечек и снижении пробивного напряжения при обратном включении и увеличении сопротивления диода в прямом направлении [3].

Исследованию этого явления было посвящено большое число публикаций, и было установлено, что причиной деградации являются так называемые «stacking faults» (SF, дефекты укладки атомов), т.е. образование прослоек кубического SiC внутри гексагонального SiC политипов 4H или 6H при протекании через него прямого тока [4]. Оказалось, что энергия, выделяемая при безызлучательной рекомбинации электрон-дырочной пары в SiC, достаточна для преодоления барьера, отвечающего смещению атома в другое положение. Таким образом, происходила перестройка решетки гексагонального политипа – смещение атома из гексагональных положений кристаллической решетки в кубические и образование прослойки кубического политипа. Начальной точкой роста SF служили дислокации, находящиеся в объеме эпитаксиального слоя или на границе раздела эпитаксиального слоя и подложки. Фактически SF является квантовой ямой более узкозонного 3C-SiC внутри гексагонального SiC, вызывая интенсивную рекомбинацию, а следовательно, уменьшение времени жизни и увеличение последовательного сопротивления базовой области прибора. Под действием прямого тока линейные размеры SF быстро увеличивались параллельно кристаллической оси *C* кристалла. При достижении SF металлургической границы *p-n*-перехода происходила полная деградация прибора.

Деградация, связанная с образованием SF, в настоящее время является одной из основных проблем при разработке биполярных приборов на основе SiC. Цель настоящей работы – показать пути развития силовой электроники на основе SiC, исследовать возможность создания приборных гетерополитипных *p-n*-структур на основе 3C-SiC.

Политипность SiC

Благодаря большой ширине запрещенной зоны, высокой теплопроводности, значительной термической, химической и радиационной стойкости SiC рассматривался в первую очередь как перспективный материал для силовой электроники. В то же время SiC обладает возможностью кристаллизоваться в различных модификациях (политипах), имеющих одинаковый химический состав, но различные электрические параметры. Это делает SiC перспективным материалом и с точки зрения создания различных типов гетероструктур.

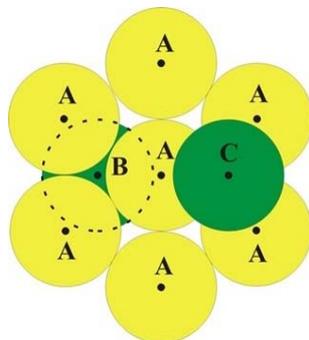


Рис. 2. Расположение центров атома в различных слоях кристаллической решетки

Существование различных кристаллических модификаций SiC было обнаружено в 1912 г. [5]. Позже это явление было названо политипизмом, т.е. полиморфизмом в одном направлении [6, 7]. SiC относится к наиболее ярким представителям политипных соединений. Сам термин «политипизм» был специально введен для него, вследствие того, что различные кристаллические формы SiC структурно очень близки друг к другу. В настоящее время известно свыше 200 кристаллических модификаций SiC [8].

На рис. 2 изображены положения центров атомов при плотной шаровой упаковке. Если в первом слое центры всех шаров находятся в точках А, то для второго слоя уже возможно положение центров в точках В или С. То, какое из возможных положений займут атомы во втором и последующих слоях, определяет структуру политипа.

Для характеристики политипа также часто используют обозначения Рамследа [9], состоящие из натурального числа, равного числу слоев в периоде в направлении, перпендикулярном базовой плоскости (рис. 3), и буквенного символа, характеризующего сингонию решетки Браве: С-кубическая, Н-гексагональная, R-ромбоэдрическая, например, 3С, 4Н, 6Н.

