Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

Кафедра физики полупроводников и наноэлектроники

# Реферат

**Дисциплина: Материалы и компоненты электронной техники**

**Тема: Явление политипизма и методы получения различных политипов в SiC**

**Выполнил студент гр. 3096/1 А.Н.Гордиенко**

**Руководитель, доцент Т.А.Гаврикова**

**"\_\_\_"\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2003 г.**

Санкт-Петербург

2003

## Основные моменты и явление политипизма

Перед тем как сформулировать что такое политипизм, необходимо кратко напомнить некоторые теоретические основы, предшествующие этому явлению. Как известно, в некоторых случаях атомы можно с некоторой степенью приближения представлять как несжимаемые сферы фиксированного радиуса. Разумеется, у каждого атома свой радиус. Этот радиус складывается из нескольких составляющих: количество протонов и нейтронов в ядре, количество электронных оболочек, занятых электронами, и возможно ещё какие-то другие составляющие. Рассматриваемые в таком представлении атомы будут укладываться в кристалле как можно плотнее, соприкасаясь поверхностями своих сфер. Таким образом образуются плотнейшие упаковки (ПУ). В зависимости от своей химико-физической природы, атомы могут образовывать различные структуры. При образовании кристалла атом может присоединить к себе несколько других, не обязательно себе подобных. Максимальное количество соседей вокруг одного атома называется координационным числом. По этому числу можно определить какая структура образованна в кристалле.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| к.ч. | 3 | 4 | 6 | 8 |
| структура | равносторонний треугольник | тетраэдр | октаэдр | куб |

Рассматривая ПУ послойно, обнаруживается, что соседние слои могут отличаться друг от друга, а также наблюдается периодичность групп слоёв. В зависимости от количества слоёв в одном периоде, ПУ делят на двух-, трёх-, четырёх- (и т.д.) слойные. Трёхслойные ПУ имеют кубическую структуру (например ГЦК решётка), а все остальные – гексагональную. Кубическая структура называется сфалеритом (S), а гексагональная – вюрцитом (W). Некоторые соединения могут образовывать различные структуры. Например, ZnS имеет две модификации – вюрцит и сфалерит. На основании вышеизложенного уже можно сформулировать определение того, что такое политипизм.

**Политипизм** – это способность образовывать различные ПУ.

Политипизм приводит к тому, что у кристаллов одного и того же химического состава наблюдаются вполне ощутимые различия различных физических параметров: количество основных и неосновных носителей заряда, ширина запрещённой зоны и т.д.

## Политипизм в SiC

SiC является одним из представителей соединений, обладающих политипизмом. У этого соединения существует более 40 вариантов ПУ, известных на сегодняшний день. Для каждой ПУ существует своё обозначение: 2H, 3C, 4H, 6H, … Наиболее распространённым политипом является 6H. В зависимости от политипа ширина запрещённой изменяется 2.8÷3.5%.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Материал | Химический символ | Ширина запрещённой зоны, эВ | Подвижность электронов, см2/(В•с) |
| Кубический SiC | β-SiC | 2.3 | >1000 |
| Гексагональный SiC | α-SiC | 2.9 | ∝500 |

Основные свойства SiC

1 Широкая запрещенная зона

2 Высокие подвижности носителей тока

3 Химическая устойчивость  
4 Высокая теплопроводность

Применение SiC

Указанные свойства обеспечивают возможность большого увеличения температуры p *-* n-перехода без ухудшения характеристик, благодаря чему карбид кремния может применяться:

1 В условиях высоких температур

2 При обычных температурах в приборах, отдающих большую мощность

3 В приборах с большой плотностью тока

Карбид кремния может использоваться в следующих приборах:

