

КАРБИД КРЕМНИЯ – АЛМАЗОПОДОБНЫЙ МАТЕРИАЛ

С УПРАВЛЯЕМЫМИ НАНОСТРУКТУРНО-ЗАВИСИМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Для обеспечения технологической независимости и конкурентоспособности государства в области материалов для компонентной базы электроники нового поколения с ранее недостижимыми режимами и условиями эксплуатации разработана основанная на приоритетных отечественных исследованиях технология выращивания объемных слитков широкозонного алмазоподобного полупроводникового карбида кремния с управляемой нанослоевой структурой и зависящими от нее физическими и химическими свойствами.

РЫНОК КАРБИДА КРЕМНИЯ

В 2008 году объем продаж изделий из монокристаллического карбида кремния (SiC) составил 2 млрд. долл. и за последний год вырос на 38%. В мире существует не более 10 компаний, которые занимаются разработкой технологии производства этого материала, причем около 90% от общего объема его производства приходится на США. Признанным лидером, а фактически монополистом (90% рынка США) в области производства монокристаллического SiC является Cree Inc. Только эта фирма, фактически используя в качестве технологического базиса «метод ЛЭТИ», занимается коммерческой продажей монокристаллического SiC и изделий из него.

На поставки карбидокремниевых подложек, эпитаксиальных структур и электронной компонентной базы на основе SiC существуют определенные и достаточно жесткие ограничения со стороны производителя, что вызывает значительный интерес к выходу на независимых поставщиков данного вида продукции со стороны крупнейших зарубежных производителей электроники.

Актуальность для России промышленной реализации отечественной разработки в этой сфере определяется отсутствием в стране устойчивого производства подложек и эпитаксиальных структур карбида кремния и ЭКБ на их основе, что значительно снижает экспортный потенциал страны в наукоемких областях.

КАРБИД КРЕМНИЯ – НАНОСТРУКТУРНО-ЗАВИСИМОЕ СЕМЕЙСТВО МАТЕРИАЛОВ

Карбид кремния по терминологии, принятой в первом разделе рубриката (Н) госкорпорации «Роснано», может быть

отнесен к наноматериалам, «макроскопические свойства которых определяются размерами и/или взаимным расположением элементов» [1]. Это слоистый материал, свойства которого зависят от порядка чередования наноразмерных элементов (слоев). Фактически SiC имеет кристаллическую слоистую сверхструктуру, построенную из элементарных слоев трех типов: А, В и С (рис.1), отличающихся друг от друга кристаллической упаковкой в пределах одного слоя. Период повторения их последовательности может варьироваться от десятков ангстрем до десятка нанометров, что обеспечивает формирование слоистых сверхрешеток, мак-

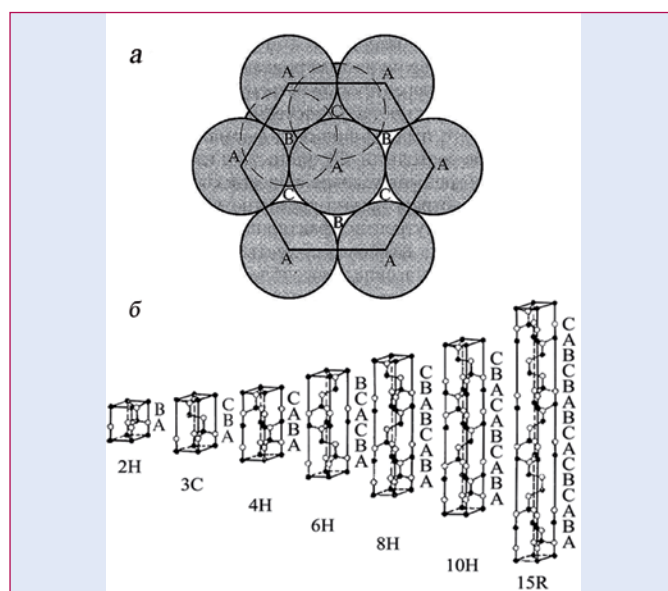


Рис.1 Структурное упорядочение семейства естественных сверхрешеток SiC: вид упаковок А, В, С в пределах слоя; элементарные ячейки основных слоистых модификаций

