

06

О высокотемпературном диффузионном легировании пористого SiC

© М.Г. Мынбаева, Е.Н. Мохов, А.А. Лаврентьев, К.Д. Мынбаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 1 февраля 2008 г.

Приводятся результаты экспериментов по высокотемпературному (2000–2200°С) диффузионному легированию ванадием и эрбием пористого SiC (PSC). Утверждается, что специфика диффузионных процессов, происходящих в PSC при таких температурах, определяется модифицированием пористой структуры за счет диффузии вакансий. На основании сопоставления полученных результатов с данными по низкотемпературной (900–1000°С) диффузии сделано предположение о различии механизмов диффузии в PSC при низких и высоких температурах диффузионного отжига. Сделан вывод о том, что пористая структура в SiC является эффективной средой именно для низкотемпературной диффузии.

PACS: 61.43.Gt, 66.30.J-, 61.72.U-

Одним из перспективных направлений диффузионного легирования полупроводников и, в частности, кремния является использование их пористой модификации [1,2]. Ранее нами было показано, что наличие пористой структуры в карбиде кремния (SiC) позволяет существенно (на 500–1000°С) снизить температуру, требуемую для диффузионного легирования этого материала [3,4]. Возможность низкотемпературного ($T \sim 1000^\circ\text{C}$) диффузионного легирования пористого SiC была подтверждена и в работе [5].

В настоящем сообщении приводятся результаты экспериментов, указывающие на то, что принципиальным при определении оптимальных условий диффузионного легирования пористого SiC (PSC) является учет модификации пористой структуры при нагреве. Ранее в [6] было показано, что при температурах свыше 1100°С в PSC наблюдаются изменения формы пор, трансформирующихся из протяженных каналов в замкнутые микрополости. Это, очевидно, должно изменять условия диффузии примесей в подвергаемом высокотемпературному

диффузионному отжигу (ДО) PSC. Отметим, что высокотемпературная (2000–2200°С) диффузия в PSC изучалась в работе [7]. Авторы [7] наблюдали однородное распределение примесей (бора или алюминия) в пористой части пластины SiC с концентрацией, близкой к пределу их растворимости в материале. На этом основании в [7] был сделан вывод о том, что диффундирующая примесь свободно переносилась в PSC по каналам пор (например, в газовой фазе), аналогично ситуации, описанной в работе [2]. Однако при интерпретации механизма диффузии утрата пористым карбидом кремния исходной „канальной“ структуры, неизбежная при нагреве до высоких температур, в работе [7] не учитывалась.

В настоящей работе мы сообщаем о результатах экспериментов по высокотемпературному диффузионному легированию PSC. Эксперименты были проведены в так называемой сэндвич-ячейке, в которой создаются условия, препятствующие модификации поверхности кристалла в процессе высокотемпературного отжига, что позволяет осуществлять квазиравновесное диффузионное легирование непористого SiC при температурах вплоть до 2600°С [8].

Исследовалась диффузия ванадия и эрбия; возможность низкотемпературного диффузионного легирования PSC этими примесями была показана ранее [3,9]. Диффузия проводилась при температурах T 1700 и 2200°С, время ДО t варьировалось от 30 до 120 min. Примеси вводились в слои с нано- и микропористой структурой, полученные анодизацией пластин 6H-SiC [10], а также в эталонные образцы непористого (монокристаллического) карбида кремния. Толщина пористых слоев в образцах была существенно больше глубин диффузии.

На рис. 1 представлены профили распределения ванадия в непористом SiC и слое нанопористого SiC после проведения ДО в течение 120 min при $T = 2200^\circ\text{C}$. Профили были получены с использованием метода масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС) по методике, описанной в работе [3]. Как видно из рисунка, поверхностная концентрация ванадия C_V в обоих образцах составила около $2.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Близкие значения C_V наблюдались в [3] при низкотемпературном диффузионном легировании PSC ($\sim 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), однако в последнем случае диффузионный профиль имел более сложную форму, и эффективная величина C_V , которую можно было сопоставить с „быстрой“ низкотемпературной диффузией, составляла $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Ни один из представленных на рис. 1 профилей не мог быть однозначно описан erfс-функцией; такому распределению соответствовал

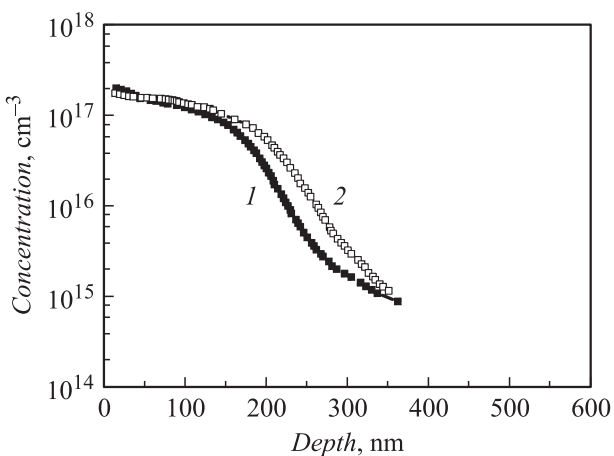


Рис. 1. Профили распределения ванадия в непористом SiC (1) и PSC (2) после диффузионного отжига в „сэндвич-ячейке“ при $T = 2200^\circ\text{C}$ в течение 120 min.

