

О ПРИРОДЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ ПРИ ДИФФУЗИИ АКЦЕПТОРНЫХ ПРИМЕСЕЙ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

Константинов А. О.

Проведен анализ типа точечных дефектов, присутствующих в карбиде кремния при температурах выращивания и взаимодействующих с основными акцепторными примесями — бором и алюминием. Для идентификации типа дефектов смоделирован процесс инжекции неравновесных точечных дефектов при диффузии примесей. Показано, что имеющиеся экспериментальные результаты согласуются с межузельной моделью диффузии и не согласуются с вакансионной. Взаимодействующие с бором и алюминием точечные дефекты являются дефектами кремниевой подрешетки, имеющими межузельную природу. Это либо межузельный кремний, либо антиструктурные дефекты типа кремний в углеродных узлах. Сделаны оценки коэффициента самодиффузии кремния в SiC. Оказывается, что значения коэффициентов самодиффузии кремния, согласующиеся с данными по диффузии примесей, на 3 порядка ниже, чем результаты изотопных экспериментов по исследованию самодиффузии.

В процессе диффузии ряда примесей в полупроводниках происходит инжекция неравновесных точечных дефектов в объем кристалла. Инжекция дефектов происходит тогда, когда темп диффузии примеси велик и превосходит термодинамически равновесный темп самодиффузии:

$$D_{im}C_{im} > D_s C_s, \quad (1)$$

где D_{im} , D_s — коэффициенты диффузии примеси и самодиффузии, C_{im} , C_s — концентрации примеси и узлов решетки. В этом случае диффузия примеси ограничивается не столько подвижностью самой примеси, сколько стоком неравновесных дефектов на поверхность. Анализ профилей распределения примеси и наблюдаемые коэффициенты диффузии дают информацию, полезную для понимания природы и свойств точечных дефектов, присутствующих в кристалле при температурах роста и обработки [1, 2].

В настоящей работе мы проводим анализ типа неравновесных точечных дефектов, генерируемых при диффузии акцепторных примесей в карбиде кремния. В нашем анализе мы используем модель диффузии бора, развитую ранее в [3]. Для определения типа генерируемых точечных дефектов требуется располагать определенным индикатором знака отклонения от равновесия: соответствует ли оно избытку вакансий или же избытку собственных межузлий. Используемый нами индикатор — это переход бора из преимущественно кремниевых узлов в приповерхностной области в углеродные в объеме кристалла, пересыщенном избыточными точечными дефектами. Из-за большого различия коэффициентов самодиффузии углерода и кремния смена преимущественного типа расположения в решетке будет происходить в сторону углеродных узлов в том случае, когда генерируются собственные межузельные атомы, и в сторону кремниевых, когда генерируются вакансии. Это следствие того, что в кремниевой подрешетке степень пересыщения всегда выше. Поэтому обогащение объемных слоев бором в углеродных узлах свидетельствует о межузельной природе генерируемых точечных дефектов. Мы проводим также анализ диффузионного перераспределения алюминия при отжиге имплантационных нарушений. Оказывается, что

направление перемещения алюминия согласуется с межузельным механизмом диффузии и противоположно тому, которое следует ожидать для примеси, диффундирующей в паре с вакансией типа E -центра. Поскольку алюминий при диффузии в SiC генерирует тот же тип дефектов, что и бор, это следует рассматривать как дополнительное свидетельство того, что бор и алюминий диффундируют в SiC по межузлиям, а не по вакансиям, как считалось ранее. Генерируемые дефекты являются дефектами кремниевой подрешетки. Это либо межузельные атомы кремния, либо антиструктурные дефекты, кремний в углеродных узлах. Наши выводы о природе доминирующих дефектов кремниевой подрешетки находятся в хорошем согласии с результатами расчетов энергий образования дефектов в SiC, проведенными в работах [4, 5]. Согласно результатам этих расчетов, основными дефектами кремниевой подрешетки являются не вакансии, а антиструктурные дефекты, кремний в углеродных узлах. Мы проводим оценки коэффициента самодиффузии кремния в SiC. Оказывается, что значения, совместимые с данными по диффузии примесей, на 3 порядка ниже коэффициентов диффузии ^{30}Si , измеренных в [6].