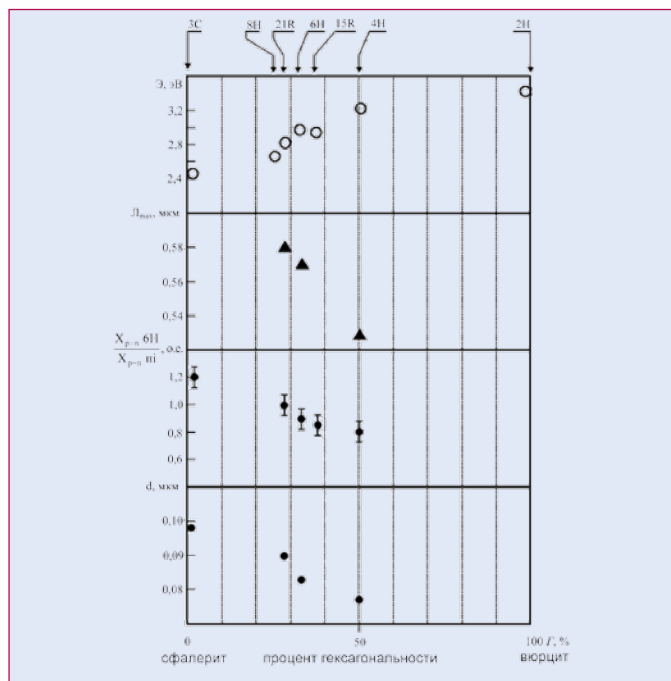


Рис.2 Экспериментально установленное влияние изменения метрической протяженности периода повторения нанослоевых композиций SiC на свойства материала: а) ширина запрещенной зоны; б) положение спектрального максимума люминесценции SiC, легированного бором; в) глубина залегания р-п-перехода; г) толщина слоя термического оксида на грани (0001) карбида кремния

роскопические свойства которых зависят от взаимного расположения таких слоев.

В результате при синтезе формируется ряд индивидуальных слоистых структурных модификаций, называемых поли-типами (3С, 2Н, 4Н, 6Н, 21R) и отличающихся электрофизическими (ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда), оптическими (коэффициенты поглощения, преломления) и химическими (скорость окисления, диффузии примесей) свойствами (рис.2).

Фактически, в рамках общей химической формулы – SiC – карбид кремния объединяет в себе семейство широкозонных материалов и является наноструктурированным слоистым

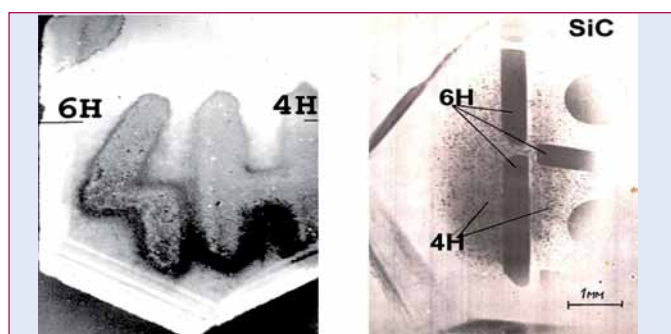


Рис.3 Управляемый рост слоистых структур SiC по заданной топологии. Люминесцентные топограммы латерально упорядоченных в эпитаксиальном слое SiC структурных модификаций 4Н и 6Н

полупроводником, макроскопические свойства которого зависят от взаимного расположения слоев, т. е. от последовательности их чередования и периода трансляции [2].

Разработанные в России процессы целенаправленного синтеза ряда слоистых композиций на основе кремния и углерода позволяют получать нанупорядоченный карбид кремния с заданными последовательностью чередования и периодом повторения слоев, что обеспечивает создание материала с заранее определенными функциональными свойствами (например, высокой подвижностью носителей заряда у политипа 4Н), пригодного для решения конкретных задач при изготовлении электронной компонентной базы (ЭКБ).

