

Ge 掺杂碳化硅晶体的生长缺陷

张福生¹, 陈秀芳^{1,2}, 崔潞心¹, 肖龙飞¹, 谢雪健¹, 徐现刚^{1,2}, 胡小波^{1,2}

(1. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 2. 全球能源互联网(山东)协同创新中心, 济南 250061)

摘 要: 采用物理气相传输法(PVT)制备了 2 英寸 Ge 掺杂和非掺 SiC 晶体, 并使用二次离子质谱仪(SIMS)、显微拉曼光谱(Raman spectra)仪、体式显微镜、激光共聚焦显微镜(LEXT)和高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)仪等测试手段对其进行了表征。结果表明, Ge 元素可以有效地掺入 SiC 晶体材料中, 且掺杂浓度达到 $2.52 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 伴随生长过程中 Ge 组份的消耗和泄漏, 掺杂浓度逐渐降低; 生长初期高浓度 Ge 掺杂会促使 6H-SiC 向 15R-SiC 晶型转化, 并随着生长过程中 Ge 浓度的降低快速地转回 6H-SiC 稳定生长。用 LEXT 显微镜观察发现, 生长初期过高的 Ge 掺杂导致空洞明显增多, 位错密度增加, 掺杂晶体中位错密度较非掺晶体增大一倍。HR-XRD 分析表明掺 Ge 能增大 SiC 晶格常数, 这将有利于提高与外延 III 族氮化物材料适配度, 并改善器件的性能。

关 键 词: 物理气相传输法; Ge 掺杂; SiC 晶体; 晶格常数

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Defects in Ge Doped SiC Crystals

ZHANG Fu-Sheng¹, CHEN Xiu-Fang^{1,2}, CUI Ying-Xin¹, XIAO Long-Fei¹,
XIE Xue-Jian¹, XU Xian-Gang^{1,2}, HU Xiao-Bo^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Collaborative Innovation Center for Global Energy Interconnection (Shandong), Jinan 250061, China)

Abstract: 2-inch Ge doped and undoped SiC crystals were grown by physical vapor transport (PVT) method and characterized by secondary ion mass spectrometry (SIMS), Raman spectroscopy, stereomicroscope, laser scanning confocal microscope (LEXT), high resolution X-ray diffractometry (HR-XRD). The experimental results showed that the element Ge was effectively doped into 6H-SiC crystal with doping level reaching up to $2.52 \times 10^{18}/\text{cm}^3$. Following crystal growth, the Ge concentration in crystal gradually dropped due to impurity source depletion and leakage. Raman mapping clearly shows that the excessive Ge doping can cause SiC polytype structure transformation from 6H-SiC into 15R-SiC at the initial crystal growth stage and then rapidly transform from 15R-SiC back into 6H-SiC following the Ge concentration reduction in the growth process. Microscopic observation indicates that the excessive Ge doping at initial growth stage results in the increase of hollow density and the multiply of dislocation. And the dislocation density in doped crystal is almost two-fold of that in undoped crystal. HR-XRD pattern demonstrates that the lattice parameters in Ge doped SiC crystal are enlarged because of a longer atomic bonds caused by Ge doping. Therefore, the Ge doped SiC substrates have smaller lattice mismatch with III-nitride materials, which is beneficial to the reduction of dislocations density and the improvement of device performance.

收稿日期: 2016-03-07; 收到修改稿日期: 2016-05-05

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2015AA033302); 国家自然科学基金(51321091, 51502156)

Hi-Tech Research and Development Program of China(863 Program)(2015AA033302); National Natural Science Foundation of China(51321091, 51502156)

作者简介: 张福生(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: wulizfs@163.com

通讯作者: 胡小波, 教授. E-mail: xbhu@sdu.edu.cn

Key words: physical vapor transport; Ge doping; SiC crystal; lattice parameters

碳化硅(SiC)作为第三代半导体材料的代表, 相对于常见的 Si 和 GaAs 等半导体材料, 具有宽带隙、高热导率和高饱和电子漂移速率等优点, 已成为耐高温、耐高压、大功率和抗辐照的半导体器件的优选材料^[1-3], 是目前半导体材料领域富有应用前景的材料之一, 可应用于半导体照明、航空航天探测、电力电子、微波通讯、核能探测及开发、卫星和汽车发动机等高温及抗辐射领域^[4]。