1 Основные экспериментальные результаты. Свидетельства генерации неравновесных точечных дефектов

Основные акцепторные примеси, бор и алюминий, занимают в решетке SiC кремниевые узлы. Преимущественный тип расположения бора в решетке SiC был определен с помощью метода ЭПР в кристаллах, обогащенных изотопами с малой естественной распространенностью [7], а также с помощью рентгенодифракционной методики [8]. Согласно результатам работ [7, 8], бор в SiC занимает в основном кремниевые узлы. Термическая энергия активации акцепторного уровня бора в кремниевых узлах (B_{Si}) составляет 0.38 эВ [9, 10]. Известно также, что часть атомов бора способна занимать углеродные узлы. Акцепторный уровень бора в углеродных узлах (B_{C}) является центром эффективной излучательной рекомбинации, оптическая энергия ионизации составляет 0.7 [11, 12], термическая — ~ 0.6 эВ [9, 10]. Доля бора, занимающего углеродные узлы, относительно мала в эпитаксиальных слоях, получаемых при обычных условиях выращивания и в приповерхностном участке профиля диффузионного распределения бора, однако в объемных слоях диффузионного распределения концентрации бора в кремниевых и углеродных узлах могут быть сравнимыми [9, 10]. Результаты работ по рентгенодифракционной [8] и оптической [13] идентификациям состояния бора в решетке SiC свидетельствуют о том, что алюминий в SiC занимает лишь кремниевые узлы. Энергия активации изолированного акцепторного уровня алюминия слабо зависит от структуры полимера и составляет 0.24 эВ в $6H\text{-SiC}$ [14].

Основные экспериментальные результаты по диффузии бора и алюминия в SiC были получены в серии работ [14–20]. В этих экспериментах было установлено, что диффузионный профиль бора в SiC описывается стандартным erf-распределением лишь для случая низкой поверхностной концентрации, при высокой же скорости его диффузии на «хвосте» распределения резко увеличивается. В то же время у поверхности в области с высокой концентрацией примеси диффузия резко замедляется [15, 16] (рис. 1). Удаление сильно легированной приповерхностной области кристалла перед диффузионной разгонкой приводит к сильному снижению скорости диффузии в объемных слоях диффузионного распределения [16, 17]. Таким образом, коэффициент диффузии бора определяется не только его локальной концентрацией, но и значением его поверхностной концентрации. Диффузия алюминия в карбиде кремния исследована значительно менее детально, чем диффузия бора, однако известно, что профили распределения алюминия в карбиде кремния качественно сходны с профилями

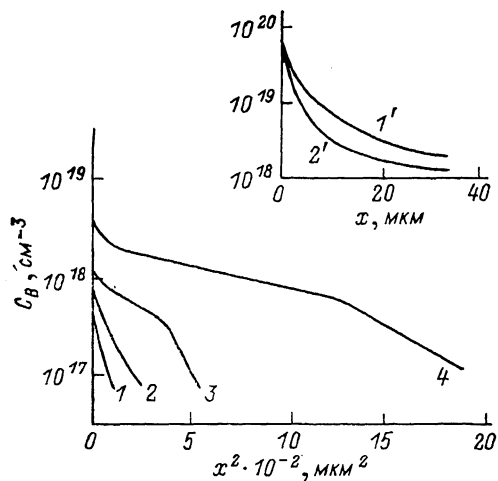


Рис. 1. Профили диффузионного распределения бора при высокотемпературной диффузии бора.

$T=2200^\circ\text{C}$ (2 ч); поверхностная концентрация, см^{-3} : 1 — $5 \cdot 10^{17}$, 2 — $8 \cdot 10^{17}$, 3 — $5 \cdot 10^{18}$, 4 — $7 \cdot 10^{19}$. На вставке: 2350°C (в равновесии): 1' — SiC-углерод, 2' — SiC-кремний.