в люминесцентных диодах — в красной, зеленой и голубой областях спектра

в высокотемпературных диодах

в приборах, в которых используются основные носители тока

в туннельных диодах

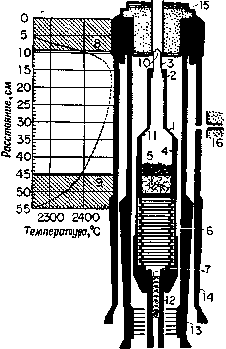
в приборах с холодными катодами

в приборах, используемых в особых (трудных) условиях

Выращивание кристаллов SiC из пара методом Бриджмена-Стокбаргера

Карбид кремния выращивался в аппарате, показанном на рис. 1. Сублимационная камера представляет собой графитовую бутылку 1, плотно закрытую втулкой *2,* которая оканчивается коническим тиглем 3; внутри этой бутылки помещается цилиндрический графитовый стакан *4,* содержащий исходную загрузку карбида кремния 5. Стакан покоится на стопке радиационных экранов *6* толщиной 3 *мм,* отстоящих друг от друга на 6 *мм.* Общая высота бутылки 56 *см,* внутренний диаметр 10, 8 *см,* толщина стенок 6 *мм;* в нижней части имеется отверстие 7 для впуска аргона. Внутренний диаметр цилиндрической части тигля *3* равен 1, 8 *см,* толщина его стенок 2, 5 *мм,* угол между образующими конуса 82°. Все детали выточены из плотного графита наивысшей возможной (для блоков таких размеров) чистоты.

Сублимационная камера устанавливается в графитовой печи сопротивления на графитовом штоке длиной 60 *см* и диаметром 5 *см.* Шток в свою очередь с помощью конического шлифа (конусность 6°) укрепляется в медном водоохлаждаемом патроне высотой 28 *см* и диаметром 10 *см.* Патрон может передвигаться вверх и вниз с помощью винтового механизма.



Нагреватель печи состоит из двух коаксиальных тонкостенных графитовых цилиндров *13* и *14,* в верхней части соединенных вместе. Участок нагревателя, отвечающий зоне высокой температуры (рабочая часть), имеет диаметр 14, 5 *см*  и длину 40 *см* (внутренний цилиндр). Толщина стенок Рис. 1. Сублимационная нагревателя в этой области равна 1, 5 *см.* Наружный камера и нагреватель цилиндр нагревательного элемента окружен слоем теплоизоляции толщиной 15 *см;* в качестве теплоизолирующего материала используется сажа. Сажей заполнена и заглушка *15,* которая служит для регулировки градиента температуры в тигле.

Справа от средней части рабочей зоны показан «горячий» конец смотрового канала *16* (диаметр 6 *мм,* длина 45 *см)* для контроля температуры нагревателя. Печь нагревается до 2400° С за 16 *час,* снижение тока до нуля после окончания опыта производится в течение 6 *час.*

Длина сублимационной бутылки, ее положение в печи и ток, проходящий через нагреватель печи, подбираются таким образом, чтобы плоскости, соответствующие изотермам 2390° С, располагались на уровнях *8* и *9.* В зоне между изотермами *8 и 9* (незаштрихованная часть температурного графика в левой части фигуры) температура выше 2390° С. В зонах выше изотермы *8* и ниже уровня *9* (заштрихованы) температура ниже 2390° С. Давление (абсолютное) внутри сублимационной бутылки поддерживается равным 12 *мм рт. ст. с* помощью аргона.

По мере повышения температуры печи аргон внутри стакана-питателя постепенно замещается «бинарным паром», содержащим Si и С в различных соотношениях в зависимости от температуры [2, 4], пока вытеснение аргона не станет полным. Единственными фазами, существующими в зоне между изотермами *8* и *9,* являются бинарный пар и графит. Выше изотермы *8* и ниже изотермы *9* устойчивой фазой является, кроме того, твердый карбид кремния.

Если сублимационную камеру передвинуть вверх на 1 *мм,* а положение изотерм *8* и *9* оставить неизменным, в стакане-питателе исчезнет слой карбида кремния толщиной 1 *мм* (появится графитовый остаток толщиной 1 *мм), а* в коническом тигле на линии роста *10* выше изотермы *8* осядет слой карбида кремния толщиной 1 *мм.*

Если перемещение производить с очень небольшой постоянной скоростью и если на уровне изотермы *8* имеется достаточно большой температурный градиент, можно надеяться, что осадок карбида кремния будет монокристаллическим.