В основе разработанных процессов лежит критерий управления протяженностью слоевой структуры SiC как функции условий синтеза [3], базисом которого является кинетическая зависимость неравновесных процессов упорядочения от скорости поступления вещества на поверхность роста, температуры и методов подготовки поверхности подложки-затравки, основного и примесного состава ростовой среды. Этот критерий позволил определить условия управляемого получения промышленно значимых структурных модификаций SiC и целенаправленно формировать их композиции как слоевые, так и латеральные – в плоскости подложки затравки (рис.3).

На основе карбида кремния возможно также формирование объектов, представляющих собой гетероструктуры в виде сочетания различных модификаций SiC: кубической и гексагональных 3С-2Н, 3С-6Н, а также гетероструктурных наноконпозиций этого соединения с другими материалами, идеально сочетающимися с ним кристаллохимически и термомеханически: нитридами алюминия и галлия [4].

Следует также отметить, что последние исследования указывают на возможность стимулированного подложкой матричного устойчивого псевдоморфного (наследующего при эпитаксии структуру подложки другого материала) синтеза других структурных модификаций нитридов алюминия и галлия, для которых обычно характерна структура вюрцита (политип 2Н), что значительно расширяет функциональные возможности материалов и их композиций.

КАРБИД КРЕМНИЯ – АЛМАЗОПОДОБНЫЙ ШИРОКОЗОННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

Среди вышеуказанного семейства широкозонных материалов (рис.4) карбид кремния выделяет высокая температура Дебая, характеризующая его устойчивость к внешним воздействиям. Чрезвычайно ценным качеством является также достаточно высокая теплопроводность SiC, уступающая лишь алмазу, но в несколько раз превосходящая аналогичный параметр для меди.

Такие особенности материалов на основе карбида кремния не могли остаться незамеченными исследователями и раз-

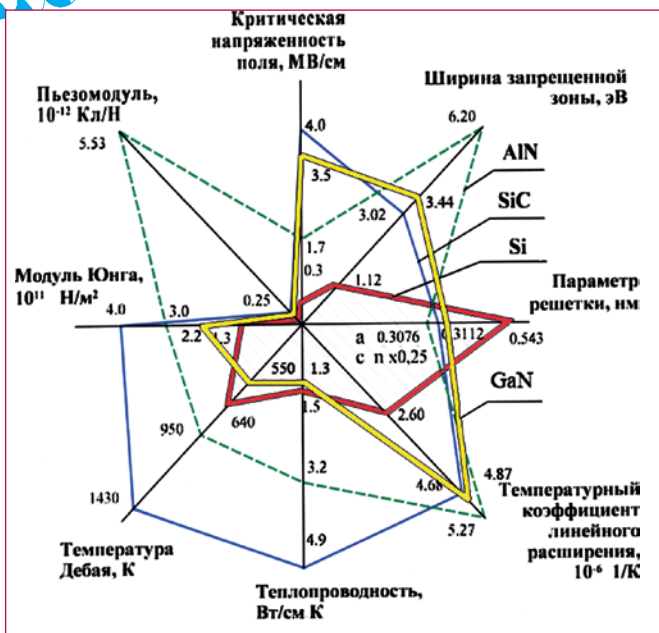


Рис.4 Сравнение основных свойств материалов электронной техники Si, SiC, GaN, AlN

работчиками ЭКБ. В области силовой, в том числе быстродействующей электроники наибольший интерес представляют эпитаксиальные структуры на его основе; в СВЧ-электронике повышенной мощности доминируют композиции GaN/AlN/SiC; в оптоэлектронике особый интерес представляют структуры GaAlN/SiC, обеспечивающие излучение, в том числе в УФ-области спектра. Для микросистемной техники важны твердость и теплопроводность SiC, наличие пьезоэффекта у кристаллохимически совместимого с ним нитрида алюминия.