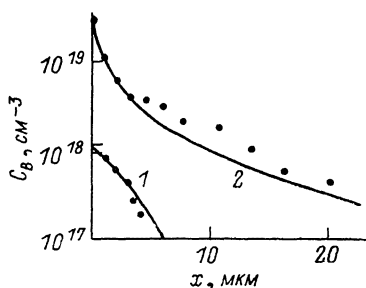


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные профили распределения бора.

Точки — эксперимент, линия — расчет; поверхностная концентрация, см^{-3} : 1 — $1.2 \cdot 10^{18}$, 2 — $5 \cdot 10^{17}$.

распределения бора [16]. Глубина проникновения примеси на уровне $3 \cdot 10^{18}$ — 10^{20} см^{-3} не превосходит 0.2—1 мкм, в то время как хвост с кажущейся поверхностной концентрацией 10^{18} см^{-3} протягивается на 10—30 мкм. Сообщалось также о наблюдении эффектов дальнего действия. В частности, если в процессе диффузии на поверхности кристалла выросла легированный алюминием эпитаксиальный слой, диффузия алюминия практически полностью останавливалась [21].

Эффекты дальнего действия при диффузии примесей в кремнии обычно связываются с генерацией неравновесных точечных дефектов [2, 22]. Этой точки зрения придерживаются и авторы экспериментальных работ по диффузии примесей в карбиде кремния [15–20]. Они указывают на то, что имеются прямые экспериментальные доказательства генерации неравновесных точечных дефектов. Так, при диффузии бора на границе медленной поверхностной и быстрой объемной ветвей диффузионного профиля наблюдается зеленая люминесценция с линейчатым спектром, характерным для точечного дефекта типа D_1 [15]. Центр D_1 обычно появляется в SiC в результате облучения частицами высокой энергии [23, 24]. Диффузия бора обладает стабилизирующим действием на дефектную люминесценцию D_1 : в парах бора отжиг дефектной полосы D_1 происходит при значительно более высоких температурах, чем в чистых условиях. При легировании SiC алюминием в условиях пониженных температур также появляются слои с зеленой люминесценцией типа D_1 [25]. Таким образом, есть основания полагать, что бор и алюминий в SiC генерируют один и тот же тип точечных дефектов.

В качестве возможных источников точечных дефектов при диффузии примесей в полупроводниках рассматривались различные типы эффектов [22]. Однако детальный анализ показал, что главным источником неравновесных дефектов является сам процесс диффузии примеси, а именно распад примесно-дефектных комплексов, переносящих примесь с поверхности кристалла в объем [2]. Если примесно-дефектный комплекс достаточно прочен и проходит, как минимум, несколько постоянных решетки до распада, то каждый изолирован-

ный атом примеси, входящий в узел решетки, рождает избыточный точечный дефект.

2. Модель процесса диффузии

Если подвижность примеси в кристалле достаточно велика, то диффузия примеси в приповерхностной области будет ограничена стоком генерируемых дефектов на поверхность:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -D_D \frac{\partial^2 C_D}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где C_B , C_D — концентрации примеси и дефектов, D_D — коэффициент диффузии дефектов. Предположение о высокой подвижности примеси означает, что по крайней мере в приповерхностной области мы можем считать концентрацию подвижных комплексов постоянной: $C_A^c = C_A^i$. Учитывая уравнение ассоциации—диссоциации комплексов

$$B + D = A, \quad C_A = C_B C_D / k(T), \quad (3)$$

где $k(T)$ — константа равновесия, мы получаем уравнение диффузии примеси. Преобразуем уравнение (2) к стандартному виду уравнения концентрационно-зависимой диффузии:

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_B(C_B) \frac{\partial C_B}{\partial x} \right]. \quad (4)$$

