

Применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при получении шихты для производства объемных монокристаллов карбида кремния

В. А. Неверов, Б. Ф. Мамин, Р. И. Сидоров, Д. А. Скворцов

*С целью создания условий для промышленного производства современных отечественных полупроводниковых материалов для нужд силовой и микроэлектроники методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получена шихта, необходимая для роста объемных монокристаллов карбида кремния 4Н-политипа диаметром 100 мм (150 мм – в перспективе). Синтез шихты реализован на промышленных установках ростовых систем *BaSiC-T (PVATepIa)* с использованием ряда конструктивных элементов их тепловой зоны. Проведен анализ гранулометрического, фазового и политипного состава дисперсных порошков *SiC*-шихты, полученных при различных условиях синтеза.*

Ключевые слова: карбид кремния, шихта, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

Ссылка: Неверов В. А., Мамин Б. Ф., Сидоров Р. И., Скворцов Д. А. // Прикладная физика. 2020. № 4. С. 74.

Reference: V. A. Neverov, B. F. Mamin, R. I. Sidorov, and D. A. Skvortsov, Prikl. Fiz., 4, 74 (2020).

Введение

Цифровизация экономики РФ [1], создание современных конкурентноспособных производств на основе высоких технологий в условиях всеобъемлющего импортозамещения, предполагают глубокую модернизацию силовой, микро- и нанoeлектроники с учетом все возрастающих потребностей приборов и комплектующих с уникальными электрическими параметрами, устойчивыми к агрессив-

ным средам, ионизирующему излучению, высоким температурам. Материалом, удовлетворяющим всем этим требованиям следует считать широкозонный полупроводник – карбид кремния, который постепенно вытесняет традиционные материалы, в первую очередь кремний, стимулируя ускоренное развитие инновационных проектов в области силовой электроники, систем управления гиперзвуковых изделий, системах связи и коммуникаций в условиях космического вакуума и значительного перепада температур, системах искусственного интеллекта, в лазерных технологиях получения ТГц излучения в качестве окна ввода (вывода) энергии значительной мощности [2].

С целью реализации Программы [1] в НИЛ «Синтез и обработка монокристаллов карбида кремния» ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» освоено производство объемных монокристаллов карбида кремния 4Н-политипа диаметром 100 мм. Рост монокристаллов производится на современных серийно выпускаемых установках *BaSiC-T* фирмы

Неверов Вячеслав Александрович, с.н.с., доцент,
к.ф.-м.н.

Мамин Бари Фятыхович, с.н.с., к.т.н.

Сидоров Роман Игоревич, м.н.с.

Скворцов Денис Александрович, м.н.с.

Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарева.

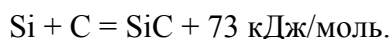
Россия, Республика Мордовия, 430005, г. Саранск,
ул. Большевикская, 68.

E-mail: neverovva@inbox.ru

Статья поступила в редакцию 20 февраля 2020 г.

© Неверов В. А., Мамин Б. Ф., Сидоров Р. И.,
Скворцов Д. А., 2020

PVAТерла (Германия) [3] методом высокотемпературной сублимации (PVT) [4]. В качестве источника молекулярного карбида кремния используется шихта, приобретаемая до настоящего времени за рубежом. Учитывая высокую стоимость импортного сырья, в плане поэтапного перехода на отечественные аналоги дисперсного материала, были проведены несколько пробных серий процессов синтеза карбид-кремниевой шихты на установках роста кристаллов BaSiC-T. Воспроизведен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5–7] из материалов, содержащих значительное количество кремния и углерода [8–11]. Метод СВС позволяет получать широкий спектр материалов – композитов, функционально-градиентных материалов, керамики, в том числе и карбид кремния. В данном случае нами инициирован режим объемного горения, при котором весь реакционный материал в виде смеси порошков Si +C нагревается в контролируемом режиме до тех пор, пока реакция горения не начнется во всем объеме образца. Этот способ СВС наиболее подходит для проведения слабо экзотермических реакций, таких как реализованный нами процесс синтеза SiC-шихты [12]:



В данной работе осуществлен синтез шихты SiC в промышленных ростовых установках BaSiC-T (PVAТерла), которые используются для роста объемных монокристаллов карбида кремния. При этом использовали ряд конструктивных элементов ростовых ячеек, выполненных из высокочистого графита. Проведены гранулометрические исследования синтезированных порошков. Исследован фазовый и политипный состав шихты, полученной при различных условиях синтеза.