Во многом конечный успех в создании современной ЭКБ определяется решением проблемы подложки, т.е. SiC-субстрата, к которому могут предъявляться различные требования. Главным среди них остается стоимость.

Целесообразно выделить ряд технических требований, предъявляемых к подложкам SiC и определяющих эффективность создания на их основе широкой номенклатуры ЭКБ:

- диаметр - 50,8 ... 101,6 мм;
- толщина - 350 ± 50 мкм;
- структурная политипная однородность - 4Н или 6Н;
- удельное сопротивление - $10^{-3} - 10^{12}$ Ом·см;
- тип проводимости - n-(азот) p-(алюминий);
- плотность дислокаций - $< 10^3$ см⁻²;
- плотность микропор - < 5 см⁻².

Дополнительные требования могут выдвигаться в отношении качества подготовки подложки с учетом реализации последующих процессов эпитаксии SiC или соединений Me^{III}N^V, осуществляемых, как правило, методом CVD, т.е. осаждением из газовой фазы или MBE – молекулярной эпитаксией в глубоком вакууме. Следует отметить, что в настоящее время при выполнении определенной совокупности вышеуказанных требований стоимость одного квадратного дюйма подложки SiC в среднем составляет не менее 100 долл.

РОССИЙСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SiC – «МЕТОД ЛЭТИ»

Выращивание монокристаллов карбида кремния представляет собой достаточно сложную техническую задачу. Главной проблемой при получении кристаллов SiC является отсутствие у него при реально технически достижимых давлениях жидкой фазы, а также высокие температуры синтеза этого алмазоподобного материала.

При выращивании полупроводниковых монокристаллов карбида кремния наиболее распространенным является метод сублимации, т.е. испарение и конденсация синтезируемого материала.

Впервые для получения кристаллического материала методом сублимации был предложен в конце XIX века Ачесоном и до сих пор используется лишь с небольшими изменениями. Вместе с тем, кристаллический карбид кремния для производства абразивов, получаемый этим методом, имеет два основных недостатка, препятствующих его использованию в электронике – неконтролируемое структуро- и формообразование кристаллов и их сильное загрязнение.

Новой точкой отсчета в развитии технологии получения монокристаллов полупроводникового SiC методом сублимации явилась работа голландского физика Лели [5]. Кристаллы, выращиваемые по его методу, позволили провести исследования основных фундаментальных свойств карбида кремния и изготовить первые полупроводниковые приборы на этом материале. Вместе с тем, оба представленных метода принципиально не позволяли выращивать кристаллы SiC большого размера, пригодные для серийного производства электронных приборов.

