

УДК 621.315.592

## Кинетика вакансий в процессе гетерополиитипной эпитаксии SiC

© С.Ю. Давыдов<sup>¶</sup>, А.А. ЛебедевФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 октября 2006 г. Принята к печати 1 ноября 2006 г.)

Предложена модель трансформации полиитипов SiC в процессе роста эпитаксиального слоя, основанная на изменении во времени концентрации углеродных и кремниевых вакансий в переходном слое, в рамках которой получено соотношение между их временами жизни.

PACS: 61.50.Nw, 61.66.Fn, 61.72.Cc, 61.72.Ji, 68.55.Jk

1. Известно, что полиитипы карбида кремния значительно различаются по ширине запрещенной зоны, в то время как геометрия двух первых координационных сфер у этих полиитипов идентична. Такое сочетание электронной и кристаллографической структур делает этот материал чрезвычайно перспективным для создания разнообразных гетероструктур. Различные полиитипы SiC удобно характеризовать степенью гексагональности  $\gamma$  [1], определяемой как

$$\gamma = n_h / (n_h + n_k), \quad (1)$$

где  $n_h$  и  $n_k$  — количество атомов соответственно в гексагональных и кубических позициях. Вслед за авторами работ [2–4] мы рассматриваем полиитипы SiC как фазы различного стехиометрического состава, различающиеся отношением числа кремниевых и углеродных атомов  $[Si]/[C]$ , чему соответствует различная концентрация соответствующих вакансий  $N_{Si}$  и  $N_C$ . Характеристики некоторых наиболее распространенных полиитипов представлены в табл. 1.

В настоящее время, однако, не существует общепринятой теории, которая бы объясняла известные эксперименты по гетерополиитипной эпитаксии SiC. Одним из наиболее важных моментов является определение условий, при которых происходит трансформация полиитипа растущего слоя. В работе [5] нами была предпринята попытка объяснения некоторых наблюдаемых закономерностей процесса гетерополиитипной эпитаксии в рамках модели, учитывающей кинетику изменения концентрации углеродных вакансий. В настоящей работе мы рассмотрим кинетику вакансий в обеих подрешетках, считая, что переход от исходного полиитипа к конечному происходит при одновременном достижении концентрациями углеродных и кремниевых вакансий значений, приведенных в табл. 1. Отметим, что убыль рентгеновской плотности полиитипов  $\rho$  с ростом концентрации вакансий  $N = N_{Si} + N_C$  свидетельствует о том, что мы имеем дело с дефектами по Шоттки, когда вакансия образуется вследствие выхода атома из узла решетки внутри кристалла в узел на его поверхности [6].

2. В процессе гетерополиитипной эпитаксии в зоне роста создаются технологические условия для выращивания эпитаксиального слоя, имеющего полиитип, отличающийся от полиитипа подложки. Рассмотрим для определенности процесс, в котором происходит увеличение степени гексагональности  $\gamma$  выращенного слоя по отношению к подложке. Согласно вышесказанному, такой процесс должен сопровождаться уменьшением концентрации углеродных вакансий  $N_C$  и увеличением концентрации кремниевых вакансий  $N_{Si}$ . Изменение гексагональности будет происходить не мгновенно, а в течение некоторого промежутка времени  $t_T$ . Предположим для простоты, что за время  $t_T$  полиитип подложки не изменяется. При этом на подложке образуется переходный слой толщины  $L_T$ , в котором концентрация углеродных вакансий  $N_C$  будет ниже концентрации  $N_C^S$ , соответствующей полиитипу подложки, и соответственно для кремниевых вакансий  $N_{Si}$  выше  $N_{Si}^S$ . Как только  $N_C$  уменьшится до некоторой концентрации  $N_C^L$ , а  $N_{Si}$  возрастет до  $N_{Si}^L$ , произойдет трансформация полиитипа растущего слоя.

Положим, что изменения  $N_C$  и  $N_{Si}$  во времени  $t$  подчиняются уравнениям

$$\begin{aligned} dN_C/dt &= -N_C/\tau_C, \\ dN_{Si}/dt &= N_{Si}/\tau_{Si}, \end{aligned} \quad (2)$$

откуда

$$\begin{aligned} N_C(t) &= N_C^S \exp(-t/\tau_C), \\ N_{Si}(t) &= N_{Si}^S \exp(-t/\tau_{Si}), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\tau_C$  и  $\tau_{Si}$  — времена жизни углеродных и кремниевых вакансий в переходном слое. Если процесс идет с уменьшением  $\gamma$ , нижние индексы в (2) и (3) нужно поменять местами.

