

# 半绝缘 6H-SiC 单晶的生长\*

宁丽娜 胡小波 陈秀芳 李娟 王英民 姜守振 徐现刚†

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘要:** 用升华法生长出了电阻率高达  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  的半绝缘 6H-SiC 体块晶体. 用二次离子质谱 (secondary ion mass spectrometry, SIMS)、辉光放电质谱 (glow discharge mass spectroscopy, GDMS) 测量了晶体和原料中的杂质浓度, 包括硼、铝、钒. 结果表明, 钒的浓度会影响生长晶体的质量. 分别用 Pt 和 In 做电极测试样品电阻率特性, 发现不同的电极对测试结果有较大影响.

**关键词:** 半绝缘; 碳化硅; 升华法

**PACC:** 8110

**中图分类号:** O782

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)S0-0221-04

## 1 引言

碳化硅是最有发展前途的宽带隙化合物半导体材料之一. 由于高电阻率的半绝缘碳化硅在高频下有低的介电损耗, 使得它在作为基于宽带隙半导体 (例如 SiC、GaN) 的高温、大功率、高频电子器件和传感器的衬底上有很大的优势<sup>[1~4]</sup>. 半绝缘碳化硅主要有两种: 本征半绝缘单晶和掺杂半绝缘单晶. 要得到本征的半绝缘单晶, 就要尽量降低系统 (包括石墨材料、原料、气体等) 中杂质浓度, 主要是 N, B 等浅能级杂质. N 主要来自于多孔石墨 (包括坩埚和保温材料) 和原料的吸附作用及在实验过程中引入的空气中的 N; B 主要来自于石墨材料本身. 由于这些杂质的浓度很难降低<sup>[2,5]</sup>, 为生长本征半绝缘碳化硅单晶带来了一定难度, 因此我们采用了深能级补偿的方法来获得半绝缘的碳化硅单晶.

通过大量研究发现, 对 SiC 来说最合适的深能级杂质是 V<sup>[2,6]</sup>. 在 SiC 中 V 是一种两性杂质, 它既可以作为深能级受主杂质补偿多余的 N, 也可以作为深能级施主杂质补偿多余的 B, 从而得到半绝缘性质的 SiC<sup>[1,7]</sup>.

## 2 实验

晶体生长采用升华法, 生长系统包括中频加热系统、冷却系统以及高纯石墨材料组成的高温区. 生长过程中温度控制在 2100~2300℃, 生长压力在 5~12kPa, 用单面抛光 [0001] 方向的 6H-SiC 做为籽

晶, 使用不同的浓度和方法将 V 掺入 SiC 粉末原料中.

生长后的 6H-SiC 单晶体首先沿 c 轴切割得到纵切片, 用来做显微拉曼光谱和 SIMS 测试; 然后垂直于 c 轴切割并加工成 0.8cm × 0.8cm 的样品, 用于电学性质测试. 所有样品都单面抛光, 用于电学性质测试的样品分别用 Pt 和 In 做电极.

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体晶型判断

晶体生长后, 首先通过体块晶体的颜色来初步判断其半绝缘性质: V 掺杂的 SiC 单晶呈橙黄色<sup>[1,8]</sup>. 由于 15R 多型的颜色与其类似, 通过显微拉曼光谱来鉴别单晶的晶型, 显微拉曼光谱如图 1

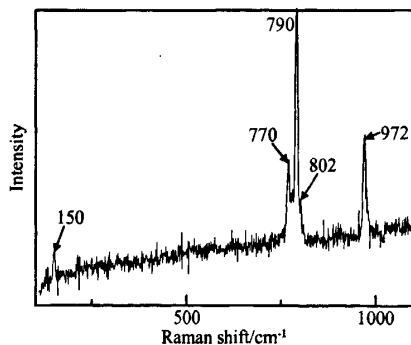


图 1 V 掺杂晶体的显微喇曼光谱

Fig. 1 Micro-Raman spectrum of the V-doped crystal

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50472068), 国家高技术研究发展计划及教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