目前 SiC 的掺杂研究主要集中在 n 型杂质(氮、磷等)^[5-9]和 p 型杂质(硼、铝等)^[10-12]的工作上, 而较少研究 IV 族杂质元素(锗、锡等)的掺杂对于 SiC 晶体材料的影响。2001 年, Katulka 等^[13]采用掺 Ge 碳化硅衬底制作的二极管(SBD)和双极型晶体管(BJT), 具有优良的性能。由于 Ge 元素的存在可以降低电子器件接触电阻, 提高电子迁移率和寿命, 因此掺 Ge 碳化硅基底的异质结晶体管(HBT)中的电流增益提高了 50%, 并且初期电压增加了 33%^[14]。2015 年, Ghosh 等^[15]的理论模拟计算结果表明, 当 3C-SiC 中 Ge 的掺杂量达到 10.59wt%时, SiC 晶体结构发生转变, 并且能带结构也随之而改变, 由原来的间接带隙转变为直接带隙半导体。通过调整 Ge 的掺杂量来调节 SiC 材料的晶格参数和能带结构, 能更好地发挥 SiC 材料在能带工程中的应用, 使 SiC 器件有更多的结构可供选择, 同时也会大幅度提高器件性能。由此可见生长掺 Ge 的 SiC 晶体材料具有重要的应用价值。

Ge 掺杂 SiC 晶体材料能否发挥其应有的性能, 主要取决于生长的晶体质量。异质掺杂在 PVT 法生长碳化硅晶体中会引入典型的缺陷, 如寄生多型体、六边空洞、微管、基本螺位错(TSD)、刃位错(TED)、基平面位错(BPD)和包裹体等。这些缺陷会在很大程度上制约 SiC 晶体材料的应用。例如, Neudeck 等^[16]用实验证明了高压下微管处会形成等离子体使高压二极管的反向电压失效。因此, 掺 Ge 晶体的缺陷研究是十分重要的, 可以为掺杂 SiC 晶体生长实验提供反馈信息, 从而优化 Ge 掺杂 SiC 的生长条件, 得到高质量高掺杂的晶体材料。本工作将主要研究 Ge 掺杂碳化硅晶体的生长缺陷。

1 实验方法

1.1 样品的生长与制备

采用物理气相传输法(PVT)生长 Ge 掺杂和非掺

碳化硅晶体, 生长系统主要包括中频感应加热系统、真空系统、石墨材料组成的生长系统和冷却系统。使用 2 英寸正向 6H-SiC 硅面作为籽晶面, 生长温度 2100~2300℃, 生长压力 5~12 kPa, 详细生长方法同参考文献[17]。生长 Ge 掺杂晶体时, 使用金属 Ge 粉(Alfa Aesar, 纯度 99.999%)作为掺杂剂, 掺杂剂与 SiC 多晶粉料均匀混合后置于坩埚的底部。生长得到的掺杂和非掺晶体分别沿垂直和平行(0001)面切割, 每块晶体可得到 1 片中心纵切片和 6 片半圆 2 英寸横切片, 经过标准的研磨和抛光工艺后制得测试样品。生长初期和后期样品分别代指第 1 片和第 6 片横切片。

1.2 样品表征

使用 EAG 公司提供的 SIMS 对晶体掺杂浓度进行测试, 对多数元素的灵敏度可达到 ppm 甚至 ppb 量级。使用 Horiba HR800 共聚焦拉曼光谱仪对晶体晶型分布进行表征, 以 532 nm 固态激光器作为激发光源。使用 SEM 和 LEXT 显微镜对晶体中的缺陷进行表征。使用 Bruker D8 Discover 高分辨 X 射线衍射仪测试样品(006) 面的摇摆曲线, 表征晶体的结晶质量和晶格常数的变化。

2 结果与讨论

2.1 Ge 掺杂浓度

首先对 Ge 掺杂样品进行 SIMS 测试分析。图 1 为不同生长阶段的 Ge 浓度的对比曲线, 由图可以看出, 小范围内 Ge 的分布相对均匀, 大范围内差别较大; 生长初期样品中的 Ge 含量能够达到 $2.52 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, 而生长后期 Ge 含量降低到 $1.85 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。这是由