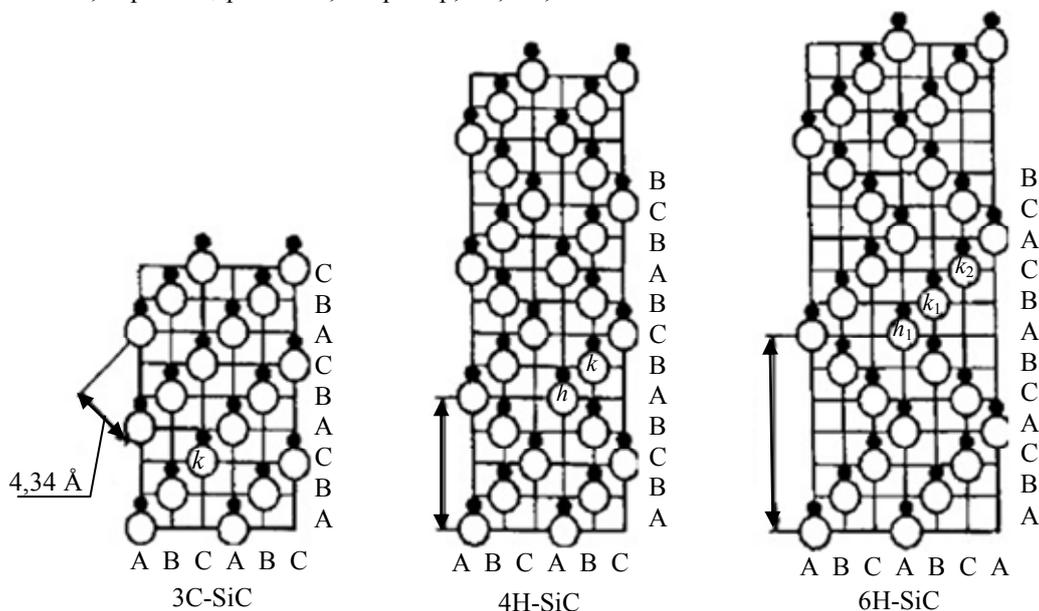


Рис. 3. Периодичность кристаллической решетки SiC различных политипов

Перспективы применения гетерополитипных структур на основе 3С-SiC в силовой электронике

Гетеропереходами в полупроводниках называются контакты двух различных по химическому составу полупроводников, а также двух различных кристаллических политипов одного полупроводника. Последние называются гетерополитипными. С точки зрения технологии производства силовых приборов гетерополитипным структурам свойственны следующие преимущества:

- отсутствие взаимной диффузии компонент гетеропар;
- незначительное рассогласование постоянных решетки;
- одинаковые химические свойства;
- возможность создания гетероперехода в уже выращенной структуре.

Среди более чем двухсот политипов SiC одним из наиболее интересных является кубический политип 3С-SiC. Он обладает максимальной среди политипов SiC подвижностью носителей заряда $1200 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [10], величина которой не зависит от кристаллографического направления. Это существенно упрощает технологию изготовления силовых приборов, так как не требует точного позиционирования пластин с приборными эпитруктурами. При этом величина запрещенной зоны существенно зависит от политипа и изменяется от 2,39 эВ для 3С-SiC и до 3,3 эВ для 2Н-SiC. Таким образом, разница в величинах запрещенных зон ($\Delta E_{g[\text{H-C}]}$) для кубического (3С) и чисто гексагонального (2Н) политипов SiC составляет около 0,9 эВ. Остальные параметры 3С-SiC (критическое поле, максимальные рабочие температуры, скорость насыщения электронов, теплопроводность) незначительно отличаются от параметров гексагональных политипов (таблица).

Наиболее перспективным представляется создание гетероструктур между кубическим и одним из гексагональных $n\text{H-SiC}$ политипов SiC. Чтобы представить, как происходит встраивание кубической решетки в гексагональную, нужно посмотреть сверху на кубик, стоящий на одной из своих вершин. Проекция такого кубика на горизонтальную плоскость будет иметь форму шестиугольника (рис. 4). При этом растущая пленка 3С-SiC будет иметь другую кристаллическую ориентацию, чем использовавшаяся для роста подложка $n\text{H-SiC}$. Если исходная гексагональная подложка имела ориентацию (0001), т.е. срез выполняется по верхней плоскости гексагона, то выращенный эпитаксиальный слой будет иметь ориентацию (111), что соответствует плоскости, проходящей через противоположные вершины куба (1–2–3 на рис. 4).