Получение и исследование образцов

Синтез шихты SiC осуществлен в промышленных ростовых установках BaSiC-T (PVAТерла). Они предназначены для роста объемных монокристаллов карбида кремния и способны поддерживать температуру в зоне СВС более 2500 °С. Кроме того, нами была использована возможность применения ряда конструктивных элементов ростовых ячеек,

выполненных из высокочистого графита. В качестве исходного материала использовались порошки неотожженного графита и ультрачистого кремния. Фракционный состав порошка графита: 100 % < 160 мкм, 99,5 % < 100 мкм, 95–99 % < 63 мкм, 80–90 % < 32 мкм; зольность – (Si, Al, S, Fe, Ca, Cr, Ni) < 50 ppm. Порошок ультрачистого кремния на 60 % состоит из частиц масштаба 30–400 мкм, содержит акцепторные примеси (B, Al, Sb) < 4 ppba, донорные примеси (P, As) < 4 ppba, углерод свободный < 8 ppba, металлы (суммарно) (Fe, Cu, Ni, Cr, Zn, Na) < 2 ppm. На подготовительной стадии процесса СВС проводится отжиг исходного порошка графита в графитовом тигле при температуре 2300 °С (вакуум ~ 3×10⁻⁶ бар) в течение 8 часов для эффективного удаления металлических примесей и серы, после чего порошки отожденного графита и ультрачистого Si смешивались в стехиометрическом соотношении 1:1 (моль) в пластиковой емкости (высокочистый HDPE) в течение 40 часов до получения гомогенной смеси. Смесь в свободной засыпке помещалась в графитовый тигель. Для предотвращения попадания продуктов сублимации в камеру реактора тигель герметизировался, обкладывался со всех сторон графитовым теплоизоляционным материалом. Собранная тепловая зона помещалась в камеру ростовой установки BaSiC-T с индукционным нагревателем в позиции, обеспечивающей осевой температурный градиент ≤ 1 °С/см. Контроль температуры осуществлялся оптическими пирометрами на поверхности центра крышки и дна тигля с точностью 0,1 % от значения измеряемой температуры в диапазоне 1000–3000 °С.

На первой стадии СВС осуществлялась откачка камеры до предельного вакуума и последующий нагрев тигля до температуры 1200–1300 °С. Вторая стадия включает поддержание последней температуры в течение времени необходимого для повторного достижения предельного вакуума и последующий напуск аргона особой чистоты до давления 800 мбар. Начало реакции СВС наблюдалось при температуре 1280–1350 °С (температура инициирования реакции СВС). Тепловой эффект экзотермической реакции наблюдался во всех экспериментах и состоял в достаточно быстром «скачкообразном» разо-