Поскольку у поверхности концентрации точечных дефектов соответствуют равновесному значению, $C_D = C_D^c$, мы получаем

$$C_D = C_D^c C_B^i / C_B, \quad (5)$$

$$D_B(C_B) = D_D C_D^c C_B^i / C_B^2. \quad (6)$$

Как видно из (5) и (6), распад комплексов приводит к сильной инжекции неравновесных точечных дефектов в объем кристалла. Коэффициент диффузии примеси вблизи поверхности определяется лишь величиной коэффициента самодиффузии: $D_s = D_D C_D^c / C_s$. Обратим внимание на то, что соотношение (6) в точности совпадает с коэффициентом диффузии золота в кремнии, использованном в работе [1] для исследования механизмов диффузии золота и самодиффузии. Бор в карбиде кремния обладает значительно меньшей подвижностью, чем золото в кремнии, и приближение постоянства C_A не вполне точно. Учет конечности диффузионной подвижности бора, согласно [3], приводит к выражениям

$$C_D = C_D^c (C_B^i + a) / (C_B + a)^2, \quad (7)$$

$$D_B(C_B) = D_D C_D^c (C_B^i + a) / (C_B + a)^2, \quad (8)$$

где a — характерная концентрация бора, требуемая для нарушения равновесного распределения точечных дефектов:

$$a D_B^i = C_D^c D_D, \quad (9)$$

$$D_B^i = D_A C_B^i / k(T). \quad (10)$$

При низкой поверхностной концентрации примеси ($C_B^i < a$) коэффициент диффузии постоянен и равен D_B^i . При концентрации примеси порядка a происходит нарушение равновесия в системе собственных точечных дефектов. Оно прояв-

яется в том, что при $C_B^s > a$ профили диффузии приобретают аномальный характер и не описываются более erfс-распределением. Диффузия в приповерхностной области замедляется ввиду ограничения стоком дефектов. На хвосте распределения диффузия ускорена из-за инжекции неравновесных дефектов. Экспериментальные диффузионные профили распределения бора в SiC находятся в хорошем согласии с результатами модели. На рис. 2 показаны экспериментальные и расчетные профили. Экспериментальные зависимости взяты из работ [18, 19], температура диффузии 1950 °С, длительность 10 ч. Для расчета использовались параметры $D_B^s = 1.4 \cdot 10^{-12}$ см²/с, $a = 1.2 \cdot 10^1$ см⁻³. Обратим внимание на профиль, измеренный для промежуточной поверхностной концентрации (рис. 1, кривая 3). Фактор ускорения диффузии для этого профиля ниже, чем для случая предельной поверхностной концентрации (кривая 4), как и предсказывает соотношение (8). Замедление диффузии бора при повторной диффузии (разгонке) в случае, когда приповерхностная сильно легированная область удалена, также может быть легко объяснено с использованием соотношений (7), (8). В соответствии с (7) заметная инжекция неравновесных точечных дефектов происходит лишь в приповерхностной сильно легированной области при условии, что $C_B^s > C_B > a$. Если сильно легированная область удалена, то инжекции более не происходит.

Следует отметить, что при высокой температуре диффузии бора профили распределения имеют несколько более сложный характер, чем это предсказывается соотношением (8). На хвосте распределения в области низких концентраций появляется дополнительный участок замедленной диффузии. Вероятная причина этому — захват неравновесных точечных дефектов фоном собственных дефектов и кластеров кристалл—подложка, эффект, не учитываемый простой моделью. Настоящая модель не учитывает также зарядового состояния примеси и дефектов. В определенной мере это оправдано, так как коэффициент изоконцентрационной диффузии бора в сильно легированном бором SiC близок к коэффициенту диффузии в собственном материале [20].

Зависимости скорости диффузии бора от состава паровой фазы позволяют сделать определенные выводы о природе взаимодействующего дефекта. Тот факт, что введение избытка кремния ускоряет диффузию в приповерхностной области, указывает на то, что дефекты, взаимодействующие с бором, являются либо углеродными вакансиями, либо кремниевыми межузлиями. Возможны также комплексы этих дефектов: антиструктурные дефекты SiC и более сложные дефекты молекулы.