Параметр	2H-SiC	4H-SiC	6H-SiC	3C-SiC
Последовательность наложения слоев плотнейшей упаковки	AB	ABCВ	ABCACB	ABC
Индексы Ягоджинского	h	hc	hcc	c
Процент «гексагональности» γ , %	100	50	33	0
Постоянная решетки, нм	$a = 0,3076$ $c = 0,5048$	$a = 0,3073$ $c = 1,0053$	$a = 0,308$ $c = 1,5117$	0,434
Ширина запрещенной зоны, эВ	3,33	3,26	3,0	2,39
Теплопроводность при $T=300$ К, Вт/(см·К)		3,7	4,9	3,6
Критическая напряженность поля пробоя E_{cr} , МВ/см		2–3	2–3	более 1,5
Подвижность электронов μ_n при $T=300$ К, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$		не менее 850	не менее 450	не менее 1000
Скорость насыщения $V_s \times 10^7$, см/с		2	2	2,7
Подвижность дырок, μ_p при $T=300$ К, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$		не менее 120	не менее 100	не менее 40

Таблица. Избранные свойства SiC различных политипов

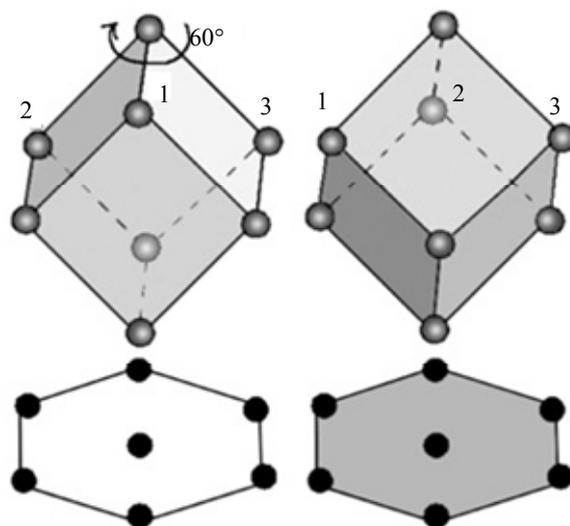


Рис. 4. Схема встраивания кубической решетки 3C-SiC в гексагональную решетку

Эти кристаллографические особенности выращивания пленок 3C-SiC на основе подложек *n*H-SiC приводит к так называемому псевдоморфному росту [11, 12]. Это означает, что в плоскости роста постоянные решеток кубического и гексагональных политипов практически совпадают (рассогласование решеток менее 0,1%). При этом в направлении, перпендикулярном плоскости роста, постоянные решеток кубического и гексагонального политипов будут отличаться. Это показывает теоретическую возможность получения близких к идеальным гетероструктур между политипами SiC. Таким образом, политип 3C-SiC представляется наиболее интересным.

Как указывалось выше, главной проблемой силовых биполярных приборов на основе SiC является деградация со временем *p-n*-структур при прохождении прямого тока большой плотности из-за появления включений прослоек кубического SiC внутри гексагонального SiC политипов 4H или 6H. Однако нетрудно предположить, что этот механизм деградации будет отсутствовать в приборах на основе 3C-SiC. Кубический карбид кремния является наиболее узкозонным из политипов SiC, и, в любом случае, структурные дефекты не могут образовывать в нем квантовых ям. Однако до сих пор этот предположение не имеет надежного экспериментального подтверждения.

Метод выращивания пленок и объемных кристаллов 3C-SiC

Метод Лэли. Методом Лэли и модифицированным методом Лэли, используемыми для получения объемных кристаллов гексагональных политипов SiC, не удается вырастить 3C-SiC. В 70-х годах про-

шлого века была разработана технология получения монокристаллов 3C-SiC методом термического разложения трихлорсилана в водороде на нагретой графитовой подложке. Однако этим методом не удалось получать кристаллы с размерами больше нескольких миллиметров. Позже была предложена технология газофазовой эпитаксии пленок 3C-SiC на поверхности подложек из кремния. С помощью данного метода получают слои 3C-SiC большой площади, но из-за значительного рассогласования кристаллических решеток (около 20%) и низких температур роста, ограниченных температурой плавления кремния, структурное совершенство получаемых пленок остается невысоким. Это не позволяет применять получаемые слои 3C-SiC для промышленного производства полупроводниковых приборов.