Для интервала времени  $t_T$ , за которое завершается трансформация растущего слоя от исходного полиитипа (S) к выращиваемому (L), имеем

$$\begin{aligned} t_T &= \tau_C \ln(N_C^S/N_C^L)^{-1}, \\ t_T &= \tau_{Si} \ln(N_{Si}^L/N_{Si}^S)^{-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

<sup>¶</sup> E-mail: sergei.davydov@mail.ioffe.ru

**Таблица 1.** Характеристики политипов карбида кремния

Политип	4H	27R	15R	6H	8H	3C
$\gamma$	0.50	0.44	0.40	0.33	0.25	0
$[\text{Si}]/[\text{C}]$	1.001	1.008	1.012	1.022	1.029	1.046
$\rho, \text{г/см}^3$	3.2163	3.2162	3.2162	3.2160	3.2159	3.2154
$N_{\text{C}}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	7.3	10	12	14	16.6	23.5
$N_{\text{Si}}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	7.3	6	5	4	3	2

**Таблица 2.** Величина отношения  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}}$  при переходе от начального политипа SiC с меньшей степенью гексагональности к конечным политипам с большей степенью гексагональности

Конечный $\rightarrow$ Начальный $\downarrow$	8H	6H	15R	27R	4H
3C	0.86	0.75	0.73	0.78	0.90
8H	0.59	0.64	0.73	0.92	—
6H	0.69	0.83	1.08	—	—
15R	1.00	1.31	—	—	—
27R	1.60	—	—	—	—

**Таблица 3.** Величина отношения  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}}$  при переходе от начального политипа SiC с большей степенью гексагональности к конечным политипам с меньшей степенью гексагональности

Конечный $\rightarrow$ Начальный $\downarrow$	27R	15R	6H	8H	3C
4H	1.60	1.31	1.08	0.92	0.90
27R	—	1.00	0.83	0.73	0.78
15R	—	—	0.69	0.64	0.73
6H	—	—	—	0.59	0.75
8H	—	—	—	—	0.86

Отсюда получаем соотношение между временами жизни вакансий в кремниевой и углеродной подрешетках:

$$\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}} = \frac{\ln(N_{\text{C}}^{\text{S}}/N_{\text{C}}^{\text{L}})}{\ln(N_{\text{Si}}^{\text{L}}/N_{\text{Si}}^{\text{S}})}. \quad (5)$$

Выражение (5) означает, что для перехода от одного политипа к другому времена жизни вакансий должны определенным образом соотноситься друг с другом. Отметим, что выражение (5) справедливо и для процессов, идущих с уменьшением  $\gamma$ .

Исходя из данных табл. 1, мы рассчитали отношение  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}}$  для процесса роста, ведущего к увеличению гексагональности растущего политипа по сравнению с исходным (табл. 2), а также для обратного процесса, когда  $\gamma$  растущего политипа меньше, чем у исходного (табл. 3).

3. Ситуация, описываемая уравнениями (2), отвечает процессу, при котором концентрации углеродных и кремниевых вакансий изменяются независимо друг от друга. Исходя из табл. 1 можно, однако, предположить, что связь между скоростями изменения концентраций

вакансий  $dN_{\text{C}}/dt$  и  $dN_{\text{Si}}/dt$  существует. Вновь рассмотрим процесс гетерополитипной эпитаксии, в котором происходит увеличение степени гексагональности  $\gamma$  выращенного слоя. Тогда вместо (2) можно записать

$$\begin{aligned} dN_{\text{C}}/dt &= -N_{\text{C}}/\tau_{\text{C}} - g_{\text{Si}}N_{\text{Si}}, \\ dN_{\text{Si}}/dt &= -N_{\text{Si}}/\tau_{\text{Si}} - g_{\text{C}}N_{\text{C}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $g_{\text{Si}}$  и  $g_{\text{C}}$  — коэффициенты. В первом из уравнений (6) учтено, что рост концентрации кремниевых вакансий автоматически приводит к уменьшению концентрации вакансий углеродных; во втором, напротив, учитывается, что уменьшению углеродных вакансий соответствует увеличение вакансий кремниевых. Легко показать (см., например, [7]), что решения системы уравнений (6) могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} N_{\text{C}}(t) &= N_{\text{C}}^{\text{S}} \exp \left[ - \left( \frac{1}{\tau_{\text{C}}} + \frac{1}{\tau^*} \right) t \right], \\ N_{\text{Si}}(t) &= N_{\text{Si}}^{\text{S}} \exp \left[ - \left( \frac{1}{\tau_{\text{Si}}} + \frac{1}{\tau^*} \right) t \right], \end{aligned} \quad (7)$$

где

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{g_{\text{C}}g_{\text{Si}}\tau_{\text{C}}\tau_{\text{Si}}}{\tau_{\text{C}} + \tau_{\text{Si}}}. \quad (8)$$