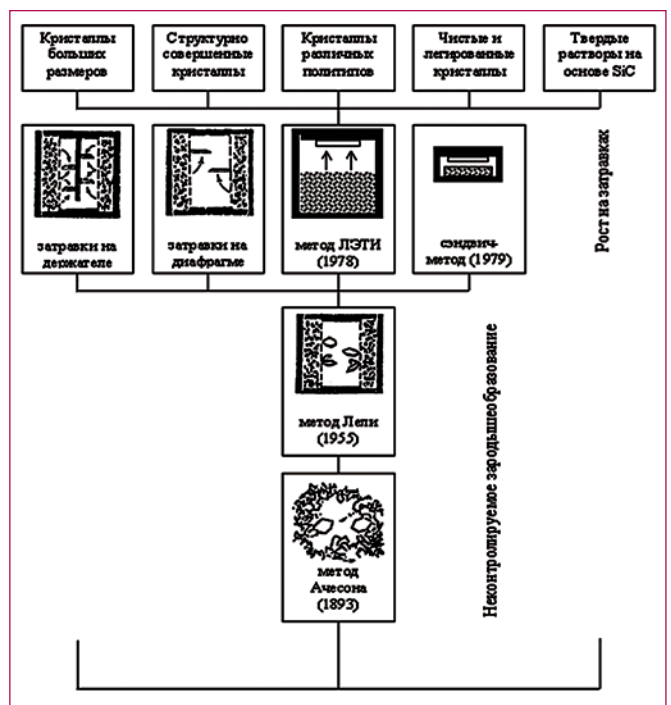


Рис.5 Эволюция сублимационных методов получения кристаллов карбида кремния

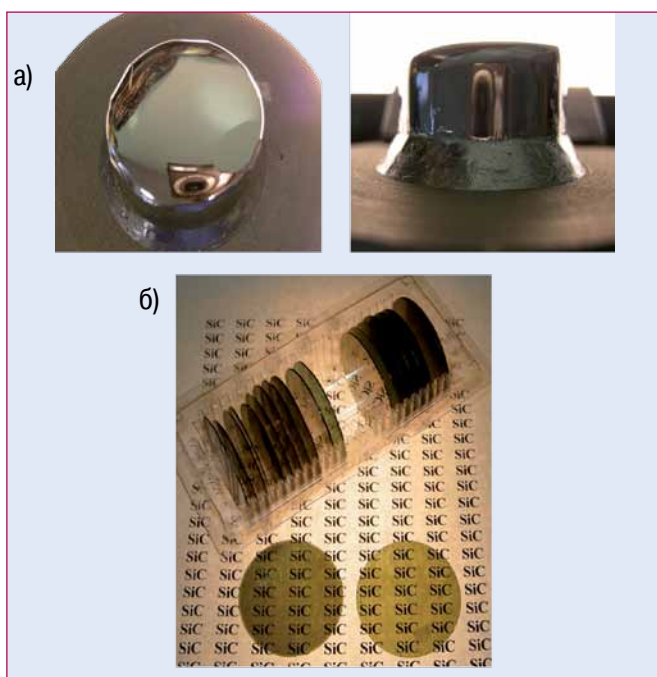


Рис.6 Монокристаллы SiC диаметром 75 мм, выращенные по «методу ЛЭТИ»: а) слитки (вид сверху и сбоку); б) монокристаллические подложки после резки слитков

Комплексные исследования массопереноса, термодинамики процессов в газовой фазе, кинетики кристаллизации и структурообразования политипов при выращивании карбида кремния [3, 4, 6], обеспечили более глубокое понимание осо-

бенностей сублимационного роста SiC и позволили сформировать основу для нового подхода к синтезу монокристаллических слитков данного бинарного соединения.

Впервые результаты по выращиванию объемных монокристаллов-слитков SiC были представлены сотрудниками Ленинградского электротехнического института (ЛЭТИ) Ю.М. Таировым и В.Ф. Цветковым на Первой европейской конференции по выращиванию кристаллов из газовой фазы (Цюрих, Швейцария, 1976 г.), а первая полномасштабная публикация по выращиванию кристаллов SiC, получившему название «метод ЛЭТИ», появилась в 1978 году [7].

В основу метода были положены: классическая схема конденсации пересыщенного пара на монокристалл-затравку (управление процессом зародышеобразования), ограничение на начальном этапе скорости кристаллизации за счет реализации данной стадии в атмосфере инертного газа (подавление спонтанного зарождения и образования поликристалла) и откачка инертного газа из камеры вплоть до достаточно высокого вакуума (обеспечение постепенного увеличения скорости роста до нескольких миллиметров в час). В качестве затравок использовались монокристаллы гексоганальной формы, размером не более 20x20 мм², полученные методом Лели, а в качестве источника материала – поликристаллический карбид кремния, синтезируемый из кремния и углерода полупроводниковой чистоты.



Рис.7 Экспериментальный образец слитка SiC диаметром более 100 мм (вид сверху)

Понимание основных закономерностей сублимационного роста кристаллов позволило разработать конструкцию и методику выращивания объемных монокристаллов SiC больших размеров.

Эволюция методов получения кристаллов карбида кремния проиллюстрирована на рис.5.