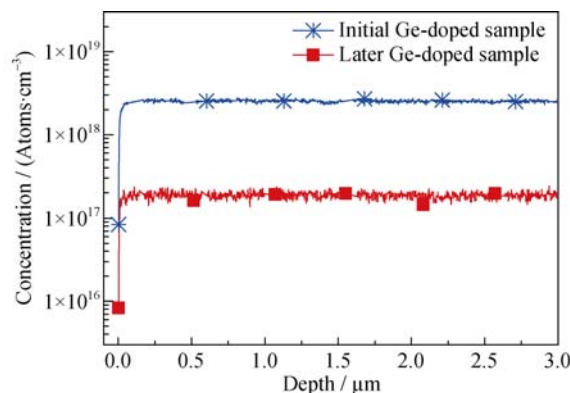


图 1 不同时期 Ge 掺杂 SiC 晶体样品的 SIMS 测试结果
Fig. 1 SIMS analysis of Ge doped SiC crystal samples grown at different stages

于 Ge 元素在生长初期的蒸汽压较大, 而随着生长时间的延长, Ge 组分的消耗和泄漏, 从而引起后期 Ge 掺杂量的急剧下降。通过计算可得体系中 Ge 的分凝系数只有 0.28%。因此, PVT 方法生长 Ge 掺杂 SiC 晶体时, 若不对 Ge 蒸汽压控制, 将会造成晶体中杂质含量的分布不均匀, 从而使晶体内部产生较大的内应力, 当应力超过材料强度极限时会造成晶体开裂^[18]。

2.2 Ge 掺杂 SiC 晶体的晶型

使用拉曼光谱分析仪对 Ge 掺杂和非掺样品进行晶型分析。不同 SiC 晶型由于结构不同, 声子拉曼光谱会表现出明显差别, 因此声子拉曼光谱是一种鉴定 SiC 多型的可靠方式。图 2(a)显示了 Ge 掺杂与相同条件下非掺样品的拉曼光谱。掺杂 Ge 后, 可以观察到 15R-SiC 多型(FTA 在 170 cm^{-1})与 6H-SiC 晶型(FTA 在 150 cm^{-1})的两个明显特征峰。为研究晶型夹杂在晶体中的分布特征, 对掺杂纵切样品进行了拉曼 mapping 扫描。图 2(b)展示了在籽晶附近的多型分布特征, 从图中可以看出 15R 多型在生长过程中反复出现, 并最终转回 6H-SiC 晶型。生长初期阶段由于 Ge 蒸汽压较大, 引起 C/Si 比变化, 15R 在

多处成核生长, 随着 15R 不断生长, Ge 组分不断损耗和泄漏, 晶型转回 6H 并稳定生长。

2.3 Ge 掺杂 SiC 晶体的典型缺陷

空洞是 SiC 晶体中的一种宏观缺陷, 形成原因是不同高度的台阶汇合时, 形成了包裹气腔, 一般具有规则的正六边形, 又称负晶。体式显微镜为透射模式, 景深大, 且视野范围宽, 因此可以很好地观察和统计晶体内部的宏观缺陷。图 3 所示为相同视野下看到掺杂初期和后期样品中的空洞情况。可以观察到初期样品中的空洞较多, 而后期样品仅在边缘部位看到少数空洞。这是由于生长初期 Ge 的饱和蒸汽压较大, 形成的热流较大, 生长稳定性差, 使得多处成核且各处的生长速率有差别, 最终导致生长初期在各处大量产生空洞。

为了研究 Ge 元素掺杂对晶体中位错缺陷的影响, 对样品进行腐蚀处理。采用熔融 KOH, 温度在 $500\sim 600^\circ\text{C}$, 晶片腐蚀时间 $10\sim 15\text{ min}$ 。图 4(a)与(b)分别为用 LEXT 显微镜观察到 Ge 掺杂和非掺样品的表面腐蚀形貌像, Ge 掺杂样品中位错密度比非掺样品增大一倍(图 4(c))。由于样品在加工时具有一定的倾斜角(见表 1), 在 LEXT 显微镜下除了能看到典