Тогда вместо соотношения (5) получим уравнение

$$\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}} = \frac{\ln(N_{\text{C}}^{\text{S}}/N_{\text{C}}^{\text{L}})}{\ln(N_{\text{Si}}^{\text{L}}/N_{\text{Si}}^{\text{S}})} \frac{1 + (\tau_{\text{C}}/\tau^*)}{1 + (\tau_{\text{Si}}/\tau^*)}. \quad (9)$$

Логично предположить, что в уравнениях (6) именно знак первого члена в правой части определяет направление процесса, а второй член вносит лишь малую поправку. Иными словами, предполагается, что изменение концентрации, скажем, углеродных вакансий определяется именно их концентрацией в данный момент времени, а наличие кремниевых вакансий влияет слабее. Тогда можно считать, что  $g_{\text{C}}g_{\text{Si}}\tau_{\text{C}}\tau_{\text{Si}} \ll 1$  и, следовательно,  $(\tau^*)^{-1} \ll \tau_{\text{C}}^{-1}, \tau_{\text{Si}}^{-1}$ . При таком предположении результаты, приведенные в табл. 2 и 3, можно считать вполне адекватными оценками отношения  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}}$ . Подчеркнем, однако, что теперь разброс значений  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}}$  будет меньше приведенного в табл. 2 и 3. Действительно, для табличных значений, отвечающих неравенству  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}} > 1$ , отношение  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}}$  в соответствии с (9) несколько уменьшится, тогда как в случае  $\tau_{\text{Si}}/\tau_{\text{C}} < 1$  возрастет (см. Приложение).

4. Рассмотрим теперь переходный слой [5], толщина которого

$$L_T = Gt_T, \quad (10)$$

где  $G$  — скорость роста слоя. Скорости движения вакансий  $v_{\text{C,Si}}$  определяются выражением

$$v_{\text{C,Si}} = \sqrt{D_{\text{C,Si}}/\tau_{\text{C,Si}}}, \quad (11)$$

где  $D_{\text{C,Si}}$  — коэффициенты диффузии углеродных и кремниевых вакансий соответственно. Отметим, что по

определению времени жизни вакансии в переходном слое ее диффузионная длина

$$l_{C,Si} = \sqrt{D_{C,Si} \tau_{C,Si}} \quad (12)$$

не должна превышать значения  $L_T$  [5]. Исходя из (10) можно выражения (4) переписать в виде

$$\eta_C = G \tau_C / L_T = [\ln(N_C^S / N_C^L)]^{-1},$$

$$\eta_{Si} = G \tau_{Si} / L_T = [\ln(N_{Si}^L / N_{Si}^S)]^{-1}. \quad (13)$$

Воспользовавшись табл. 1, легко показать, что для всех технологических процессов, приводящих, например, к переходу структуры от политипа 1 к политипу 2, параметр  $\eta_{C,Si}$  должен иметь одну и ту же величину. Отметим, что отношение параметров (13)  $\eta_{Si} / \eta_C = \tau_{Si} / \tau_C$  и, следовательно, определяется выражением (5).

Перепишем (13) в виде

$$\eta_{C,Si} = \frac{G}{v_{C,Si}} \frac{l_{C,Si}}{L_T}. \quad (14)$$

Анализ экспериментальных данных, проведенный в работе [5] для углеродных вакансий, показал, что  $\eta_C > 1$ , и так как  $l_C < L_T$ , то  $G > v_C$ . Тогда в случае  $\tau_{Si} / \tau_C > 1$  параметр  $\eta_{Si}$  также больше единицы. Из результатов, приведенных в табл. 2 и 3, можно сделать вывод о том, что при трансформациях (6H → 15R), (15R → 8H, 6H), (27R → 8H), (4H → 27R, 15R, 6H) и (27R → 15R) параметр  $\eta_{Si} > 1$ . В остальных случаях  $\eta_{Si}$  может быть как больше, так и меньше 1.

5. Так как коэффициент диффузии  $D \propto \exp(-E_d / k_B T)$ , где  $E_d$  — энергия активации диффузии вакансии,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана, и  $\tau_{Si} / \tau_C = v_C / v_{Si}$ , то из (11) имеем

$$\tau_{Si} / \tau_C = \exp(-\Delta E_d / k_B T). \quad (15)$$

Здесь

$$\Delta E_d = E_d(V_C) - E_d(V_{Si}) \quad (16)$$

представляет собой разность энергий активации диффузии углеродной,  $E_d(V_C)$ , и кремниевой,  $E_d(V_{Si})$ , вакансий в исходном политипе. По данным работы [8], где рассматривались политипы 3C- и 4H-SiC,  $\Delta E_d > 0$  и составляет для каждого из политипов несколько десятых эВ, как для нейтральных, так и для заряженных вакансий. К тем же выводам приводят результаты работы [9] по миграции вакансий в 3C-SiC, где разность  $\Delta E_d$  также положительна. Тогда отношение  $\tau_{Si} / \tau_C$  должно быть меньше 1. Этому условию удовлетворяют переходы (3C → 8H, 6H, 15R, 27R, 4H), (4H → 8H, 3C) и, возможно, с учетом взаимовлияния диффузии кремниевых и углеродных вакансий, переход (4H → 6H).

