

# 硅熔体中 3C-SiC 的生长及 6H-SiC 晶型的抑制\*

马剑平<sup>1</sup> 卢刚<sup>1</sup> 雷天民<sup>2</sup> 陈治明<sup>1</sup>

(1 西安理工大学电子工程系, 西安 710048)

(2 西安理工大学应用物理系, 西安 710048)

**摘要:** 论述了从硅熔体中生长 3C-SiC 晶体过程中 6H-SiC 晶型控制的一般原理. 采用将硅置于高纯石墨坩埚中使其在高温条件下熔化, 坩埚内壁石墨自然溶解于硅熔体中形成碳饱和的硅熔体, 在石墨表面形成厚约 0.2mm 的 SiC 薄层. X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、Raman 散射等分析表明所制备样品为 3C-SiC 多晶体. 实验结果进一步证明从硅熔体中生长 3C-SiC 晶体过程中, 通过适当调整工艺参数可以抑制 6H-SiC 晶型的形成.

**关键词:** 硅; 熔体; 碳化硅; 抑制

**PACC:** 8110F; 6150

**中图分类号:** TN 304

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2001)06-0751-04

## 1 引言

碳化硅作为一种新型宽禁带(WBG)半导体材料,以其优良的电子学性能和在光电子器件、电力电子器件等方面广阔的应用前景而倍受关注<sup>[1-5]</sup>. 尽管国内外研究人员对碳化硅材料的生长方法及特性进行了比较深入的研究,但材料生长问题依然是阻碍器件应用的主要因素之一. 利用 6H-SiC 作籽晶,采用升华法,已经可以获得尺寸较大的  $\alpha$ -SiC 晶体. 但在众多 SiC 多型体中唯一具有立方晶体结构且电子迁移率最高,在光电子器件、“三高”器件应用方面具有更为优异电学性能的 3C-SiC(又称  $\beta$ -SiC),因实现同质外延的 3C-SiC 衬底目前仍难以获得,晶体的生长仍未达到与 6H-SiC 相比的生长效果. 就工业化应用前景而言,生长技术相对简单的 3C-SiC 的液相生长更具吸引力. SiC 的同质异晶型有 200 余种,其中绝大多数晶型在高达 2000℃ 时热稳定,但仍有一些如 2H-SiC、3C-SiC 等在高温下是不稳定的,可以转化为其他晶型. 因此,在 SiC 晶体的生长过程中,晶型的控制对于制备单一结晶形态的 SiC 晶体材料,不仅在技术上,而且在理论上都具有很高

的经济和学术价值.

尽管各种晶型 SiC 形成条件的具体差异及相互转化的条件现在仍然不清楚,但是人们已经知道在 SiC 的各种晶型中,3C-SiC 键能最小,晶格自由能最大,因而最易成核,但却极易发生固相转移. 4H-SiC 键能最大,因而最为稳定,6H-SiC 键能次之. 所以,3C-SiC 是基本的 SiC 结构,其他结构的 SiC 都是由此基本结构发生相转移而成.

本文在论述了利用硅熔体液相生长 3C-SiC 过程中 6H-SiC 晶型抑制的一般原理基础上,报道了我们利用高纯石墨坩埚内壁自然溶解于硅熔体中形成碳饱和的硅溶液,在石墨坩埚表面生长 3C-SiC 薄片晶体工艺中,抑制 6H-SiC 晶型的初步实验结果,并对实验样品进行了测试分析.

## 2 6H-SiC 晶型抑制的一般原理

SiC 生长过程中的成核阶段,自发成核的形成能  $\Delta G_{ct}$  对于最容易共存的 3C 和 6H 碳化硅而言,  $\Delta G_{ct}^{6H}/\Delta G_{ct}^{3C} \cong 2$ , 这说明在成核阶段,3C-SiC 结构较之于 6H-SiC 有较低的能量势垒因而较易成核,但由于其在体状态则是一个亚稳态,因此必须抑制 3C

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:69876030).

马剑平 男,1963 年出生,在职博士研究生,主要研究方向为 SiC 半导体材料及器件应用.