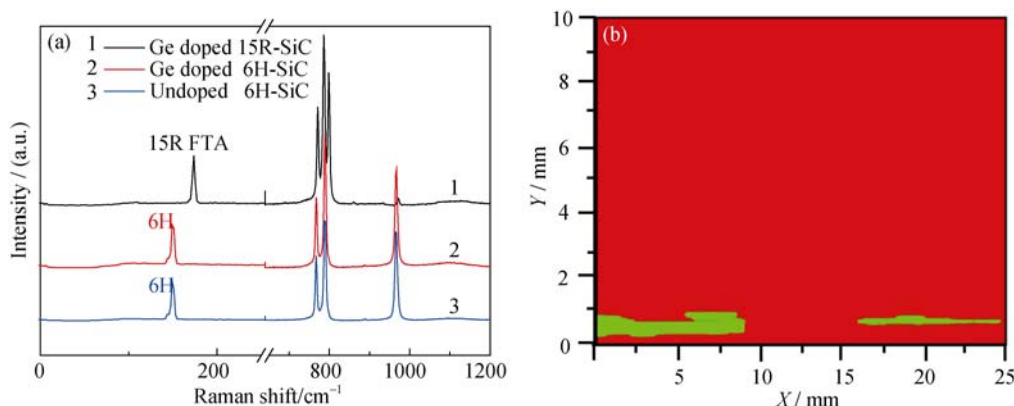


图 2 (a)掺杂样品与非掺样品拉曼图谱对比曲线和(b)Ge 掺杂纵切样品中 15R-SiC 多型(绿色部分)分布
Fig. 2 (a) Raman spectra of Ge doped and undoped SiC samples and (b) distribution of 15R-SiC polytype(green parts) in the longitudinal cut Ge doped SiC sample

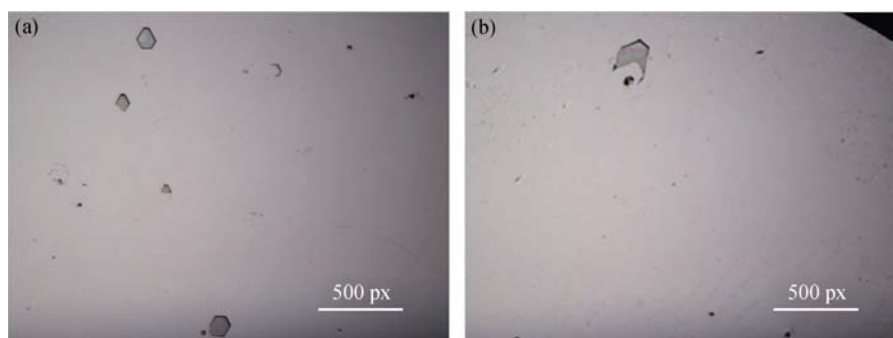


图 3 (a)生长初期和(b)生长后期 Ge 掺杂样品中空洞分布体式显微镜照片
Fig. 3 Distribution of hollow in (a) initial and (b) later Ge doped SiC samples

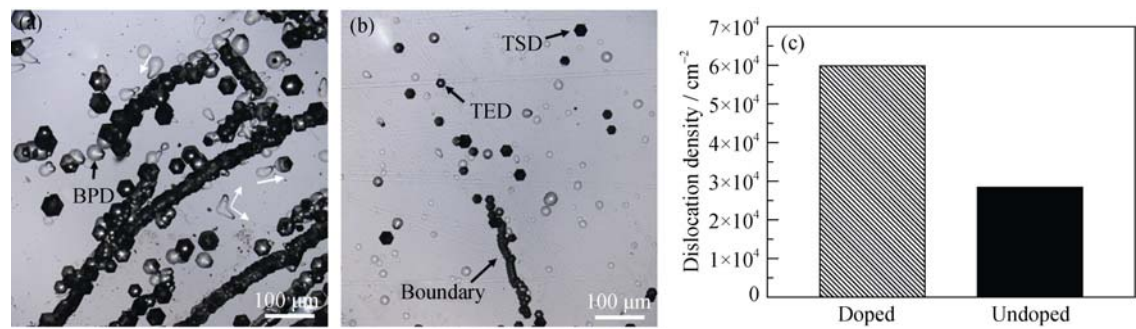


图 4 LEXT 显微镜观察的(a)Ge 掺杂样品和(b)非掺杂样品的腐蚀形貌像; (c)两类样品中位错密度统计对比图
Fig. 4 LEXT microscopic images of etched SiC crystal surface : (a) Ge doped and (b) undoped samples with their (c) dislocation statistics

