

Aradi Bálint

Szilíciumkarbidbeli p -típusú adalékok
hidrogén általi passzivációjának
vizsgálata számítógépes modellezéssel

PhD disszertáció – Tézisfüzet

Témavezető:
Dr. Deák Péter
egyetemi tanár

BME Atomfizika Tanszék
2003

1. A kutatások előzménye

A manapság használt félvezetők túlnyomó többsége szilíciumalapú. A szilícium sikere egyrészt abban rejlik, hogy szinte kifogyhatatlan mennyiségben található meg a természetben, másrészt pedig, hogy a több évtizedes kutatói munkának köszönhetően az egykristály előállítása, adalékolása és az elektronikai eszközök készítése olcsó és kiváló minőséget produkáló rutinfeladattá vált. Ugyanakkor, anyagi tulajdonságaiból kifolyólag erős korlátokkal rendelkezik a nagy feszültségű, nagy teljesítményű ill. szélsőséges körülmények (magas hőmérséklet, erős radioaktív sugárzás) között működő alkalmazások terén. Az alkalmazhatóság ezeken a területeken a széles tiltott sávú IV. oszlopbeli félvezetők és III-V vegyületfélvezetők esetén adott.

A legjobb paraméterekkel ezek közül a gyémánt rendelkezik, ám félvezető alapanyagként történő használata – jórészt a nagyméretű egykristályszelet létrehozásával, valamint az anyag n -típusú adalékolásával kapcsolatos problémákból kifolyólag – ma még nem megoldott. A szilíciumkarbid ezzel szemben ma már gazdaságosan előállítható elektronikai eszközkészítésre alkalmas méretben (4”), így az egyik legígéretesebb alapanyagának számít a nagyteljesítményű és magas hőmérsékleten működő félvezetőeszközök számára.

Az alkalmazhatóság további kritikus feltétele a nagy tisztaságban történő előállítás és a jól kontrollálható adalékolás, ezek nélkül ugyanis nem lehet kiszámíthatóan működő félvezetőeszközöket gyártani. Az előállítás során képtelenség teljesen megakadályozni, hogy nemkívánt szennyezők kerüljenek az anyagba, így kiemelten fontos, hogy megértsük és kezelni tudjuk az általuk okozott hatásokat. Különösen igaz ez a hidrogénszennyezésre, amely számos félvezetőtechnológiai lépés velejárója. A szilíciumkarbid esetében a hidrogén jelentőségét tovább növeli, hogy a gyakorlatban alkalmazott eszközöket tömbi kristályszeletekre epitaxiálisan növesztett rétegekben hozzák létre. Az epitaxiális növesztés kémiai gőzleválasztással történik, többnyire SiH_4 és C_3H_8 prekursor-molekulákkal. A p -típusú (leginkább bórral és alumíniummal történő) adalékoláshoz a növesztés során a H_2 vivőgázba B-t ill. Al-t tartalmazó, hidrogéntartalmú gázokat (B_2H_6 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) kevernek, így a hidrogén jelentős mennyiségben van jelen az előállítás során. Mivel a hidrogén a növesztésen kívül más technológiai műveletek során (pl. H-plazma marás) is bekerülhet az anyagba, hatásának vizsgálata kiemelt fontosságú.

Disszertációmban kvantummechanikai modellezés útján azt vizsgálom, hogyan

hat a szilíciumkarbidba kerülő hidrogén a p -típusú B- és Al-adalékokra. A kérdéskör szervesen összefügg a hidrogén bekerülésének és az anyagban történő mozgásának kérdésével, hiszen ez is előfeltétele annak, hogy az anyagban található akceptorok és a hidrogén kölcsönhatásba léphessenek egymással. A disszertációmban ismertetett kutatás ezért a hidrogén–akceptor kölcsönhatás vizsgálata mellett a hidrogén diffúziójára és a legjellemzőbb szerkezeti hibákkal, a vakanciákkal történő kölcsönhatására is kiterjedt, ezek ugyanis, a más félvezetőkben (pl. szilíciumban) tapasztaltakkal összhangban, meghatározó hatással vannak a hidrogén mozgására a rácsban.