Чтобы определить положение изотерм *8 и 9,* одна сторона конического тигля *3* была сфрезерована, а внутрь стакана-питателя на том уровне, где в стенке имеется небольшой уступ, был помещен графитовый диск диаметром 9 *см* и толщиной 2 *мм.* Эго позволяет проводить одновременные измерения температуры (через окошечко в верхней части печи) на конце конического тигля и на диске внутри стакана-питателя. Отношение внутреннего диаметра стакана-питателя к внутреннему диаметру тигля *3* должно быть достаточно большим по следующим причинам: а) карбид кремния в тигле *3* представляет собой плотный кристаллический осадок, а в питателе — рыхлые куски; б) большая часть карбида кремния, испаряющегося в зоне изотермы *9* в питателе, будет осаждаться обратно ниже уровня *9,* что будет приводить лишь к уплотнению загрузки 5, а не к росту осадка *10;* в) часть паров теряется через зазор *11* между стаканом-питателем и сублимационной бутылкой, уходит в область радиационных экранов.

Радиационные экраны, помимо своего прямого назначения, имеют еще одну важную функцию. Они служат в качестве затворов, предотвращающих разбавление бинарного пара в верхней части сублимационной бутылки аргоном, который подводится с очень небольшой скоростью через отверстие *7* для поддержания в сублимационной камере постоянного давления, равного 12 *мм рт. ст.* Разбавление бинарного пара азотом понижало бы температуру осаждения карбида кремния.

Внутри канала, через который подводится аргон, помещается патрон *12* с титановым геттером для очистки поступающего в камеру аргона. Снаружи сублимационной камеры поддерживается давление 11, 7 *мм рт ст.,* т. е. на 0, 3 *мм рт. ст.* ниже, чем внутри. Это препятствует попаданию примесей из окружающего сублимационную камеру печного пространства. Расход аргона для поддержания этой разности давлений равен 44, 4 *мл/час* (при стандартных температуре и давлении). Скорость потока измеряется в холодной печи до и после опыта и оказалась одинаковой.

Исходная загрузка карбида кремния 5 в стакане-питателе приготовляется in situ: перед каждым опытом в стакан помещается эквимолярная смесь кремния и графита; при нагревании печи кремний расплавляется, смачивает графит и при последующей выдержке реагирует с ним, образуя карбид кремния.

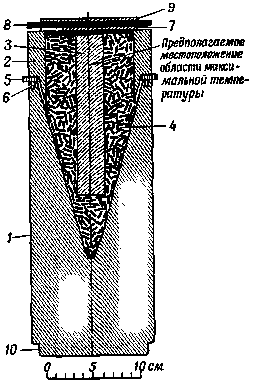
Образовывающиеся були прочно сидят в конической полости; на поверхности роста имеется небольшой налет графита. Графит удаляется отжигом в кислороде при 500° С в течение 3, 5 суток и в течение одной ночи при 550° С.

Конические були имеют диаметр около 3 *см* в основании и высоту около 1,3 *см.* Они состоят из нескольких больших зерен бледно-зеленого цвета. В них не заметно пустот; не обнаружено и ветвления гексагональных пластинок ни на самой поверхности роста, ни в ее окрестности. Поверхность роста имеет вид затвердевшего расплава; она равномерно искривлена (радиус кривизны — около 2, 2 *см*).

В результате частичной утечки пара через стенки сублимационной бутылки и разбавления его аргоном на более холодных частях печи образуются небольшие осадки бледно-желтых чешуек. Пар, который утекает через зазор в соединении *11* в область радиационных экранов, образует массу бледно-зеленых кристаллов на верхних поверхностях экранов. Здесь можно видеть множество хорошо развитых зеркально гладких плоских поверхностей.