Необходимо сделать еще одно замечание. В соответствии с результатами расчетов (см. табл. 2 и 3) отношение  $\tau_{Si} / \tau_C$  составляет величину порядка 1. Тогда

из соотношения (15) следует, что  $|\Delta E_d| \sim k_B T$ . Такому условию удовлетворяет лишь результат работы [9], где для нейтральных вакансий в кубическом политипе получено значение  $\Delta E_d = 0.1$  эВ, что соответствует  $T = 1160$  К. В остальных случаях в [8,9] величина  $\Delta E_d$  превышает 0.5 эВ. Следует, однако, подчеркнуть, что величины  $E_d(V_C)$  и  $E_d(V_{Si})$ , приведенные в [8,9], относятся непосредственно к миграции соответствующих вакансий. С другой стороны, времена жизни  $\tau_C$  и  $\tau_{Si}$ , введенные в уравнения (2), феноменологически описывают все процессы, ведущие к изменению концентрации углеродных и кремниевых вакансий в переходном слое. Не исключено, что наличие нескольких альтернативных путей выхода вакансий из переходного слоя (или, напротив, их входа в слой), что действительно имеет место (см. [8,9]), может быть учтено путем введения эффективных барьеров  $E_d^*$ , таких, что  $|\Delta E_d^*| \sim k_B T$ .

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

## Приложение

Вводя обозначения

$$\chi = \tau_{Si} / \tau_C, \quad \chi_0 = \frac{\ln(N_C^S / N_C^L)}{\ln(N_{Si}^L / N_{Si}^S)}, \quad \beta = g_C g_{Si} \tau_C^2, \quad (П.1)$$

можно переписать уравнение (9) в виде

$$\beta \chi^3 + \chi^2 + [1 - \chi_0(1 + \beta)]\chi - \chi_0 = 0. \quad (П.2)$$

Считая  $\beta \ll 1$ , найдем первую поправку по параметру  $\beta$  к решению  $\chi_0$  уравнения (5), положив

$$\chi = \chi_0 + b\beta. \quad (П.3)$$

Тогда

$$b = \chi_0 \frac{1 - \chi_0}{1 + \chi_0}. \quad (П.4)$$

При  $\chi_0 < 1$  коэффициент  $b > 0$  и  $\chi > \chi_0$ , при  $\chi_0 > 1$  имеем  $b < 0$  и  $\chi < \chi_0$ , что и отмечается в тексте.

Теперь рассмотрим противоположный случай  $\beta \gg 1$  с учетом того, что  $\chi_0 \sim 1$ . Легко показать, что при этом  $\chi \approx \sqrt{\chi_0}$ . Тогда вновь получим из (П.2), что для  $\chi_0 < 1$  имеем  $\chi > \chi_0$ , а для  $\chi_0 > 1$  имеем  $\chi < \chi_0$ .

Полагая в (П.2)  $\chi_0 \sim 1$  и  $\beta \sim 1$ , получим  $\chi \sim 1$ .

Таким образом, в предельных случаях учет поправки ведет к тому, что отношение  $\tau_{Si} / \tau_C$  стремится к 1.

## Список литературы

- [1] Г. Хэниш, Р.М. Рой. *Карбид кремния* (М., Мир, 1972).
- [2] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. ФТТ, **24**, 1377 (1982).
- [3] Н.Д. Сорокин, Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков, М.А. Чернов. Кристаллография, **28**, 910 (1983).
- [4] А.А. Лебедев. ФТП, **33**, 769 (1999).

- [5] А.А. Лебедев, С.Ю. Давыдов. ФТП, **39**, 296 (2005).
- [6] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела* (М., Наука, 1978).
- [7] Э. Камке. *Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям* (М., Наука, 1971).
- [8] E. Rauls, Th. Frauenheim, A. Gali, P. Deak. Phys. Rev. B, **68**, 155 208 (2003).
- [9] M. Bockstedte, A. Mattaush, O. Pankratov. Phys. Rev. B, **68**, 205 201 (2003).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **Vacancies kinetics in the process of SiC heteropolytype epitaxy**

*S.Yu. Davydov, A.A. Lebedev*

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

**Abstract** Model of the SiC polytypes transformations in the course of an epitaxial layer growth, based on the time variations of the carbon and silicon vacancies concentrations within the transition layer, is put forward. The ratio of the corresponding silicon and carbon lifetimes is obtained.