2. Számítási módszerek

A számításaim során a szilárdtestet és a benne található ponthibát a szupercella-módszerrel modelleztem, amelynél a hibát és az általa megváltoztatott rácsrészt (ún. klasztert) egységként kezelve és periodikus határfeltétellel ellátva egy translációs-szimmetrikus rács (ún. szuperrács) adódik, így a reciproktér-formalizmus megtartása mellett szimulálható a klaszter beágyazódása a tökéletes rácsba. A szilíciumkarbid $4H$ politípusa esetén 96 atomos klasztert (hexagonális szuperrácsot), a $3C$ politípus esetén pedig 128 atomos klasztert (fcc szuperrácsot) használtam. A Brillouin-zónára vett integrálást mindkét esetben a $2 \times 2 \times 2$ -es Monkhorst–Pack-sémában szereplő \mathbf{k} -pontokban vett értékek összegzésével helyettesítettem.

A modellrendszerekre érvényes teljes energiát a sűrűségfüggvény-elmélet lokálissűrűség-közelítésében oldottam meg Perdew–Zunger kicserélődési és korrelációs funkcionállal. A magokat a Born–Oppenheimer-közelítés értelmében statikusnak tekintettem, az egyensúlyi geometriát a rendszer magkoordináták függvényében számolt energiájának minimalizálásával határoztam meg, miközben a hiba környezetét harmadik szomszédig relaxáltattam. A tökéletes cellák rácsállandója a kísérleti rácsállandóval egyezett meg. A számítások során síkhullámbázist használtam, a sorfejtésben résztvevő legnagyobb kinetikus energiájú síkhullám energiája 36 Ry ill. 32 Ry volt a $4H$ ill. a $3C$ politípusban. A számítások során Troullier–Martins normatartó pszeudopotenciálokat alkalmaztam. A számításokhoz az FHI98MD kódot használtam.

A módszer által szisztematikusan alul becsült tiltottsáv-szélességből szár-

mazó hibát, az eredetileg (Green-függvényes módszerek esetén) önkonzisztens Baraff–Schlüter-módszer *a posteriori* alkalmazásával korrigáltam. A véges szupercellaméret miatt fellépő hiba–hiba kölcsönhatás a lokalizált hibaszintek diszperziójához vezet. A lokalizált hibaszintek izolált hiba esetén érvényes helyét szoroskötés-módszeren alapuló illesztés segítségével határoztam meg a különböző \mathbf{k} -pontokban számolt értékekből. Mivel az általam használt kód nem képes spinpolarizáltan számolni, az $S \neq 0$ állapotok energiáját szakirodalomból vett értékek segítségével korrigáltam. A töltött szennyezők koncentrációját a koncentrációkat a képződési energia függvényében megadó statisztikus fizikai egyenlet és a félvezetőkre vonatkozó semlegességi egyenlet önkonzisztens módon történő megoldásával határoztam meg.

A zérusponthoz tartozó lokális rezgési módusok számítása síkhullámbázissal túlságosan erőforrásigényes feladat, ezért erre a lokalizált, nem kontrahált, (preoptimált exponenciális) Gauss-típusú bázist használó AIMPRO program szupercella-változatát használtam. Mivel ez a program a számítások elvégzésekor még nem volt képes hexagonális szupercellák kezelésére, a számítás 64 atomos $2 \times 2 \times 2$ -es (egyszerű köbös) $3C$ -SiC szupercellában, $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ közelítésben Bachelet–Hamann–Schlüter-pseudopotenciállal történt. A bázis négy s - és négy p - ill. két s - és két p -típusú Gauss-függvényt tartalmazott a szilícium és a szén ill. a hidrogén esetén. Ezen felül minden kötéscentrumban egy s -típusú Gauss-függvény volt a polarizációs pályák szimulálására. A harmonikus közelítésben számított lokális módusok kiválasztása az atomok rezgési amplitúdójának nagysága alapján történt.

3. Eredmények összefoglalása – tézispontok

Kutatásaim célja a szilíciumkarbiddal p -típusú B- és Al-adalékok hidrogán által történő passzivációjának vizsgálata volt. Ezen kérdéskör tanulmányozásához szükséges a hidrogén anyagba történő bekerülésének és a benne történő viselkedésének ismerete. A kutatásaimban az alábbiakat tekintem saját, önálló, új eredményeimnek:

Tézispontok

1. Megállapítottam, hogy az intersticiális hidrogén a köbös $3C$ -SiC-ban sekély donorként viselkedik, míg a hexagonális $4H$ politípusban egy negatív U tu-

lajdonságú amfoter csapda. Az intersticiális hidrogén p -típusú adalékolás esetén mindkét politípusban pozitívan töltött, ami elősegíti a komplexumképződést a negatívan töltött akceptorok és a hidrogén között [2, 8].