# Приготовление загрузки

В толстостенный графитовый тигель (рис. 2), состоящий из собственно тигля 1 и съемной воронки 2, помещается кремниевый стержень *3* длиной 18 *см,* диаметром 28 *мм,* весом 248, 5 *г.* Вокруг стержня насыпаются кусочки графита *4* в виде стерженьковдлиной около 8 *мм* и диаметром *3 мм,* общим весом 861 г. Это соответствует насыпной плотности 0, 858 г/см3. Между частями 1 *и 2* помещается прокладка *5* из графитовой ткани для того, чтобы обеспечить сохранность шести отверстий для болтов *6* (глубиной 12, 5 *мм,* с резьбой ~М5), необходимых для вынимания тигля из печи после опыта. Тигель покрывается графитовым диском 7, в котором для выравнивания давления прорезаны три Рис. 2. Схема камеры для радиальные щели длиной 2,5 *см* и шириной 5 *мм.* Эта крышка приготовления загрузки в свою очередь покрывается диском из графитовой ткани *8,* для сублимации который придавливался другой графитовой крышкой *9.* После сборки сублимационная камера устанавливается выступом *10* на край стакана, являющегося подставкой для сублимационной камеры (см. рис. 1). Патрон *12* на рис. 1 с титановым геттером удаляется и отверстие 7 закрывается тремя прокладками из графитовой ткани с проложенными между ними графитовыми дисками толщиной 3 *мм.* Тигель устанавливается в печи таким образом, чтобы область максимальной температуры (близкой к температуре плавления Si) на вертикальной оси камеры была расположена приблизительно в точке, указанной стрелкой на рис. 2. Температурный максимум используемой печи имеет плоскую форму, а толстостенный тигель еще более уплощает температурное поле, поэтому указанное положение области максимальной температуры является не точным, а лишь наиболее вероятным. Скорость нагрева в момент прохождения точки плавления кремния 30 *град/час.* Затем повышение температуры продолжается со скоростью около 60 *град/час,* пока не достигается температура 1530° С в центре диска *9*. Перед началом процесса система заполняется аргоном до давления 18 *мм рт. ст.* Когда температура начинает повышаться, для поддержания постоянного давления аргон необходимо частично отсасывать.



Центральная часть загрузки состоит из спекшихся между собой исходных графитовых стерженьков, которые образовывают агрегаты приблизительно по 6 штук в каждом. Они очень легко отделяются друг от друга. На высоте около 7, 5 *см* от нижней точки полости тигля образовается слой из спекшихся вместе кусков толщиной около 1 *см*. Ниже этого слоя находятся только непрореагировавшие куски графита.

Куски графита, прореагировавшие с жидким кремнием, темные, блестящие. Под микроскопом можно видеть, что они представляют собой желто-зеленую кристаллическую массу. Их диаметр увеличевается приблизительно до 5 *мм,* частично вследствие образования в них нескольких продольных трещин. Отсюда и то «давление», которое возникает внутри загрузки. Из-за их разбухшего вида эти куски называют «губками».

Рентгеновский анализ с использованием в качестве эталона образца, содержащего 9 весовых частей кубического SiC и 1 весовую часть графита, дает содержание непрореагировавшего графита в «губках» 4, 38%.

Эпитаксиальный рост кубического SiC

Монокристаллические осадки значительной толщины (до 1 *мм)* получаются при относительно высоких температурах и низких концентрациях паров исходных компонентов. При низких температурах или высоких концентрациях паров получается аморфный или криптокристаллический SiC; ниже 1900°С неизменно образуется кубическая модификация карбида кремния, если только в качестве подложки не используется гексагональный SiC. Но даже и на гексагональном SiC главным фактором, препятствующим эпитаксиальному росту, является образование кубического SiC и дефектов упаковки. Чтобы свести к минимуму эти эффекты, пытались проводить эксперименты при наибольшей возможной температуре. Однако при высоких температурах SiC интенсивно травится водородом. При осаждении на монокристаллическом кремнии осадок SiC уже при очень небольшой толщине становится поликристаллическим, возможно из-за низкой температуры осаждения (1100° С). Применению более высоких температур в этом случае препятствуют высокие скорости диффузии примесей в кремнии и низкая температура плавления кремния. Что касается сапфира, то при температурах выше 1550° С он заметно восстанавливается водородом, а при более низких температурах трудно получить пленки высокого качества.

Более или менее хорошие результаты, по-видимому, должны получаться только при эпитаксиальной осаждении кубического SiC на подложках из кубического же SiC (β-SiC) в температурном интервале 1200—1800° С. В качестве подложек для эпитаксиального осаждения β-SiC из газовой фазы используются монокристаллические

пластиночки с гранями {111},выращиваемые из расплава кремния, насыщенного углеродом. Главными структурными дефектами в этих кристаллах являются дефекты упаковки и двойники по {111}.

# Аппаратура и методика

Для осаждения использовалась проточная система. Газы-реагенты и легирующие добавки вводятся в поток газа-носителя (водород) и пропускаются над поверхностью подложек из SiC. Скорость потока водорода достаточно большая, чтобы предотвратить попадание газообразных примесей через выходное отверстие.