† 通信作者. Email: xxu@sdu.edu.cn

2006-11-13 收到

所示. 由位于  $150\text{cm}^{-1}$  的频移谱线初步断定为 6H 晶型<sup>[10~12]</sup>, 进一步观察可以发现光谱图中各喇曼峰对应的声子模及其简约波矢分别为:  $150\text{cm}^{-1}$  (FTA-横声学模,  $x = 0.33$ ),  $770\text{cm}^{-1}$  (FTO-横光学模,  $x = 1$ ),  $790\text{cm}^{-1}$  (FTO,  $x = 0.33$ ),  $972\text{cm}^{-1}$  (FLO-纵光学模,  $x = 0$ ). 6H-SiC 的六方百分比为  $0.33$ <sup>[11,12]</sup>, 而简约波矢  $x = 0.33$  的 FTO 模 ( $790\text{cm}^{-1}$ ) 的强度大于其它简约波矢的强度, 由此判断生长的晶体为 6H-SiC, 体块晶体的橙黄色是由于深能级 V 的存在而引起的.

### 3.2 杂质含量对晶体质量的影响

用两种不同掺杂方法生长得到两个体块 6H-SiC 单晶, 晶体 1 中 V 的浓度接近 V 在 SiC 中的溶解度, 如表 1 所示; 晶体 2 使用了改进的方法掺杂, 使晶体中的 V 浓度得到了控制.

表 1 粉末原料和 V 掺杂 6H-SiC 的杂质分析

Table 1 Chemical analysis of sublimation source material and as-grown V-doped 6H-SiC crystals

Element	B	Al	V
Source GDMS/ppm		1.0	0.7 < 0.005
Crystal 1 SIMS/ $\text{cm}^{-3}$	Point1	$2.01 \times 10^{17}$	$4.39 \times 10^{15}$ $1.73 \times 10^{17}$
	Point2	$1.95 \times 10^{17}$	$4.78 \times 10^{15}$ $1.74 \times 10^{17}$
Crystal 2 SIMS/ $\text{cm}^{-3}$	Point1	$9.5 \times 10^{16}$	$7.9 \times 10^{15}$ $5.2 \times 10^{16}$
	Point2	$9.2 \times 10^{16}$	$1.2 \times 10^{15}$ $5.4 \times 10^{16}$
	Point3	$9.2 \times 10^{16}$	$1.8 \times 10^{14}$ $1.1 \times 10^{16}$

用 SIMS 分析了 SiC 单晶的杂质含量, 结果见表 1. 晶体 1 中生长初期和末期的 V 含量是基本相等的, 纵向掺杂均匀性很好. 由于晶体 1 中 V 浓度过高, 为  $1.7 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ , 与 V 在 SiC 中的溶解度 ( $(3\sim 5) \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ <sup>[1,7]</sup>) 是一个数量级, 导致晶体中有很多缺陷(图 2(a)). 因此为了得到高质量的半绝

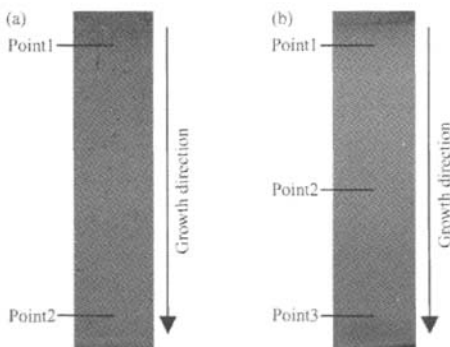


图 2 (a) 晶体 1 的纵切片; (b) 晶体 2 的纵切片

Fig. 2 (a) Longitudinal cut of crystal 1; (b) Longitudinal cut of crystal 2

缘 SiC 单晶, 使用了高纯的材料, 降低了由石墨材料而引入的 B 杂质浓度, 使晶体 2 中 B 含量低了一倍(表 1), 并且改进了掺杂方法, 使晶体 2 中的 V 含量得到了控制, 降低了一个数量级(表 1). 虽然在晶体生长后期 V 的含量有所下降, 但仍在同一个数量级上, 纵向的掺杂均匀性仍较好. 并且由于降低了杂质含量, 晶体质量有了明显提高(图 2(b)).