2000-06-21 收到,2000-09-21 定稿

向 6H 的相转移过程的发生。

若用  $\tau$  表示 3C-SiC 晶核重新分布的弛豫时间,  $h$  表示生长面垂直方向的核大小,  $v$  表示生长面的生长速率, 则“俘获”3C-SiC 所需的时间可表示为  $h/v$ ,

“俘获”几率则与  $\exp\left[-\frac{h}{v\tau}\right]$  成正比, 记  $v_r = \frac{h}{v}$ ,  $v_r$  表示 3C-SiC 的弛豫特征速率, 则“俘获”几率可表示为与  $\exp\left[-\frac{v_r}{v}\right]$  成正比。因此, 控制生长速率  $v$  则可以控制“俘获”3C-SiC 的几率, 若生长速率  $v$  远小于 3C-SiC 的弛豫特征速率  $v_r$ , 则  $\exp\left[-\frac{v_r}{v}\right]$  趋于零; 若生长速率  $v$  远大于 3C-SiC 的弛豫特征速率  $v_r$ , 则  $\exp\left[-\frac{v_r}{v}\right] \approx (1 - \frac{v_r}{v}) \approx 1$ 。因而较高的生长速率有利于 3C-SiC 晶核的进一步成长。

在晶体生长初期的自发成核阶段, 由于 3C-SiC 结构较易成核, 当熔体处于过饱和状态时, 3C-SiC 晶核优先于 6H-SiC 形成, 使得 3C-SiC 自发成核的几率得以提高。随着 3C-SiC 晶核的不断形成, 熔体趋于饱和状态, 因而熔体过饱和状态的起伏波动, 有利于 3C-SiC 晶核的形成; 另一方面, 维持并保证较高的生长速率可以增加生长面俘获 3C-SiC 的几率。

因此, 通过改变生长温度、反应室中的压力 (Ar 气氛中的压力) 等工艺条件提高生长速率实现晶型的控制是可能的一种途径。

### 3 实验

制备实验样品的装置包括真空及测量系统、感应加热与测温系统、冷却系统及配气系统。感应加热与测温系统采用温度闭环控制, 温度控制范围为 900—2100°C, 可实现温度设定及控温精度设定。系统的本底真空由扩散泵和前级机械泵实现, 制备实验样品的原料经过严格的清洁处理后置于真空室中的高纯石墨坩埚内, 当真空室的真空度达到  $2 \times 10^{-3}$  Pa 时, 通入高纯保护气体 Ar 气, 气体流量通过质量流量计设定为 100 sccm。按照温度及温度起伏变化范围, 设定温度及自动控温系统温度上下限, 通过感应加热对坩埚加热至 1500—1650°C 之间的设定值, 启动自动控温系统。同时按照是否需要维持或不断改变节流阀的开启状态以调整机械真空泵的抽气速率 (压力及压力起伏), 维持时间为 30 min。然后, 以 60°C/h 的降温速率降温。制备对比实验样品

工艺条件的具体差异集中体现在温度和压力二个方面, 即温度及温度起伏和压力及压力起伏。对比实验样品的制备分别采用一般工艺 (工艺 I): 1500°C 恒温恒压 30 min 后, 降温速率: 60°C/h 和调整后工艺 (工艺 II): 1600°C, 控温范围  $\pm 50^\circ\text{C}$ , 节流阀开/闭 (压力起伏), 持续 30 min 后降温速率: 60°C/h。

### 4 结果分析与讨论

用 X 射线衍射 (XRD)、X 射线光电子谱仪 (XPS)、紫外光 Raman 散射谱等对样品进行了检测分析。

图 1(a)、(b) 分别为采用工艺 I 和工艺 II 所制备的 # M115 样品和 # M210B 样品的 XRD 图谱。从图 1(a) 中可以看出在  $2\theta$  扫描范围内, 分别在  $2\theta = 34.1^\circ$ 、 $35.65^\circ$ 、 $41.5^\circ$ 、 $60.0^\circ$  和  $71.75^\circ$  出现了五个衍射峰, 经分析确定其分别与 6H-SiC (101)、3C-SiC (111)、3C-SiC (200)、3C-SiC (220) 和 3C-SiC (311) 衍射晶面对应 (ASTM No. 29-1131, No. 29-1129), 表明所制备的 3C-SiC 样品中含有 6H-SiC 的成分。而图 1(b) 中仅在  $2\theta = 35.7^\circ$ 、 $60.05^\circ$  和  $71.8^\circ$  出现了 3C-SiC 的三个衍射峰, 进一步的分析表明其对应于 3C-SiC (111)、3C-SiC (220) 和 3C-SiC (311) 衍射晶面, 表明样品仅为 3C-SiC 多晶体。