Сублимационная эпитаксия

Альтернативной технологией выращивания эпитаксиальных слоев 3C-SiC является сублимационная эпитаксия в вакууме (SEV) 3C-SiC на основе подложек гексагональных политипов 4H-SiC, 6H-SiC. Ранее была показана возможность получения толстых эпитаксиальных слоев 3C-SiC с хорошим структурным совершенством на основе подложек различных гексагональных политипов SiC [13] площадью около 0,5–0,8 см². Метод SEV фактически является упрощенным высокотемпературным вариантом молекулярно-лучевой эпитаксии. Преимущества данного метода:

- эпитаксия проводится при температурах 2100–2300 К, что является более «естественными» условиями для роста кристаллов SiC (самозарождение кристаллов SiC на стенках графитовой печи наблюдается при 2500–2800 К) и приводит к резкому снижению вероятности образования структурных дефектов;
- метод SEV позволяет проводить перед ростом сублимационное травление «in situ» для получения атомарно гладкой поверхности и в результате получать совершенную границу раздела между эпитаксиальными слоями;
- рост происходит в высоком вакууме, что уменьшает неконтролируемое легирование и его влияние на процесс гетерополитипной эпитаксии.

Общие принципы трансформации политипа при сублимационной эпитаксии изложены в работах [14–16].

Методом SEV были получены гомоэпитаксиальные *p-n*-3C-SiC-структуры на основе подложек 6H-SiC [17]. Недостатком сублимационной эпитаксии вообще и SEV, в частности, является то, что источник роста не возобновляется в процессе роста. Это приводит к изменению с течением времени соотношения Si/C в зоне роста и, как следствие, плохой контролируемости процесса эпитаксии. Это может привести к появлению слоев SiC, имеющих мелкодвойниковую структуру, или образованию слабелегированных областей *p*-3C-SiC внутри слоя *n*-3C-SiC [18, 19].

Направления развития технологии роста монокристаллов 3C-SiC

Авторами показана возможность получения вполне качественных эпитаксиальных слоев 3C-SiC на основе подложек 6H-SiC политипно однородных, толстых (более 100 мкм), хорошего структурного совершенства с диаметром не менее 25 мм. С учетом достигнутых скоростей роста приблизительно 200 мкм/ч толщина этих слоев за несколько процессов может быть увеличена до размеров, характерных для объемных слитков SiC. Более перспективным представляется использование данных структур как затравок при выращивании слитков объемного 3C-SiC модифицированным методом Лэли, где скорости роста еще в несколько раз выше. В дальнейшем подобный слиток может быть разделен на отдельные монокристаллические подложки по стандартной технологии, используемой для обработки слитков гексагонального карбида кремния.

Таким образом, имеются предпосылки создания технологии для получения объемных кристаллов 3C-SiC для коммерческого использования, не поддающихся деградации, связанной с образованием SF. Следовательно, будет устранена проблема, мешающая широкому промышленному выпуску силовых приборов на основе карбида кремния.

Заключение

На основе рассмотрения существующих технологий создания гетероструктур и выращивания монокристаллов карбида кремния политипа 3C предложен способ создания затравок и выращивания толстых эпитаксиальных слоев 3C-SiC на подложках 6H-SiC. Планируется разработать технологию изготовления 3C-SiC подложек, которые могут быть использованы для производства силовых приборов на основе карбида кремния. Следует ожидать, что гетерополитипные структуры на основе политипа 3C-SiC будут обладать большим структурным совершенством, чем гетеропереходы между полупроводниками с различной химической природой. Таким образом, можно предполагать, что создание приборов на основе 3C-SiC гетерополитипных структур станет одним из наиболее актуальных направлений полупроводниковой электроники ближайшего будущего.