3. Тип взаимодействующих дефектов

Определим теперь тип дефектов, которые взаимодействуют с акцепторными примесями и генерируются при диффузии. Формальная схема, рассмотренная в предыдущем разделе, может соответствовать двум различным механизмам: вакансионному и межузельному. Проблема выбора между вакансионной и межузельной моделями ранее обсуждалась в связи с диффузией фосфора в кремнии. В ряде работ по моделированию диффузии фосфора было показано, что генерация неравновесных дефектов и профили распределения могут быть хорошо объяснены в рамках модели распада примесно-дефектных пар [26, 27]. Однако тип генерируемых дефектов изначально не был известен. Для идентификации механизма диффузии потребовалось проведение целого ряда сравнительных экспериментов, в которых в качестве индикатора отклонения от равновесия использовались различные явления: совместная диффузия примесей, рост дефектов упаковки и другие [28]. В случае диффузии бора в карбиде кремния в качестве индикатора знака отклонения от равновесия может быть использовано отношение концентраций бора в углеродных и кремниевых узлах. Это отношение определяется в первую очередь соотношением концентраций точеч-

ных дефектов. Как отмечалось выше, отношение концентраций V_C и V_{Si} , C_{B2}/C_{B1} , очень мало у поверхности кристалла, но может быть порядка единицы в объемных слоях диффузионного распределения [9, 10]. На первый взгляд, предсказания вакансионной и межузельной моделей вполне идентичны. Как генерация углеродных вакансий, так и генерация кремниевых межузлий могут в принципе приводить к увеличению доли V_C в объеме кристалла, обогащенном собственными дефектами. Покажем, что на самом деле вакансионная модель приведет к противоположному результату. Наш анализ будет основываться на том обстоятельстве, что максимальная степень отклонения от равновесия будет наблюдаться для той подрешетки, для которой скорость самодиффузии ниже. Образование комплекса бор—вакансия будет описываться реакциями

$$V_{Si} + V_C = A_V, \quad C_{B1}C_V \bar{C}_{AV} = k'_1(T), \quad (11)$$

$$V_C + V_{Si} = A_V, \quad C_{B2}C_{VSi}/C_{AV} = k'_2(T), \quad (12)$$

где V_C , V_{Si} , C_{VC} , C_{VSi} означают углеродную и кремниевую вакансии и соответствующие концентрации, A_V — комплекс бор—вакансия, C_{AV} — его концентрация, C_{B1} и C_{B2} — концентрации V_{Si} и V_C , k'_1 и k'_2 — константы равновесия. Отметим, что комплексы $V_{Si}-V_C$ и V_C-V_{Si} есть два различных состояния одного и того же комплекса бора с вакансией, занимающей ближайший узел решетки. Коэффициенты вакансионной самодиффузии кремния и углерода в SiC существенно различаются вследствие различия атомных радиусов. Согласно расчету [29], энтальпии образования вакансий в SiC составляют 4.94 для кремния и 2.92 эВ для углерода. По данным [6] отношение коэффициентов самодиффузии углерода и кремния в SiC $D_C/D_{Si}=10^2$. Как будет показано в настоящей работе, реальное соотношение, по-видимому, еще больше. Поскольку распад комплексов бор—вакансия генерирует вакансии обоих типов, кремниевая подрешетка будет пересыщена вакансиями значительно сильнее, чем углеродная, и это приведет к переходу бора в Si-узлы в объеме кристалла. Убедиться в этом нетрудно, заметив, что если отношение поверхностных концентраций V_C и V_{Si} равно обратному отношению коэффициентов самодиффузии ($C_{B2}/C_{B1}=D_{Si}/D_C$), то диффузия V_{Si} и V_C описывается идентичными уравнениями непрерывности в форме (2), (4), а коэффициенты диффузии V_{Si} и V_C будут равными. Это означает, что пересыщение вакансиями одинаково для обеих подрешеток и C_{VSi}/C_{VC} будет одинаковым на поверхности и в объеме. Если же у поверхности доля V_C будет выше, чем D_{Si}/D_C , то степень пересыщения объема кремниевыми вакансиями будет выше, чем степень пересыщения углеродными. Поэтому доля V_C в объеме будет падать, стремясь к D_{Si}/D_C , т. е. к малой величине. Обсуждавшиеся выше эксперименты указывают на то, что реально наблюдаемая тенденция имеет противоположный характер. Таким образом, вакансионная модель неспособна правильно объяснить эксперимент.