только их участок вблизи поверхности. Обращает на себя внимание тот факт, что глубина диффузии в данном случае, в отличие от низкотемпературного ДО [3], оказалась практически одинаковой как для непористого, так и для пористого образца. Это означало, что эффективные коэффициенты диффузии D^* в PSC и непористом SiC были близки, они составили для данной температуры величину $\sim 1.3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Отметим, что при более коротких временах ДО (30 min) величина D^* ванадия в PSC, определенная из аналогичных профилей, полученных при $T = 1700$ и 2200°C , превосходила коэффициент диффузии в непористом SiC более чем в два раза. Движение фронта диффузии в интервале длительностей ДО 30–120 min ($T = 2200^\circ\text{C}$) не подчинялось обратному квадратичному закону, что не позволяло считать условия диффузии квазиравновесными.

Аналогичная ситуация наблюдалась и при диффузии эрбия. Поверхностная концентрация примеси в данном случае составила величину $\sim 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. При малой длительности ДО (30 min) величина D^* в пористом SiC ($T = 2200^\circ\text{C}$) была в три раза больше, чем в непористом. При длительности ДО 120 min величины D^* , определенные из профилей распределения примеси, для PSC и непористого SiC оказались близки и составили соответственно $\sim 3.1 \cdot 10^{-14}$ и $2.4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Временной

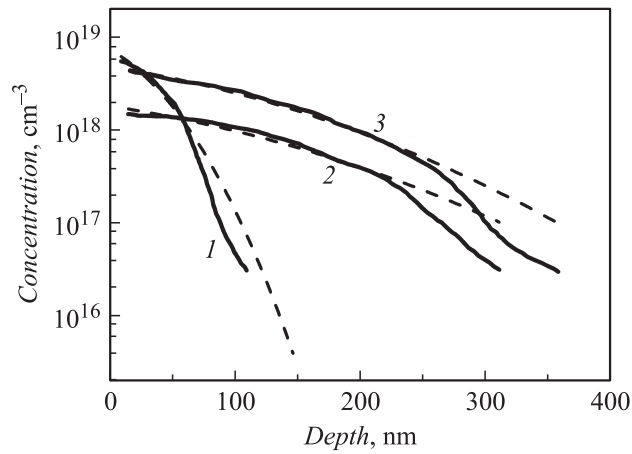


Рис. 2. Профили распределения эрбия в непористом (1), нано-(2) и микропористом (3) SiC после диффузионного отжига в „сэндвич-ячейке“ при $T = 1700^\circ\text{C}$ в течение 120 min. Пунктирные линии — подгонка функцией *erfc* начальных участков профилей.

характер движения фронта диффузии и здесь не позволял говорить о равновесности диффузионных процессов. При ДО, проведенном при $T = 1700^\circ\text{C}$ в течение 120 min, величины D^* диффузии в PSC и непористом SiC отличались более чем на порядок. Эффективный коэффициент диффузии в непористом SiC в данном случае составил $\sim 1.2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$, а в образцах с нано- и микропористой структурой, с учетом различия в поверхностной концентрации примеси, обусловленного спецификой структуры поверхности микропористого карбида кремния [10], величины D^* оказались почти равны и составили $\sim 1.7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$. Этот факт иллюстрирует рис. 2.

Интерпретация полученных данных должна быть сделана, очевидно, с учетом перестройки структуры PSC, происходящей при высокотемпературном отжиге. При отжиге PSC в рассматриваемом диапазоне температур происходит существенная модификация пористой структуры — каналы пор трансформируются в замкнутые поры, приобретающие с течением времени огранку [7]. Согласно развитым в [11] представлениям о вакансионной природе пор в SiC, такая трансформация происходит за счет диффузии вакансий. Таким образом, в материа-

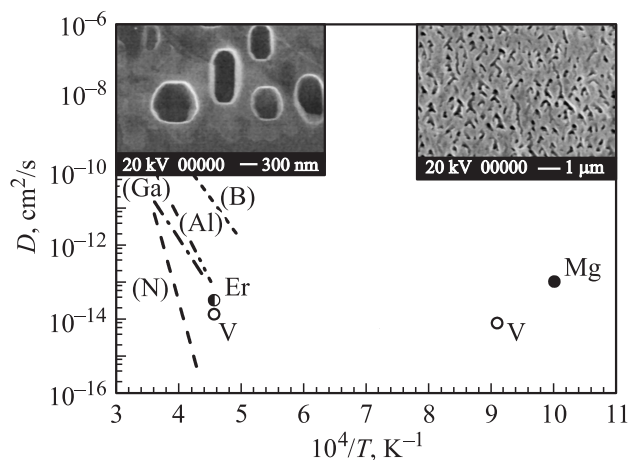


Рис. 3. Коэффициенты диффузии примесей при высокотемпературном диффузионном легировании PSC (V и Er, отдельные символы) и литературные данные по низкотемпературной диффузии в PSC (V, „быстрая“ диффузия, и Mg, отдельные символы) [3,4] и по диффузии в непористый SiC (B, Be, Al, Ga и N, линии) [12]. На вставках — изображения пористой структуры в образцах SiC, отожженных при температурах 1000°C (справа) и 2200°C (слева).