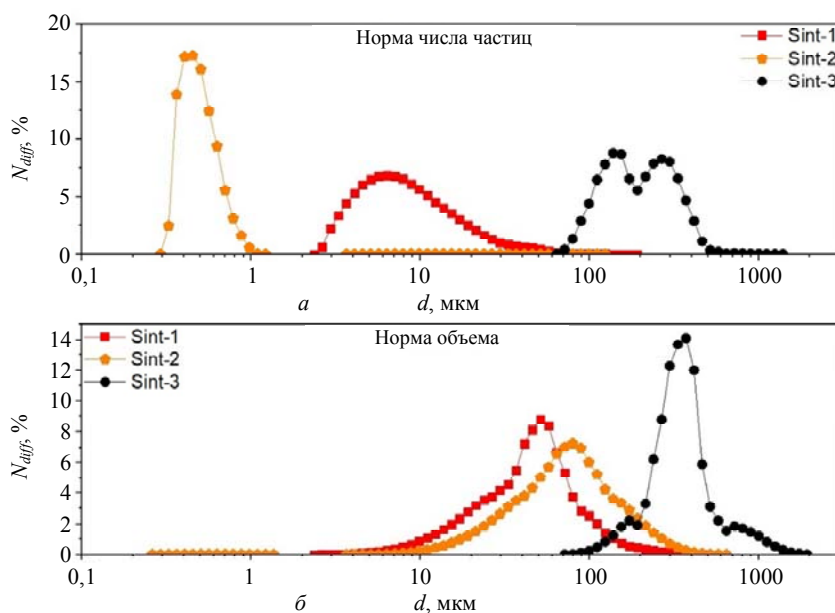
греве тигля со скоростями 25–30 °С/мин при нулевом инкременте мощности нагревателя до температуры 1500–1600 °С. Затем мощность, подводимую к тиглю увеличивали до достижения требуемой температуры выдержки. Третью стадию – стадию выдержки (температурного «плато») длительностью 2 часа проводили при различных температурах. В таблице 1 приведены условия синтеза, параметры реакционной смеси, а также массы полученного порошка карбида кремния для трех наиболее характерных процессов, проведенных в вакууме и в среде Ar. Кроме того, в процессе Sint-1 реакционная смесь порошков Si+C уплотнялась путем прессования, а в процессах Sint-2 и Sint-3 реализована их свободная засыпка. CBC двух последних процессов с одинаковой массой и плотностью Si+C смеси проведены в различных атмосферах. Температура CBC Sint-2 процесса (2049 °С) оказалась ниже, чем в процессе Sint-3, протекающем в вакууме (2198 °С). Выход порошка SiC (1390 г) в случае CBC в вакууме и в среде аргона (1380 г) сопоставимы. Результат CBC кристаллического карбида кремния представляет собой

дисперсный порошок от коричневого (преобладание кубической β -фазы) до желтого (смесь β и α -фазы) или зеленоватого (гексагональная β -фаза, полученная при температурах > 2100 °С) цвета. Для каждой партии шихты проведены гранулометрические измерения, дифференциальные распределения которых представлены на рисунке. Измерения проводились методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Shimadzu SALD 3101 с применением ультразвуковой диспергации. Распределения частиц дисперсных порошков карбида кремния по размерам существенно различаются. Так, в процессе CBC Sint-1 (рисунок) подавляющее число (98 %) частиц SiC имеют линейные размеры 2,5–50 мкм, притом, что их наиболее вероятное значение ~ 6,3 мкм. Частицы значительно меньших масштабов образуются в результате CBC процесса Sint-2. Интервал значений крупности этих частиц составляет 0,3–1,0 мкм, а на диапазон размеров 0,4–0,5 мкм приходится 51 % от общего числа частиц. Наиболее вероятное значение размеров частиц в шихте, полученной в процессе Sint-2, составляет 0,45 мкм.

Таблица 1

Характеристики исходных компонентов, параметры CBC, масса SiC шихты

Процесс	Масса Si+C, г	Механическое воздействие при засыпке	Плотность засыпки Si+C, г/см ³	Атмосфера начала стадии CBC	Температура стадии выдержки, °С	Масса SiC, г
Sint-1	1700	Прессование	1,1	Vac	1926	1668
Sint-2	1400	нет	0,8	Ar	2049	1380
Sint-3	1400	нет	0,8	Vac	2198	1390



Гранулометрический состав продуктов CBC SiC-шихты: а) – распределения, нормированные по числу частиц в пробе; б) – распределения, выраженные в пересчете на объем частиц.