图 2 为 # M210B 样品经 8 min 离子溅射剥离后的 XPS 能谱, 样品在进行 XPS 分析前未作任何处理。谱中显示出 Si2p 键和 C1s 键分别位于键能 100.8 eV 和 284 eV 的位置, 此分别与 Si—C 键和 C—Si 键的键能位置相对应, 其键能差为 183.2 eV, 与文献 [6—9] 报道的 3C-SiC 结果一致, 说明了样品中 Si2p 与 C1s 成键形成具有闪锌矿结构的 3C-SiC。

# M210B 样品的 Raman 散射谱如图 3 所示, 测量所用激光波长为 He-Ne 激光器的 633 nm 线。从频移为  $400\text{cm}^{-1}$  到  $1800\text{cm}^{-1}$  波数的测量范围内, 在  $796.2\text{cm}^{-1}$  处出现与 3C-SiC 的 TO 声子散射峰对应的较强峰, 表明样品为 SiC 晶体。该峰的半高宽约为  $5.6\text{cm}^{-1}$ , 与单晶 3C-SiC 的 TO 声子散射峰的半高宽值相当, 说明材料具有较高的结晶完善性。而在  $1525\text{cm}^{-1}$  波数处的强度很弱的宽峰可能是 SiC 的二级 Raman 散射峰 (SiC 的二级 Raman 散射峰的出现范围为  $1500\text{—}1750\text{cm}^{-1}$ )<sup>[10,11]</sup>。

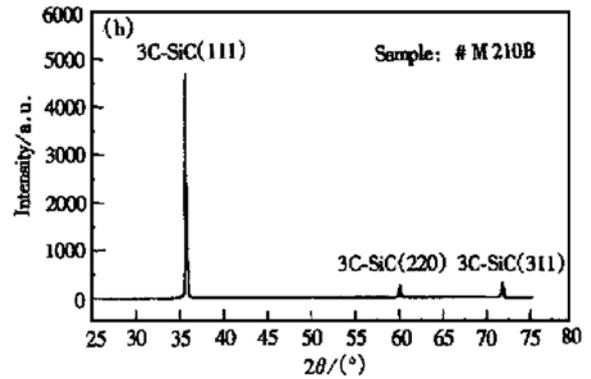
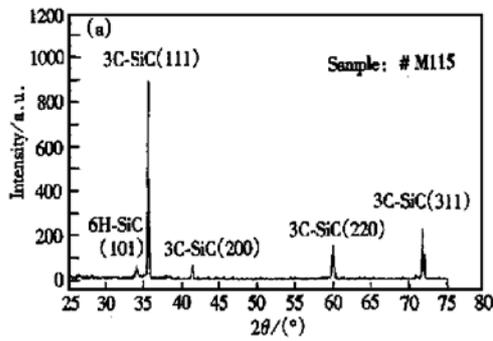


图1 工艺调整前后二个样品的XRD图谱 (a)采用工艺I制备的# M115样品的XRD谱;(b)采用工艺II制备的# M210B样品的XRD图谱

FIG. 1 XRD Spectra of Samples Prepared by Two Different Process (a) XRD Spectrum of Sample # M115 Prepared by Process 1; (b) XRD Spectrum of Sample # M210B Prepared by Process 2

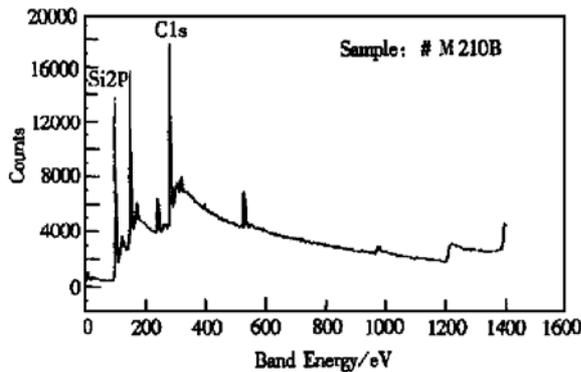


图2 # M210B样品经8min离子溅射剥离后的XPS能谱  
FIG. 2 XPS Spectrum of Sample # M210B Sputtered by Ar Ion for 8min