Литература

1. Cooper J.A., Melloch M.R., Woodall J.M., Spitz J., Schoen K.J., Henning J.P. Recent advances in SiC power devices // *Materials Science Forum*. 1998. V. 264-268. Part 2. P. 895–900.
2. Ziegler G., Theis D. New degradation phenomena in blue light emitting silicon carbide diodes // *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1981. V. ED-28. N 4. P. 425–427.
3. Bergman J.P., Lendenmann H., Nilsson P.A., Lindefelt U., Skytt P. Crystal defects as source of anomalous forward voltage increase of 4H-SiC diodes // *Materials Science Forum*. 2001. V. 353–356. P. 299–302.
4. Miao M.S., Limpijumngong S., Lambrecht W.R.L. Stacking fault band structure in 4H-SiC and its impact on electronic devices // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 79. N 26. P. 4360–4362.
5. Baumhauer H. Über die krystalles carborundums // *Z. Kristallogr.* 1912. V. 50. P. 33–38.
6. Baumhauer H. Über die modificationendes carborundums und die erscheinung der polytypie // *Z. Kristallogr.* 1915. V. 55. P. 249–254.
7. Schner C.J., Polytypism in one dimension // *Acta Crystallogr.* 1955. V. 8. N 5. P. 279–284.
8. Verma A.R., Krishna P. *Polymorphism and Polytypism in Crystals*. NY: Wiley, 1966. 274 p.
9. Ramsdell L.S. Studies on silicon carbide // *Am. Mineral.* 1947. V. 32. P. 64–71.
10. Levinshtein M.E., Rumyantsev S.L., Shur M.S. *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe*. John Wiley and Sons, Inc., 2001. 194 p.
11. Fissel A., Schroter B., Kaiser U., Richter W. Advances in the molecular-beam epitaxial growth of artificially layered heteropolytypic structures of SiC // *Applied Physics Letters*. 2000. V. 77. N 15. P. 2418–2420.
12. Takagi H., Nishiguchi T., Ohta S., Furusho T., Ohshima S., Nishino S. Crystal growth of 6H-SiC (01-14) on 3C-SiC (001) substrate by sublimation epitaxy // *Materials Science Forum*. 2004. V. 457–460. N 1. P. 289–292.
13. Lebedev A.A., Zelenin V.V., Abramov P.L., Bogdanova E.V., Lebedev S.P., Nel'son D.K., Razbirin B.S., Shcheglov M.P., Tregubova A.S., Suvajarvi M., Yakimova R. A study of thick 3C-SiC epitaxial layers grown on 6H-SiC substrates by sublimation epitaxy in vacuum // *Semiconductors*. 2007. V. 41. P. 263–265.
14. Vodakov Yu.A., Lomakina G.A., Mokhov E.N. Non-stoichiometry and polytypism of silicon carbide // *Sov. Phys. Solid State*. 1982. V. 24. P.780.
15. Vakhner Yu., Tairov Yu.M. About SiC (Sc) polytypism, grown from melt // *Sov. Phys. Solid State*. 1970. V. 12. P. 1213.
16. Vodakov Yu.A., Mokhov E.N., Roenkov A.D., Anikin M.M. Impurity effects on silicon carbide polytypism // *Sov. Tech. Phys. Lett.* 1979. V. 5. P.147.
17. Lebedev A.A., Strel'chuk A.M., Davydov D.V., Savkina N.S., Tregubova A.S., Kuznetsov A.N., Solov'ev V.A., Poletaev N.K. 3C-SiC p-n structures grown by sublimation on 6H-SiC substrates // *Semiconductors*. 2003. V. 37. N 4. P. 482–484.
18. Savkina N., Tregubova A., Scheglov M., Soloviev V., Volkova A., Lebedev A. Characterization of 3C-SiC epilayers grown on 6H-SiC substrates by vacuum sublimation // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2002. V. 91-92. P. 317-320.
19. Savkina N.S., Strel'chuk A.M., Sorokin L.M., Mosina G.N., Tregubova A.S., Solov'ev V.V., Lebedev A.A. Characterization of 3C-SiC/6H-SiC heterostructures grown by vacuum sublimation // *Materials Science Forum*. 2003. V. 433–436. P. 293-296.

- Булат Павел Викторович** – кандидат физ.-мат. наук, кандидат экономических наук, зав. международной лабораторией, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, pavelbulat@mail.ru
- Лебедев Александр Александрович** – доктор технических наук, инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, shura.lebe@mail.ioffe.ru
- Макаров Юрий Николаевич** – кандидат физ.-мат. наук, Президент группы компаний «Нитридные кристаллы», Нью-Йорк, США, Yuri.makarov@semicrys.fi.ru
- Pavel V. Bulat** – PhD, Head of International Laboratory, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, pavelbulat@mail.ru
- Alexander A. Lebedev** – engineer, D.Sc., ITMO University, Saint Petersburg, Russia, shura.lebe@mail.ioffe.ru
- Yuri N. Makarov** – PhD, President, «Nitride Crystals Group», New York, USA, Yuri.makarov@semicrys.fi.ru

Принято к печати 01.04.2014

Accepted 01.04.2014