2. Kiszámítottam az intersticiális hidrogén és a szén- ill. szilíciumvakancia közötti reakciók energetikáját $4H$ -SiC-ban. Számításaim szerint sugárkárosodott mintákban a hidrogéndiffúzió effektív aktivációs energiája az adalékolási szinttől függően 3,5 eV és 5,3 eV közé esik, ami jól egyezik a kísérletileg mért 3,5 és 4,9 eV közötti értékekkel [1].
3. Kiszámítottam a beépült hidrogén koncentrációját különböző hidrogénezési eljárásokat szimuláló környezeti feltételek mellett, és ezáltal becslést tudtam adni az adott módszer hidrogénbeviteli hatékonyságára. Megmutattam, hogy p -típusú anyagban a pozitív intersticiális hidrogén adja szinte a teljes bevitt hidrogénkoncentrációt, míg n -típusú anyagban a $V_{Si} + 2H$ dominál. Megmutattam, hogy a CVD-növesztett mintákban az n -típusú esetben a hidrogén a mérési küszöb alatti koncentrációban van jelen, ami összhangban van a kísérletekkel. Megmutattam, hogy a közvetlenül beépülő hidrogénmolekulák koncentrációja elhanyagolható, ám $E_F \approx E_V + 2,2$ eV-os Fermi-szintnél képződhet molekula intersticiális hidrogénből [1, 2, 8].
4. Megmutattam, hogy az intrinszik, sugárzaskárosodástól mentes $4H$ -SiC-ban a pozitívan töltött hidrogén diffúziójának felső korlátja 0,4 eV, így a szokásos növesztési hőmérséklet esetén (1500°C) a diffúzió igen gyors [1, 7].
5. A p -típusú adalékként használt bór és alumínium által létrehozott szubsztitúciós hibákra vonatkozó számításokkal megmutattam, hogy ezek az atomok elektromosan passzív komplexumokat képeznek a szilíciumkarbidban található intersticiális hidrogénnel. Ez magyarázatot ad a B- és Al-adalékolt SiC-ban hidrogénes atmoszférában történő hőkezelés hatására bekövetkező szabadöltéshordozó-csökkenésre. A stabil B+H és Al+H komplexumok disszociációs energiájára általam számolt érték (2,4 és 1,5 eV) összhangban van a kísérletileg mért eredményekkel (2,4 és 1,6 eV). A két eset közötti eltérő értékre a számított egyensúlyi konfigurációk jellege ad magyarázatot. Egyben magyarázatot adtam a p -típusú mintákban megfigyelt hidrogéndiffúzió effektív aktivációs energiájára is [4, 5].

6. Megállapítottam, hogy a CVD-növesztés körülményei között a bór – az alumíniummal ellentétben – nem atomosan, hanem B+H komplexumok formájában épül be a szilíciumkarbidba. Ez magyarázatot ad arra, hogy a bórral adalékolt CVD-növesztett mintákban a hidrogén koncentrációja miért egyezik meg körülbelül a beépült bóréval, és miért kisebb az alumíniumadalékolt mintákban körülbelül két nagyságrenddel a beépült alumíniuménál [6, 9].
7. Megmutattam, hogy a hidrogén segítségével befolyásolható az anyagba beépülő bór akceptorok aktivációs energiája. A bór hidrogén jelenlétében a szilícium helyét, míg hidrogén hiányában a szén helyét preferálja a beépülés során. Ez magyarázatot szolgáltathat arra, hogy miért keletkeznek az implantáció során mély, a növesztés közbeni adalékolás során pedig sekély bór akceptorok [3].

Az eredmények felhasználása

Egy félvezető felhasználása szempontjából alapvető fontosságú, hogy a töltéshordozók koncentrációja igény szerint szabályozható legyen. A technológiai lépések során a félvezetőben keletkező hibák (szerkezeti hibák és szennyező atomok) hatással vannak a szabad töltéshordozók koncentrációjára, így fontos ezek ismerete, valamint az egymással és az adalékatomokkal létre jövő kölcsönhatásaiknak megértése.