Значительно более крупные частицы содержит шихта карбида кремния, полученная в процессе Sint-3 (рисунок). Распределение частиц по размерам носит бимодальный характер, а 99 % частиц имеют линейные масштабы 70–500 мкм. Первый максимум распределения приходится на значение 140 мкм, второй – 290 мкм. Согласно табл. 1, исходные условия синтеза порошков карбида кремния в процессах Sint-2 и Sint-3, за исключением «атмосферы» – Ar в Sint-2 и Vac в Sint-3 – идентичны. Поэтому такое значительное различие гранулометрического состава и распределения частиц по размерам, следует связать с процессом роста зерен находящихся в микрополостях свободной засыпки в условиях более интенсивной сублимации материала в вакууме на стадии высокотемпературной выдержки. Из цепочки экспериментальных процессов с повышением мощности нагрева при свободной засыпке 0,8 г/см³ было установлено, что максимум распределения размера частиц сдвигается в сторону больших значений от 6 до 20 мкм в интервале температур стадии выдержки 1450–1950 °С при относительно стабильном профиле самого распределения. При более высоких температурах наблюдается резкое увеличение скорости роста зерен SiC, как в атмосфере Ar, так и в вакууме. Однако, при плотностях засыпки стехиометрической Si-C смеси более 1 г/см³ наблюдалось существенное спекание шихты, что требует применения дополнительной стадии размола, крайне нежелательной для получения высокочистого материала. С целью выявления возможной корреляции между условиями протекания процессов СВС и свойствами полученных порошков SiC были проведены исследования их фазового и политипного состава методами рентгеноструктурного анализа (ДРОН-6, Россия). Результаты исследований сведены в табл. 2 и табл. 3, соответственно.

Согласно данным таблицы 2 фазовый состав порошков шихты во всех циклах синтеза на 90% и более определяется кристаллическим карбидом кремния с незначительным содержанием материала исходных реагентов Si и C. В процессах СВС карбида кремния, протекающих при различных температурах, в газовой среде или вакууме, формируются несколько политипов SiC, табл. 3. В процессе Sint-1 подавляющую часть кристаллического материала шихты составляет 3С – политип

карбида кремния (87 %). Процесс Sint-2, проведенный в среде Ar характерен наличием значительного количества – 61, 29 и 10% политипов 3С, 6Н и 15R, соответственно. Аналогичный процесс СВС Sint-3, но в условиях вакуума приводит к образованию в шихте 80 % 6Н-SiC. Порошок данной шихты включает в себя, кроме 6Н-политипа, 3С-, 15R-. Отметим, что 4Н-политип карбида кремния в исследованных порошках, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза не обнаружен.

Таблица 2

Содержание фаз шихты SiC (% wt.)

Шихта	SiC	Si	C
SiC (Sint-1)	90	6	2
SiC (Sint-2)	94	–	3
SiC (Sint-3)	95	–	1

Таблица 3

Политипный состав кристаллического SiC в шихте (% wt.)

Шихта	Политипы SiC		
	3С	6Н	15R
SiC (Sint-1)	87	4	9
SiC (Sint-2)	61	29	10
SiC (Sint-3)	10	80	10

Заключение

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, используя промышленные установки ВаSiC-Т, предназначенные для выращивания объемных монокристаллов карбида кремния, получены образцы порошков шихты SiC с целью ее дальнейшего использования в качестве источника молекулярного карбида кремния. Синтез шихты проходил в среде аргона или вакуума в ростовой ячейке ВаSiC-Т при температурах стадии выдержки 1920–2200 °С в течение 2 часов. Установлен гранулометрический состав полученных дисперсных порошков. Линейные масштабы частиц карбида кремния лежат в интервале 0,3–500 мкм. Полученная методом СВС шихта будет использована для проведения процессов роста объемных монокристаллов карбида кремния 4Н-политипа диаметром 100 мм (в перспективе – 150 мм) с их последующей резкой на пластины толщиной 0,3–0,9 мм, шлифовкой, полировкой с целью дальнейшего продолжения работ по реализа-

ции проекта запуска промышленного производства затравочных пластин 4H-SiC, а также подложек карбид-кремниевое полупроводникового материала для нужд силовой электроники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Программа «Цифровая экономика Российской Федерации». [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://static.government.ru/media/files/9gFM4FHj4PsB79I5v7yLVuPgu4bvR7M0.pdf>
2. Роголин В. Е., Каплунов И. А., Кропотов Г. И. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 155. № 6. С. 851.
3. BaSiC-T: новое поколение систем – кристаллы карбида кремния (SiC) для массового производства. [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://lprime.ru/press_release/20131001/767293694.html