### 3.3 电阻率测量

分别用两种金属做电极, 得到的电流-电压曲线如图 3. 用 Pt 做电极的样品存在整流特性, 当电压达到一定值时才会有电流通过(图 3(a)); 用 In 做电极的样品则不存在这种现象, 其  $I-V$  特性曲线是过零点的直线(图 3(b)). 比较 Pt 和 In 的金属功函数, In 为  $3.8\text{eV}$ , Pt 大于  $5\text{eV}$ , 选择功函数小的金属做电极更容易形成欧姆接触. 虽然不同的金属电极测量值有一定差异, 但相差不到 1 个量级, 不影响其半绝缘性质的确定.

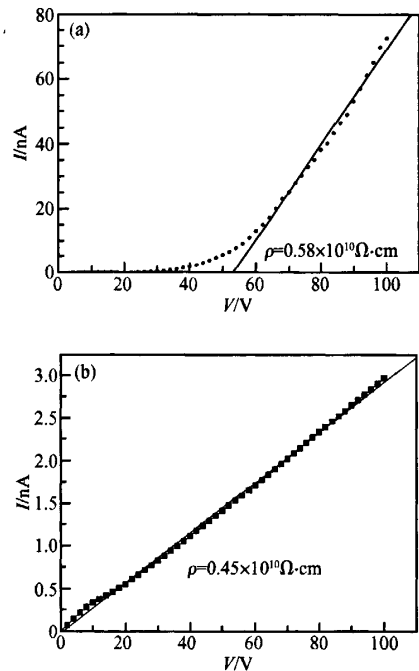


图 3 室温下晶体的电阻测试曲线 (a) Pt 电极; (b) In 电极  
Fig. 3 Resistance curve of crystal 1 at room temperature (a) Pt electrode; (b) In electrode

图 4 是不同温度下测量的电阻与温度的关系, 由此计算出晶体的激活能约为  $0.68\text{eV}$ , 与 V 掺杂的 6H-SiC 的  $V^{3+}/V^{4+}$  受主能级基本一致, 说明生长的半绝缘性质的 6H-SiC 是通过 V 的深能级受主补偿多余的浅能级施主(主要是 N)而得到的. 由高

温外推得到的室温下的电阻率为  $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ , 验证了在室温下的测量值, 生长的半绝缘单晶的电阻率在  $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ .

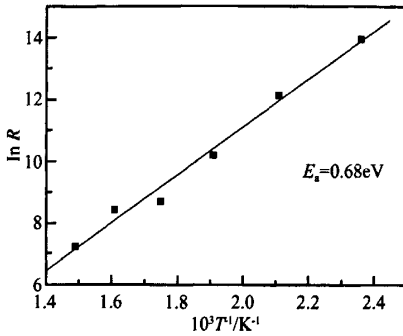


图 4 晶体的电阻与温度的关系曲线

Fig. 4 Temperature dependence of resistivity of crystal

## 4 结论

利用 V 掺杂升华法生长出了电阻率为  $10^9 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  的 6H-SiC 单晶, 并测量了晶体的激活能. 通过对不同金属电极的分析, 选择功函数小的金属做电极容易形成欧姆接触. 我们已经可以将 V 的浓度控制到  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  量级, 比 V 在 SiC 中的溶解度低一个数量级. 通过实验证明, 要得到高质量的半绝缘单晶就要降低系统中的背景杂质浓度及控制 V 掺杂的浓度, 同时要让 V 能够补偿所有的浅能级施主和受主杂质.