Az általam szilíciumkarbidra végzett számítások ehhez a megértési folyamat-hoz járultak hozzá. Számításaim révén becslést adtam arra, hogy a különböző, technológiai szempontból releváns körülmények között mennyi hidrogén kerül az anyagba. Megmutattam, hogy a bekerült hidrogén passziválhatja az anyagban található *p*-típusú B- és Al-adalékokat (csökkentve ezáltal a szabad töltéshordozók számát) és számszerű értéket adtam az adalékok reaktivációjához szükséges energiára. Számításaim révén rámutattam arra is, hogy a szilíciumkarbid növesztésekor a hidrogén alapvetően befolyásolhatja az adalékolásként bevitt bór által létre hozott akceptorok aktivációs energiáját. Mindezek számos, eddig megmagyarázatlan kísérleti tényre adnak magyarázatot, valamint jelentős segítséget jelentenek ahhoz, hogy a szilíciumkarbid a gyakorlatban is a magas hőmérsékleten vagy nagy teljesítménnyel működő félvezetőeszközök alapanyagává válhasson.

A Deák Péter vezetésével és Gali Ádámmal együttműködésben végzett mun-

kásságom eredményességét és nemzetközi elismertségét az is jelzi, hogy a 2003 szeptemberében a Springer Kiadó gondozásában megjelenő „Recent Advances in SiC research” című könyvben, amelynek összeállításánál a szerkesztők a kísérleti fizikusok igényeit tartották szem előtt, a hidrogénnel foglalkozó fejezet megírására elméleti csoportunkat kérték fel.

A tézispontokhoz kapcsolódó közleményeim

Könyv:

- [1] P. Deák, A. Gali és B. Aradi,
Hydrogen in SiC,
fejezet a „Recent advances in SiC research” című könyvben,
Springer, Berlin, 2003, nyomdában.

Folyóirat:

- [2] B. Aradi, A. Gali, P. Deák, J. E. Lowther, N. T. Son, E. Janzén W. J. Choyke,
Ab initio density-functional supercell calculations of hydrogen defects in cubic SiC,
Physical Review B **63** (2001), 245202.
- [3] B. Aradi, P. Deák, N. T. Son, E. Janzén, W. J. Choyke és R. P. Devaty,
Impurity-controlled dopant activation: Hydrogen-determined site selection of boron in silicon carbide,
Applied Physics Letters **79** (2001), 2746.
- [4] B. Aradi, A. Gali, P. Deák, N. T. Son és E. Janzén,
Passivation of p-type dopants in 4H-SiC by hydrogen,
Physica B **308-310** (2001), 722.
- [5] P. Deák, B. Aradi és A. Gali,
Boron and aluminium doping in SiC and its passivation by hydrogen,
Journal of Physics: Condensed Matter **13** (2001), 9019.
- [6] P. Deák, B. Aradi, A. Gali és U. Gerstmann,
„Some like it shallower” – p-type doping in SiC,

Physica Status Solidi (b) **235** (2003), 139.

- [7] B. Aradi, A. Gali és P. Deák,
Diffusion of the positive interstitial hydrogen in 4H-SiC,
Physical Review B, előkészületben.

Referált konferenciakiadvány:

- [8] P. Deák, B. Aradi, A. Gali, W. J. Choyke, N. T. Son és E. Janzén,
Theory of hydrogen-related defects in SiC,
Material Science Forum **353-356** (2001), 421.
- [9] B. Aradi, A. Gali, P. Deák, N. Son és E. Janzén,
Impurity-Controlled Dopant Activation - The Role of Hydrogen in p-Type Doping of SiC,
Material Science Forum **389-393** (2002), 561.

Egyéb közlemények

Referált folyóirat:

- A. Gali, B. Aradi, P. Deák, W. J. Choyke és N. T. Son,
Overcoordinated Hydrogens in the Carbon Vacancy -Donor Centers of SiC,
Physical Review Letters **84** (2000), 4926.
- B. Aradi, J. E. Lowther, P. Deák és A. Leitch,
Super-cell calculation of the nitrogen defect in diamond and cubic silicon carbide,
Diamond and Related Materials **9** (2000), 1471.
- A. Gali, B. Aradi, D. Heringer, W. J. Choyke, R. P. Devaty és S. Bai,
Anharmonicity of the C-H stretch mode in SiC: Unambiguous identification of hydrogen-silicon vacancy defect,
Applied Physics Letters **80** (2002), 237.

Referált konferenciakiadvány:

P. Deák, A. Gali, B. Aradi, N. T. Son, E. Janzén és W. J. Choyke,
Vacancies and their complexes with hydrogen in SiC,
Material Science Forum **338-342** (2000), 817.

B. Aradi, A. Gali, P. Deák, E. Rauls, Th. Frauenheim és N. T. Son,
Boron centers in 4H-SiC,
Material Science Forum **353-356** (2001), 455.