Покажем теперь, что в рамках межузельной модели удастся правильно объяснить основные результаты. При диффузии по межузлиям подвижное состояние представляет собой атом бора в межузельном положении. Выход бора в межузлие описывается уравнениями

$$V_{Si} + I_{Si} = B, \quad C_{B1}C_{I_{Si}}/C_{B1} = k_1(T), \quad (13)$$

$$V_C + I_C = B, \quad C_{B2}C_{I_C}/C_{B1} = k_2(T), \quad (14)$$

где I_{Si} и I_C означают межузельные атомы кремния и углерода, $C_{I_{Si}}$, C_{I_C} — соответствующие концентрации. Диффузия бора будет приводить к генерации межузельных атомов как углерода, так и кремния. Однако скорость самодиффузии углерода так высока, что равновесное распределение углеродных межузлий не будет заметным образом нарушено ($C_{I_C}=C_{I_C}^0$). В объемных слоях

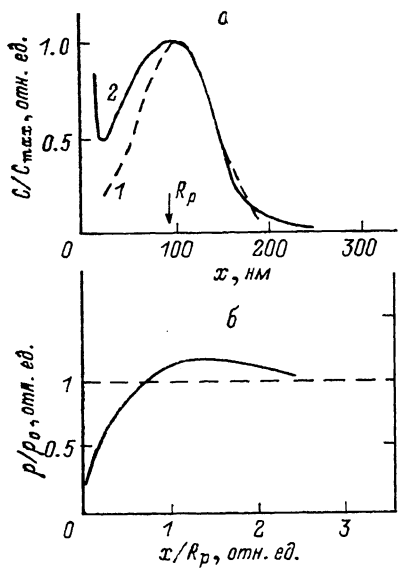


Рис. 3. Перераспределение имплантированного алюминия в SiC от отжига (1) и после отжига (2) (а) (доза 10^{16} см^{-3} [32]) и плотность кристалла после имплантации и генерации неравновесных точечных дефектов при отжиге $G_i - G_v$ (б).

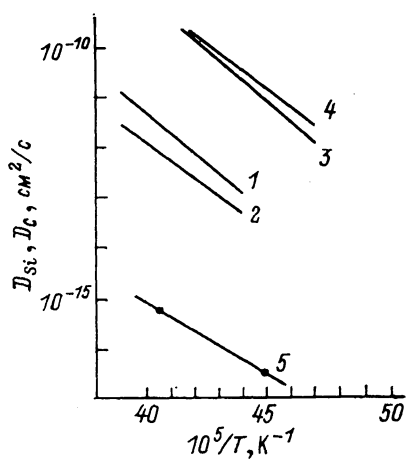


Рис. 4. Температурная зависимость самодиффузии в карбиде кремния по данным [4]. 1 — D_{Si} , i-SiC, 2 — D_{Si} , n-SiC, 3 — D_C , i-SiC, 4 — D_C , n-SiC, 5 — оценка настоящей работы для D_{Si} .

диффузионного распределения доля бора в углеродных узлах будет расти пропорционально степени инъекции неравновесных кремниевых межузлий C_{iSi}/C_{iSi}^e :

$$C_{B2}/C_{B1} = (C_{B2}/C_{B1})^{eq} (C_{iSi}/C_{iSi}^e), \quad (15)$$

где величина $(C_{B2}/C_{B1})^{eq}$ означает равновесное отношение концентраций B_c и B_{Si} . Отметим, что для бинарного кристалла эта величина зависит не только от температуры, но также от давления пара кремния в диффузионной ячейке.