В настоящее время в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» коммерчески доступны монокристаллы SiC диаметром 75 мм (рис.6). Такие размеры позволяют применять базовые процессы планарной технологии и создавать на основе кристаллов-подложек SiC различные типы приборов силовой и высокочастотной электроники, оптоэлектроники и микросистемной техники.

В разработке находится метод изготовления слитков карбида кремния диаметром 100 мм (рис.7).

В целом следует отметить, что освоение промышленного производства широкозонного алмазоподобного материала с наноразмерно-зависимыми функциональными свойствами и как следствие карбидокремниевых подложек и эпитаксиальных структур, а также разработка конструктивно-технологических решений для реализации ЭКБ силовой и СВЧ-электроники, оптоэлектроники и микросистемной техники на основе композиций GaN, AlN, SiC позволит перейти к серийному отечественному производству технически востребованных и коммерчески эффективных электронных изделий нового поколения, в том числе:

- приборов силовой электроники для эксплуатации в системах с повышенными значениями напряжений (более 6 кВ) и плотностей тока (до $5 \times 10^3 \text{ А/см}^2$);
- приборов высокочастотной электроники для эксплуатации в системах с повышенными значениями показателя «мощность-частота» (до 10^4 Вт за 10^{-11} с);
- датчиков основных функциональных величин (температуры, давления, потока) для эксплуатации в условиях высоких температур (более 400°C), радиации (до 10^{16} нейтронов/ см^2), агрессивных сред;
- светоизлучающих низковольтных (2–3 В) ресурсосберегающих светотехнических систем.

Достижение указанных целей позволит обеспечить технологическую независимость и конкурентоспособность России в стратегически и экономически эффективных наукоемких областях при создании техники нового поколения с ранее недостижимыми энергетическими, частотными, массогабаритными параметрами, режимами и условиями эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. 7 шагов к созданию бизнеса: Руководство заявителя. Государственная корпорация «Роснано». – М., 2008, с. 15.
2. Верма А.А. и Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. – М.: Мир, 1969, с. 273.
3. Кальнин А.А., Лучинин В.В., Нойберт Ф., Таиров Ю.М. Закономерность эволюции кристаллической структуры при синтезе веществ, обладающих множеством структурно-устойчивых состояний. – Журнал технической физики, 1984, т. 54, вып.7, с. 1388–1390.
4. Лучинин В.В., Таиров Ю.М. Гетероэпитаксиальная композиция: редкий политип карбида кремния 2Н на изолирующей подложке: нитрид алюминия-сапфир. – Письма в ЖТФ, 1984, т.10, вып. 14, с. 873.
5. Lely J.A. Darstellung von Einkristallen von Siliciumcarbid und Beherrschung von Art und menge der Eingebauten Verunreinigungen. – Ber. Dt. Keram. Ges. (1955), vol. 32, p. 229.
6. Авров Д.Д., Булатов А.В., Дорожкин С.М., Лебедев А.О., Таиров Ю.М. Рост слитков карбида кремния политипа 4Н на затравках с плоскостью (10-10). – ФТП, 2008, т. 42, вып. 12, с. 1483–1487.
7. Tairov Yu.M. and Tsvetkov V.F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. – J. Crystal Growth., 1978, vol. 43, p. 209.

Военные нанотехнологии Возможности применения и превентивного контроля вооружений

Ю. Альтман

Издание 2-е, дополненное
и исправленное.

М.: Техносфера, 2008. – 424 с.

ISBN 978-5-94836-175-8

Цена: 325 р.



Книга является первым систематическим обзором потенциальных военных приложений нанотехнологий. В ближайшие 10-20 лет могут быть созданы сверхмалые компьютеры, более легкие и прочные материалы, новые типы оружия и даже имплантаты, вводимые в организм военнослужащих.

Перспективы военных нанотехнологий рассматриваются прежде всего с точки зрения международной безопасности и предотвращения новой гонки вооружений.

Монография полезна для ученых, инженеров и преподавателей высшей школы, студентов и аспирантов, бакалавров и магистров, специализирующихся в области нанотехнологии и наноматериалов, микро- и наносистемной техники.