Подложки из SiC подвергаются травлению в плавиковой кислоте, ополаскиваются водой, высушиваются и помещаются на графитовую подставку, которая нагревается токами высокой частоты. Перед заполнением водородом водоохлаждаемый кварцевый реакционный сосуд откачивается с помощью диффузионного насоса до 10-6 *мм рт. ст.;* для предотвращения попадания в реактор газообразных примесей, особенно азота, используются ловушки, охлаждаемые жидким азотом. Осаждение проводилось при общем давлении 1 атм и низких парциальных давлениях газов-реагентов. В качестве источника углерода и кремния применялись метилтрихлорсилан CH3SiCl3 и смеси SiH4 + C3H8; и в том, и в другом случае получаются осадки n-типа. Легирование акцепторными примесями производится с помощью В2Н6 и А1С13. Широкое применение фторопласта, стекла и кварца взамен металлических компонентов исключает возможность загрязнения осадка за счет побочных химических реакций.

Температура испарителя с СНз81С1з поддерживается постоянной с точностью до ±0, 1° С с помощью газового термометра и реле, отключающего и включающего подогрев охлаждающей ванны. Температуру подложек определяют измерением температуры подставки (вблизи подложки) с помощью оптического пирометра с исчезающей нитью. При определении температуры учитываются поправки на поглощение в окошке и зеркалах, используемых для изменения направления хода лучей. Для изготовления электрических контактов к подложке необходимо часть осажденного слоя удалять. Это производится или сошлифовыванием на алмазном порошке, или травлением при высокой температуре в смеси хлор + кислород с применением окисных масок, получаемых термическим окислением Для окисления и травления в хлоро-кислородных смесях используются две футерованные кварцем горизонтальные трубчатые печи с пропорциональными регуляторами температуры.

**Структура и морфология слоев β-SiC, осажденных из газовой фазы**

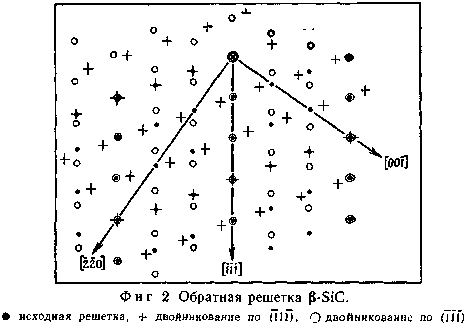
При температурах выше 1400° С и низких скоростях осаждения осадки β-SiC, как правило, эпитаксиальные; ниже 1400° С в осадках встречаются беспорядочно ориентированные частицы β-SiC. Эти результаты получаются при использовании как CH3SiCl3, так и смесей SiH4 + C3H8. Однако эпитаксиальные осадки, получаемые в различных условиях, сильно различаются по совершенству. На гранях (111) («кремниевых») получены гладкие эпитаксиальные осадки толщиной больше 30 *мкм.* Характерной особенностью морфологии эпитаксиальных осадков на этих гранях является наличие низких треугольных ступенчатых образований. Главными несовершенствами являются шестиконечные звездообразные холмики; они образуются только на гранях (111) («углеродных»). Эти холмики, по-видимому, обусловлены двойникованием. В случае пленок, осажденных на гранях (111), как правило, при низких температурах получается неровная или матовая поверхность, на которой холмики настолько многочисленны и малы, что не поддаются разрешению в оптическом микроскопе; с увеличением температуры осаждения индивидуальные холмики, образующие матовую поверхность, увеличиваются в размере, а число их уменьшается. При использовании графитовых подставок индивидуальные холмики роста обычно можно наблюдать только на осадках, получаемых при температурах ~ 1600° С и выше. При использовании подставок из вольфрама, дисилицида вольфрама и карбида вольфрама шероховатость поверхности пленок SiC, осаждаемых при 1700° С, такая же, как в случае пленок, выращенных на графитовых подставках при 1400° С (тонкая матовая текстура, в которой невозможно различить отдельные холмики вследствие их маленького размера и большой поверхностной плотности).

В присутствии примесей или при низких температурах холмики зарождаются гораздо чаще, чем при отсутствии примесей или когда осаждение производится при более высоких температурах. Возникновению холмиков способствует введение в газовую фазу В2Н6 или паров А1С13 в количестве, достаточном для выращивания SiC n-типа. Увеличение количества холмиков и образование матовой поверхности происходит также, если перед осаждением в испаритель с CH3SiCl3 попадает небольшое количество воздуха.