Проведенный выше анализ не является единственным возможным свидетельством в пользу межузельного механизма диффузии бора и алюминия в SiC. К аналогичному выводу нас приводят результаты анализа диффузионного перераспределения ионно-имплантированного алюминия в карбиде кремния. Известно, что распределение точечных дефектов, создаваемых при отжиге нарушенных имплантацией областей, неоднородно [30 , 31]. Как показано в работе [30], неоднородное распределение дефектов связано не с особенностями конкретных материалов, а с передачей импульса имплантированного иона решетке, приводящей к эффектам распыления и вбивания. В результате этих эффектов приповерхностный слой кристалла, соответствующий глубине $x < 0.8R_p$ (R_p — проектированный стандартный пробег иона), оказывается относительно разрыхленным. Внутренние слои материала, соответствующие глубинам $x = (1-2)R_p$, уплотнены. Расчетная зависимость, полученная в [30], показана на рис. 3. При воспроизведении зависимости скачки гистограммы были сглажены. Отжиг нарушений сопровождается преимущественными генерациями вакансий в разрыхленных и межузлий в уплотненных областях. Образующиеся при отжиге избыточные собственные межузлия будут распределены неоднородно: в интервале $0 < x < R_p$ концентрация собственных межузлий будет резко возрастать с ростом глубины. Неоднородное распределение дефектов вызывает перераспределение примеси при отжиге, причем направление перераспреде-

ния зависит от механизма диффузии. Для примеси, диффундирующей в составе примесно-дефектных комплексов, поток, связанный с неоднородным распределением дефектов, будет равен

$$-q_B = [D_{Ar}/k(T)] C_B \partial C_D / \partial x. \quad (16)$$

Поэтому в приповерхностной области примесь, диффундирующая по межузлиям, будет передвигаться к поверхности. Экспериментальные результаты [32] свидетельствуют о том, что в процессе отжига ионно-имплантированного алюминия в SiC действительно наблюдается заметное движение алюминия к поверхности (рис. 3). Движение алюминия в приповерхностный слой наблюдалось также авторами [33], которые изготавливали n^+ - p -переходы имплантацией азота в p -SiC, однородно легированный алюминием. Для примеси, диффундирующей по вакансиям в составе примесно-вакансионных комплексов, направление движения должно быть противоположным. Отсюда мы делаем вывод, что основным механизмом диффузии бора и алюминия в карбиде кремния является диффузия по межузлиям.

4. Обсуждение

Модель диффузии бора, рассмотренная в разделе 2, позволяет оценить коэффициент самодиффузии кремния, связанный с дефектами межузельного типа. Значениям констант $D_B^* = 1.4 \cdot 10^{-12}$ см²/с, $a = 1.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ для 1950 °C соответствует $D_{Si} = 3.4 \cdot 10^{-17}$ см²/с. Приведенные на рис. 1 профили распределения бора свидетельствуют о том, что при этой температуре равновесное распределение точечных дефектов нарушается примерно при той же концентрации бора (т. е. $a \approx 10^{18}$ см⁻³). Таким образом, энергия активации самодиффузии кремния должна быть близка к энергии активации диффузии бора (5.5 эВ по данным [15, 16]). Соответствующие значения и температурная зависимость показаны на рис. 4, где приведены также значения коэффициентов самодиффузии углерода и кремния, измеренные в работах [6] изотопными методами по диффузии ³⁰Si и ¹⁴C [6]. Экспериментальные результаты по диффузии ³⁰Si на 3 порядка превосходят значения, определенные по диффузии бора. Нам представляется, что если бы результаты [6] были бы правильными, то сколь-нибудь существенной генерации неравновесных точечных дефектов при диффузии бора в карбиде кремния не наблюдалось бы вообще. В самом деле, коэффициенты самодиффузии кремния, приведенные в [6], дают значения характерной концентрации $a > 10^{21}$ см⁻³, т. е. на порядок выше, чем предел растворимости бора в SiC. Поэтому даже предельной концентрации бора недостаточно для того, чтобы сколь-нибудь заметно повлиять на распределение точечных дефектов с коэффициентами самодиффузии, приведенным в [6].