ле одновременно происходит и диффузия примесей, обусловленная градиентом их концентрации, и диффузия вакансий, обусловленная эффектом Гиббса-Томсона; при этом направление диффузионных потоков для примесей и вакансий оказывается различным. Из полученных нами экспериментальных данных следует, что при малых временах ДО высокотемпературная диффузия в PSC протекает почти так же, как и низкотемпературная, так как пористая структура не успевает существенно модифицироваться. Это объясняет различие значений D^* в непористом SiC и PSC, наблюдавшееся нами и для ванадия, и для эрбия. При длительном времени ДО диффузия в PSC сводится к диффузии в кристаллическом SiC с замкнутыми пустотами-порами, что выражается в незначительном увеличении величины D^* в пористом материале по сравнению с непористым. Последний эффект должен более четко проявляться с увеличением температуры ДО, поскольку при этом модификация пористой структуры происходит быстрее; именно такие результаты получены нами при диффузии эрбия (рис. 2).

Полученные нами данные по коэффициентам низко- и высокотемпературной диффузии в PSC сведены на рис. 3, здесь же для сравнения приведены и литературные данные для непористого SiC из работы [12] (символы этих элементов даны в скобках). На этом рисунке также представлены полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения среза образцов PSC, подвергнутых отжигу при соответствующих температурах. Как видно на примере ванадия, коэффициент диффузии примеси в PSC при температуре 1100°C ($7.5 \cdot 10^{-15}$ cm²/s) оказался немногим меньше, чем D^* этой же примеси при $T = 2200^\circ\text{C}$ ($1.3 \cdot 10^{-14}$ cm²/s), при этом в последнем случае величина D^* была практически одной и той же в пористом и кристаллическом материале. Это говорит о том, что условия и соответственно механизмы диффузии в PSC при низкой и высокой температурах отжига были различными. Если в случае высокой температуры диффузия протекает, скорее, по классическим для твердого тела механизмам (в SiC, это, как правило, вакансионный механизм), то при низкой температуре диффузия, вероятно, идет преимущественно по стенкам пор, т.е. является „поверхностной“. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что пористая структура является эффективной средой именно для низкотемпературной диффузии в SiC. При высоких температурах диффузионных отжигов PSC не дает преимуществ перед непористым SiC с точки зрения скорости диффузии, кроме того, модификация пор изменяет структурные свойства материала.

Список литературы

- [1] *Berezhkovskii A.M., Zitserman V.Yu., Shvartsman S.Y.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 6991.
- [2] *Астрова Е.В., Воронков В.Б., Грехов И.В., Нащекин А.В., Ткаченко А.Г.* // Письма ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 23. С. 72.
- [3] *Мынбаева М.Г., Лаврентьев А.А., Кузнецов Н.И., Кузнецов А.Н., Мынбаев К.Д., Лебедев А.А.* // ФТП. 2003. Т. 37. С. 612.
- [4] *Мынбаева М.Г., Лаврентьев А.А., Фомин А.В., Мынбаев К.Д., Лебедев А.А.* // Письма ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 11. С. 72.
- [5] *Бачериков Ю.Ю., Конакова Р.В., Литвин О.С., Охрименко О.Б., Светличный А.М., Московченко Н.Н.* // Письма ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 4. С. 6.
- [6] *Mynbaeva M., Lavrent'ev A., Kotousova I., Volkova A., Mynbaev K., Lebedev A.* // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 483–485. P. 269.

- [7] *Soloviev S.I., Sudarshan T.S.* // Porous Silicon Carbide and Gallium Nitride: Epitaxy, Catalysis, and Biotechnology Applications / R.M. Feenstra and C.E.C. Wood. London: John Wiley and Sons, 2008. PP. 31–54.
- [8] *Vodakov Yu.A., Mokhov E.N.* // Inst. Phys. Conf. Ser. 1994. N 137. Ch. 3. P. 197.
- [9] *Koshka Y., Song Y., Walker J., Sadow S.E., Mynbaeva M.* // Mater. Sci. Forum. 2004. V. 457–460. P. 763.
- [10] *Mynbaeva M.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 742. P. 303.
- [11] *Мынбаева М.Г., Бауман Д.А., Мынбаев К.Д.* // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 1571.
- [12] *Мохов Е.Н., Водаков Ю.А., Ломакина Г.А.* // Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников. Л.: Изд-во ЛИЯФ, 1980. С. 136.