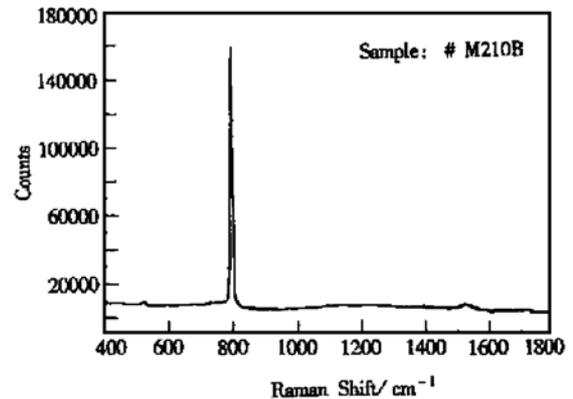


图3 # M210B样品的Raman散射谱  
FIG. 3 Raman Spectrum of Sample # M210B

## 5 结语

以上实验分析结果表明,在SiC晶体生长初期的自发成核阶段,采用温度及压力起伏工艺维持并保证过饱和状态的起伏波动是3C-SiC成核的必要条件.通过调整温度起伏及反应室中Ar气的压力形成过饱和状态的起伏波动,可促使原生3C-SiC成核具有择优性.提高生长温度、改变反应室中Ar气的压力等手段,以提高生长速率,从而可以增加“俘获”3C-SiC的几率,抑制3C-SiC向6H-SiC的相转移过程的发生.当然通过选择所需晶型的籽晶可以提高辅助成核的几率和成核的均匀性,但由于3C-SiC籽晶目前仍难以获得,因而利用碳饱和的硅溶液制备3C-SiC薄片仍是一种必要的方法.

## 参考文献

- [1] R. F. Davis, G. Kelner, M. Shur, J. W. Palmour and J. A. Edmond, Proceeding of the IEEE, 1991, **79**(5): 677—700.
- [2] H. Morkoc, S. Strite, G. B. Gao, M. E. Lin, B. Sverdlov and M. Burns, J. Appl. Phys., 1994, **76**(3): 1363—1398.
- [3] LEI Tianmin, CHEN Zhiming, MA Jianping and YU Mingbin, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(4): 317—320 (in Chinese)[雷天民, 陈治明, 马剑平, 余明斌, 半导体学报, 1997, **18**(4): 317—320].
- [4] WANG Yinshu, LI Jinmin, ZHANG Fangfang and LIN Lanying, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(7): 630—632 (in Chinese)[王引书, 李晋闽, 张方方, 林兰英, 半导体学报, 1999, **20**(7): 630—632].
- [5] YU Mingbin, MA Jianping, LUO Jiajun and CHEN Zhiming, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**(7): 673—676 (in Chinese)[余明斌, 马剑平, 罗家俊, 陈治明, 半导体学报,

- 2000, **21**(7): 673—676].
- [ 6 ] J. C. Burton, L. Sun, M. Pophyistic *et al.*, J. Appl. Phys., 1998, **84**(11): 6268—6273.
- [ 7 ] LEI Tianmin, CHEN Zhiming, YU Mingbin *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**( 3): 303—307 ( in Chinese)[ 雷天民, 陈治明, 余明斌, 等, 半导体学报, 2000, **21**(3): 303—307].
- [ 8 ] W. K. Choi, T. Y. Ong, L. S. Tan *et al.*, J. Appl. Phys., 1998, **83**(9): 4968—4973.
- [ 9 ] Y. Onuma, K. Kamimara, Y. Magaura *et al.*, Spring Proceeding in Physics, 1992, **56**: 69—74.
- [ 10 ] H. Hobert, H. H. Dunken, G. Peiter *et al.*, Appl. Phys. A, 1999, **69**: 69—76.
- [ 11 ] L. Bergman and Robert J. Nemanich, Annu. Rev. Mater. Sci., 1996, **26**: 551—579.

## Growth of 3C-SiC from Silicon Solvent and Restrain of 6H-SiC\*

MA Jian-ping<sup>1</sup>, LU Gang<sup>1</sup>, LEI Tian-min<sup>2</sup> and CHEN Zhi-ming<sup>1</sup>

(1 Department of Electronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(2 Department of Applied Physics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** SiC lamella has been prepared in saturated silicon solvent by carbon, from the inner wall of high pure graphite crucible, in which Si is melted at high temperature. The samples are characterized by XRD, XPS, Raman Spectroscopy, etc. The results suggest that the sample prepared with the new method is 3C-SiC polycrystalline. It also shows that it is possible to restrain the 6H-SiC in the process of 3C-SiC growth from silicon solvent, by using the technique properly, as has been briefly discussed.

**Key words:** silicon; solvent; silicon carbide; restrain

**PACC:** 8110F; 6150

**Article ID:** 0253-4177(2001)06-0751-04

\* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69876030.

MA Jian-ping male, doctoral student, was born in 1963. He has devoted himself to studying to the SiC semiconductor materials and device application.