表 1 高分辨 XRD 测试结果
Table 1 High resolution X-ray diffraction results

Samples	(006) $\omega/(^{\circ})$	(0012) $\omega/(^{\circ})$	Tilt angle $\Delta \omega/(^{\circ})$	(006) Bragg angle/ $(^{\circ})$	Lattice parameter C/nm	(006) FWHM/arcsec
Undoped	17.7188	37.6083	0.0808	17.7996	1.51193	17.71
Later Ge-doped	17.0757	36.9626	0.7220	17.7977	1.51209	50.39
Initial Ge-doped	16.8800	36.7484	0.9046	17.7846	1.51317	82.58

型的小角度晶界、螺型位错和刃型位错外, 还能看到基平面位错。基平面位错(BPD)经腐蚀后形成椭圆凹坑, 从图 4(a)中可以看出其取向(白色箭头代表)夹角存在一定的几何关系, 箭头夹角分别为 60° 、 120° 和 180° 。这是因为基平面位错的延伸方向为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, 存在三个等价的方向^[19]。但由于测试样品固定偏向原因, 部分取向的 BPD 未能显露出来。Ge 掺杂晶体中产生 BPD 的主要原因是由于生长面的组分浮游较大, 造成掺杂元素的非均匀分布, 而 Ge 原子半径大于取代位 Si 的原子半径^[14], 非均匀区域内应力较大, 将多出原子层来降低体系的自由能。因此, 为避免因掺杂不均而造成晶体中产生 BPD, 应当控制掺杂源的释放速度。

2.4 Ge 掺杂 SiC 晶体的结晶质量

为了表征 Ge 掺杂晶体的整体结晶质量和掺杂后晶格变化, 采用同一晶面的不同衍射级数方法进行绝对测量。首先将测量晶面的法线置于入射线和衍射线组成的平面内, 再分别对掺杂样品和非掺杂样品进行(006)和(0012)面衍射测试。根据布拉格定律推导, 得到如下关系:

$$2\sin(\omega_{006} + \Delta\omega) = \sin(\omega_{0012} + \Delta\omega) \tag{1}$$

式中 ω_{006} 和 ω_{0012} 均为测试值, 由此可以计算出样品的(001)面与加工表面的倾斜角 $\Delta\omega$ 。结合表 1 和图 5, 可以看出掺杂样品的半峰宽明显大于非掺杂样品, 表明 Ge 掺杂晶体的内部缺陷增多, 晶体结晶质量下降。并且可以看出(006)面的布拉格角明显减小,

说明晶体中晶格参数增大。

3 结论

采用 PVT 生长方法生长出 Ge 掺杂 SiC 晶体并研究了晶体的缺陷, 其中 Ge 掺杂浓度能达到 $2.52 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 。拉曼光谱 mapping 扫描分析了碳化硅样品中的多型分布特征并发现, Ge 掺杂会促使 SiC 在 PVT 生长初期由 6H-SiC 晶型向 15R-SiC 晶型转化。探讨了 Ge 掺杂引起生长初期空洞增多和基平面位错产生的机制。掺杂后结晶质量下降, (006)面对应的布拉格角明显减小, 掺杂后晶体的晶格参数增大。为了降低 Ge 掺杂分布不均匀造成缺陷增多的副效应,

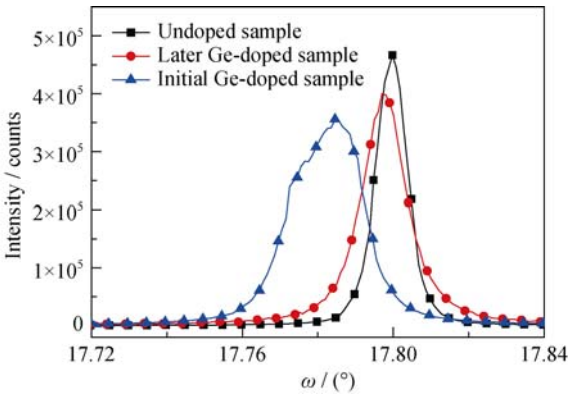


图 5 Ge 掺杂和非掺杂样品的(006)面高分辨 XRD 摇摆曲线
Fig. 5 HRXRD rocking curves of (006) diffraction peaks of Ge doped and undoped SiC samples