Исследование структуры осажденных слоев SiC производится с помощью метода электронной дифракции на отражение. В этом методе используется электронный луч, направленный (параллельно главной габитусной поверхности {111} пластинки SiC) таким образом, что он едва касается исследуемого кристалла. Когда луч пересекает материал на поверхности, происходит дифракция электронов; следовательно, получаемая информация касается только внешней области осадка. Используются также и рентгеновское исследование, однако получаемая при этом дифракционная картина по большей части слишком сложна и несет в себе меньше информации, чем электронно-дифракционная картина.

Ребра пластинок β-SiC параллельны направлениям <110>. Вращение кубического кристалла вокруг оси, перпендикулярной наиболее развитой грани пластинки, т. е. вокруг направления <111>, приводит к совпадению направления электронного луча с некоторыми из осей, принадлежащих семействам <110>, <112> и <123>; если осадок ориентирован относительно подложки строго эпитаксиально, при каждом таком совпадении будет наблюдаться соответствующая дифракционная картина. Так как положение направлений <110> подложки может быть установлено визуально по положению столика электронного микроскопа, эпитаксиальный характер осадка может быть подтвержден появлением каждой из указанных дифракционных картин при правильной ортогональной ориентации электронного луча. Это было проделано для полученных пленок. Кроме того, наблюдаемые дифракционные пятна соответствуют узлам обратной решетки β-SiC.

На электронограммах <220> часто наблюдаются добавочные пятна, обусловленные двойникованием в осадке. Перемещение кристалла относительно луча в боковом направлении показывает, что степень двойникования на различных участках поверхности оказывается разной.



Дифракционные картины, ортогональные оси <220>, лежащей в плоскости (-1-1-1), имели вид, показанный (в форме проекции обратной решетки) на фиг. 2. Подобная картина получается при наличии двойникования по плоскостям {111}. Лишние пятна располагаются в позициях, отстоящих на одну треть и две трети расстояния между основными пятнами. Это указывает на то, что двойникование имеет место как по плоскостям, параллельным главной габитусной грани подложки (-1-1-1), так и по плоскостям (-11-1), наклонным к этой грани (двойники второго порядка).

Поскольку электронно-дифракционное исследование поверхности эпитаксиальных пленок показывает, что в осадках с матовой поверхностью имеет место двойникование первого порядка (параллельно главной габитусной плоскости (-1-1-1) подложки и осаждаемого слоя) и в несколько меньшей степени — второго порядка, звездообразные холмики предположительно отождествлены с этим двойникованием. Однако в нескольких случаях рентгеновское исследование (методом качания) эпитаксиальных пленок, выращенных при 1600° С, показывает наличие следов гексагонального SiC. Шестиконечная форма холмиков на поверхности осадка может быть следствием и гексагональной симметрии α-SiC, и тройной симметрии β-SiC (при октаэдрической ориентации кристалла). В обоих случаях холмики имеют ориентацию относительно подложки, отвечающую эпитаксиальному росту.

Эти холмики, по-видимому, зарождаются во время роста пленки, а не на поверхности раздела подложка — осадок, так как при оптимальных условиях роста холмики обычно появляются лишь после долгого периода роста гладкой пленки.

## Заключение

Вообще говоря, никогда нельзя заранее знать, какой политип получится. Даже при казалось бы абсолютно одинаковых условиях многократно повторяющегося опыта, иногда получаются разные политипы SiC.

Список использованной литературы:

* "Карбид кремния", под ред. Г.Хениша, издательство "Мир", Москва 1972
* "Карбид кремния", под ред. И.Н.Францевича, Киев 1966
* Курс лекций "Материалы и компоненты электронной техники" В.А.Зыкова

### Содержание

Основные моменты и явление политипизма………………………………………………………1

Политипизм в SiC…………………………………………………………………………………...1

Выращивание кристаллов SiC из пара методом Бриджмена-Стокбаргера……………………...2

Эпитаксиальный рост кубического SiC……………………………………………………………6

Заключение…………………………………………………………………………………………10

Список использованной литературы……………………………………………………………..10