致谢 感谢中国科学院半导体研究所王晓亮教授在电阻率测量方面给予的支持.

## 参考文献

- [1] Bickermann M, Hofmann D, Straubinger T L, et al. On the preparation of semi-insulating SiC bulk crystals by the PVT technique. *Appl Surf Sci*, 2001, 184: 84
- [2] Jenny J R, Skowronski M, Mitchel W C, et al. On the compensation mechanism in high-resistivity 6H-SiC doped with vanadium. *J Appl Phys*, 1995, 78: 6
- [3] Augustine G, Balakrishna V, Brandt C D. Growth and characterization of high-purity SiC single crystals. *J Cryst Growth*, 2000, 211: 339
- [4] Dong Jie, Liu Zhe, Xu Xiangang, et al. Investigation on the thermodynamics and kinetics of the growth of SiC single crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2004, 33: 283 (in Chinese) [董捷, 刘喆, 徐现刚, 等. SiC 单晶生长热力学和动力学研究. *人工晶体学报*, 2004, 33: 283]
- [5] McD Hobgood H, Glass R C, et al. Semi-insulating 6H-SiC grown by physical vapour transport. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 11
- [6] Reshanov S A. Growth and high temperature performance of semi-insulating silicon carbide. *Diamond and Related Materials*, 2000, 9: 480
- [7] Bickermann M, Epelbaum B M, Hofmann D, et al. Incorporation of boron and vanadium during PVT growth of 6H-SiC crystals. *J Cryst Growth*, 2001, 233: 211
- [8] Bickermann M, Weingärtner R, Winnacker A. On the preparation of vanadium doped PVT grown SiC boules with high semi-insulating yield. *J Cryst Growth*, 2003, 254: 390
- [9] Hartung W, Rasp M, Hofmann D, et al. Analysis of electronic levels in SiC: V, N, Al powders and crystals using thermally stimulated luminescence. *Mater Sci Eng*, 1999, B61/62: 102
- [10] Nakashima S, Harima H. Raman investigation of SiC polytypes. *Phys Status Solidi A*, 1997, 162: 39
- [11] Wang Li, Hu Xiaobo, Dong Jie, et al. Polytype identification of SiC crystal by micro-Raman spectroscopy. *J Functional Mater*, 2004, 35: 3400 (in Chinese) [王丽, 胡小波, 董捷, 等. Micro-Raman 光谱鉴定碳化硅单晶的多型结构. *功能材料*, 2004, 35: 3400]
- [12] Han Rongjiang, Wang Jiyang, Xu Xiangang, et al. Polytype identification of SiC crystals by micro-Raman spectroscopy. *J Synthetic Cryst*, 2004, 33: 877 (in Chinese) [韩荣江, 王继扬, 徐现刚, 等. 显微激光拉曼光谱法鉴别 SiC 晶体的多形体结构. *人工晶体学报*, 2004, 33: 877]

## Growth of Vanadium Doped Semi-Insulating 6H-SiC\*

Ning Lina, Hu Xiaobo, Chen Xiufang, Li Juan, Wang Yingmin,  
Jiang Shouzhen, and Xu Xiangang†

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Semi-insulating SiC bulk crystals exhibiting resistivities up to  $1.8 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  were obtained with vanadium doped sublimation method. Secondary ion mass spectrometry and glow discharge mass spectroscopy were used to determine the concentration of the impurities (such as B, Al, V, N) in the source and crystals. The electrical properties of the crystals were assessed by *I-V* curves. It was found that the content of vanadium affects the quality of the as-grown crystals.

**Key words:** semi-insulating; silicon carbide; sublimation method

**PACC:** 8110

**Article ID:** 0253-4177(2007)S0-0221-04

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No.05310481), the National High Technology Research and Development Program of China, and the Program for New Century Excellent Talents in University

† Corresponding author. Email: xxu@sdu.edu.cn

Received 13 November 2006