应当控制掺杂源的释放速率,使其均匀扩散到生长表面,从而得到高质量高掺杂的 Ge 掺杂 SiC 晶体材料。

参考文献:

- [1] CASADY J B, JOHNSON R W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review. *Solid-State Electronics*, 1996, **39(10)**: 1409–1422.
- [2] ITOH A, MATSUNAMI H. Single crystal growth of SiC and electronic devices. *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 1997, **22(2)**: 111–197.
- [3] SIERGIEJ R R, CLARKE R C, SRIRAM S, *et al.* Advances in SiC materials and devices: an industrial point of view. *Materials Science and Engineering: B*, 1999, **61**: 9–17.
- [4] MEHREGANY M, ZORMAN C A. SiC MEMS: opportunities and challenges for applications in harsh environments. *Thin Solid Films*, 1999, **355**: 518–524.
- [5] SHOR J S, BEMIS L, KURTZ A D. Characterization of monolithic n-type 6H-SiC piezoresistive sensing elements. *Electron Devices, IEEE Transactions On*, 1994, **41(5)**: 661–665.
- [6] UEMOTO T. Reduction of ohmic contact resistance on n-type 6H-SiC by heavy doping. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1995, **34(1A)**: L7.
- [7] MADHUSOODHANAN S, HATUA K, BHATTACHARYA S, *et al.* Comparison study of 12 kV n-type SiC IGBT with 10 kV SiC MOSFET and 6.5 kV Si IGBT based on 3L-NPC VSC applications. *IEEE*, 2012: 310–317.
- [8] HAMANO A, OHNO S, MINAMIDE H, *et al.* High-sensitivity high-resolution full-wafer imaging of the properties of large n-type SiC using the relative reflectance of two terahertz waves. *Materials Science Forum*, 2014, **778**: 491–494.
- [9] CHEN G, BAI S, LIU A, *et al.* Fabrication and application of 1.7 kV SiC-Schottky diodes. *Materials Science Forum*, 2015, **821**: 579–582.
- [10] CROFTON J, BARNES P A, WILLIAMS J R, *et al.* Contact resistance measurements on p-type 6H-SiC. *Applied Physics Letters*, 1993, **62(4)**: 384–386.
- [11] HEERA V, PANKNIN D, SKORUPA W. p-type doping of SiC by high dose Al implantation—problems and progress. *Applied Surface Science*, 2001, **184(1)**: 307–316.
- [12] DUIJN-ARNOLD A, IKOMA T, POLUEKTOV O G, *et al.* Electronic structure of the deep boron acceptor in boron-doped 6 H-SiC. *Physical Review B*, 1998, **57(3)**: 1607.
- [13] KATULKA G, ROE K, KOLODZEY J, *et al.* The electrical characteristics of silicon carbide alloyed with germanium. *Applied Surface Science*, 2001, **175**: 505–511.
- [14] ROE K J, DASHIELL M W, XUAN G, *et al.* Ge incorporation in SiC and the effects on device performance. *IEEE*, 2002: 201–206.
- [15] GHOSH A, VARADACHARI C. Theoretical derivations of a direct band gap semiconductor of SiC doped with Ge. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44(1)**: 167–176.
- [16] NEUDECK P G, POWELL J A. Performance limiting micropipe defects in silicon carbide wafers. *Electron Device Letters, IEEE*, 1994, **15(2)**: 63–65.
- [17] SONG SHENG, HU XIAO-BO, XU XIAN-GANG. Growth and characterization of semi-insulating SiC single crystal. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, **41(S1)**: 166–169.
- [18] HENS P, KÜNECKE U, KONIAS K, *et al.* Germanium incorporation during PVT bulk growth of silicon carbide. *Materials Science Forum*, 2009, **615**: 11–14.
- [19] SCHMITT E, STRAUBINGER T, RASP M, *et al.* Defect reduction in sublimation grown SiC bulk crystals. *Superlattices and Microstructures*, 2006, **40(4)**: 320–327.