4. Лучинин В. В., Таиров Ю. М. // Наноиндустрия. 2010. № 1. С. 36.
5. Мерджанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. – Черногловка: ИСМАН, 1989.
6. Мерджанов А. Г., Боровинская И. П. // ДАН СССР. 1972. Т. 204. № 2. С. 366.
7. Мерджанов А. Г. // ДАН. 1997. Т. 353. № 4. С. 504.
8. Yamada O., Miyamoto Y., Koizumi M. // Amer. Cer. Soc. Bul. 1985. Vol. 64. № 2. P. 319.
9. Pampuch R., Stobierski L., Liz J., Raczka M. // Mat. Res. Bull. 1987. Vol. 22. P. 1225.
10. Pampuch R., Stobierski L., Liz J. // J. Amer. Cer. Soc. 1989. Vol. 72. № 8. P. 1434.
11. Квашина Т. С., Крутский Ю. Л., Черкасова Н. Ю., Кузьмин Р. И., Тюрин А. Г. // Докл. АН ВШ РФ. 2017. № 4 (37). С. 80.
12. Московских Д. О., Мукасян А. С., Рогачев А. С. // ДАН. 2013. Т. 449. № 2. С. 176.

PACS: 61.43 Gt + 61.82.Fb

The mixture obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis for the production of bulk single crystals of silicon carbide

V. A. Neverov, B. F. Mamin, R. I. Sidorov, and D. A. Skvortsov

Ogarev Mordovia State University
68 Bolshevistskaya st., Saransk, 430005, Russia

Received February 20, 2020

In order to create conditions for the industrial production of modern domestic semiconductor materials for the needs of power and microelectronics by the method of self-propagating high-temperature synthesis, a mixture was obtained, which is necessary for the growth of bulk single crystals of silicon carbide 4H-polytype with a diameter of 100 mm (150 mm – in the future). The charge synthesis was realized on industrial plants of BaSiC-T (PVATepla) growth systems using a number of structural elements of their thermal zone. The analysis of the granulometric, phase and polytype composition of dispersed powders of the SiC-charge obtained under various synthesis conditions is carried out.

Keywords: silicon carbide, charge, self-propagating high-temperature synthesis.

REFERENCES

1. The program "Digital Economy of the Russian Federation." [Electronic resource]. Access mode: <http://static.government.ru/media/files/9gFM4FHj4PsB79I5v7yLVuPgu4bvR7M0.pdf>
2. V. E. Rogalin, I. A. Kaplunov, and G. I. Kropotov, Optics and Spectroscopy, **155** (6), 851 (2018).
3. BaSiC-T: a new generation of systems – crystals of silicon carbide (SiC) for mass production. [Electronic resource]. Access Mode: https://lprime.ru/press_release/20131001/767293694.html
4. V. V. Luchinin and Yu. M. Tairov, Nanoindustry, No. 1, 36 (2010).
5. A. G. Merzhanov, in *Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of searches and finds* (ISMAN, Chernogolovka, 1989).
6. A. G. Merzhanov and I. P. Borovinskaya, Dokl. Akad. Nauk SSSR. **204** (2), 366 (1972).
7. A. G. Merzhanov, Dokl. Akad. Nauk. **353** (4), 504 (1997).
8. O. Yamada, Y. Miyamoto, and M. Koizumi, Amer. Cer. Bull. **64** (2), 319 (1985).
9. P. Pampuch, L. Stobierski, J. Liz, and M. Raczka, Mat. Res. Bull. **22**, 1225 (1987).
10. P. Pampuch, L. Stobierski, and J. Liz, J. Amer. Cer. Soc. **72** (8), 1434 (1989).
11. T. S. Kvashina, Yu. L. Krutsky, N. Yu. Cherkasova, R.I. Kuzmin, and A.G. Tyurin, Dokl. Acad. Nauk Higher School of Rus. Fed. **4** (37), 80 (2017).
12. O. D. Moskovskih, A. S. Mukasyan, and A. S. Rogachev, Dokl. Acad. Nauk. **449** (2), 176 (2013).