Первое предположение о причинах расхождения может состоять в том, что измеренный авторами [6] коэффициент самодиффузии связан не с межузлиями или антиструктурными дефектами, взаимодействующими с бором при диффузии, а с дефектами другого типа, например, с вакансиями. Однако в объеме кристалла вакансии и межузлия взаимодействуют друг с другом в соответствии с реакцией

$$I + V = 0, \quad C_I C_V = C_I^* C_V^*, \quad (17)$$

где C_V^* и C_I^* — равновесные концентрации вакансий и собственных межузельных атомов. Согласно результатам исследования неравновесных процессов в кремнии, характерные длины установления равновесия (17) в сильно легированном материале не превосходят 10—100 нм [34, 35], что значительно меньше глубин проникновения бора в SiC. Исходя из качественных соображений, можно ожидать, что для нарушения равновесия в системе вакансий и межузлий

температуры диффузии примеси должен превосходить темп как межузельной, так и вакансионной самодиффузии:

$$D_{\text{B}}^{\text{C}} > D_{\text{S}}^{\text{V}} C_{\text{S}}, \quad D_{\text{S}}^{\text{I}} C_{\text{S}}, \quad (18)$$

где D_{S}^{V} , D_{S}^{I} — коэффициенты вакансионной и межузельной самодиффузии. К аналогичному выводу приводит и детальное рассмотрение процесса генерации неравновесных дефектов в кристалле со смешанным механизмом самодиффузии [36]. Поэтому как для вакансионного, так и для межузельного механизмов самодиффузии значения коэффициентов, сообщаемые в [6], несовместимы с экспериментальными свидетельствами генерации точечных дефектов при диффузии примесей в SiC.

Наиболее вероятная причина завышенных значений D_{Si} , полученных в [6], связана с генерацией точечных дефектов неконтролируемыми примесями, введенными вместе с изотопом ^{30}Si . Использованный авторами [6] порошок ^{30}Si содержал бор на уровне до 0.1 %, т. е. на уровне, соответствующем пределу растворимости бора в SiC. Быстродиффундирующие примеси металлов обладают еще более высокой способностью нарушать равновесие, чем бор. В частности, в кремнии примеси металлов нарушают равновесное распределение точечных дефектов уже при концентрациях порядка 10^{12} — 10^{14} см $^{-3}$. Сильная инжекция неравновесных дефектов, по-видимому, и стала причиной ускоренной самодиффузии.

Обсудим микроскопический механизм самодиффузии в SiC. В настоящее время принято считать, что область нестехиометрии SiC сдвинута в сторону избытка кремния [37, 38]. Это дает определенные основания предполагать, что доминирующие дефекты углеродной подрешетки являются вакансиями. Поэтому наш вывод о межузельной природе дефектов кремниевой подрешетки может вызвать определенное недоумение. В самом деле, хорошо известно, что с увеличением размера атома наблюдается тенденция к смене межузельного механизма диффузии вакансионным. В кремнии вакансии и межузлия вносят сравнимый вклад в самодиффузию, а в германии вакансии уже доминируют [2]. По нашему мнению, наиболее вероятным механизмом самодиффузии кремния в карбиде кремния являются не простой межузельный механизм, а более сложный, с участием антиструктурных дефектов типа кремний в углеродном узле. Поскольку в углеродной подрешетке равновесное распределение вакансий при диффузии не нарушается, с точки зрения рассматривавшихся нами уравнений совершенно безразлично, перемещаются ли избыточные межузельные атомы кремния по межузлиям кристалла или же по углеродным вакансиям. В то же время энергия образования антиструктурных дефектов должна быть значительно ниже, чем энергия, требуемая для выхода кремниевого атома в междоузлие [29]. Действительно, результаты недавних расчетов [5, 6] свидетельствуют о том, что для кремниевой подрешетки наименьшая энергия образования характерна для антиструктурных дефектов SiC.

Автор благодарит У. Дж. Чойка за стимулирующее обсуждение. Автор благодарен также Ю. А. Водакову, Е. Н. Мохову и Р. Ш. Малковичу за полезные дискуссии и советы и Р. Ф. Дэвису, любезно предоставившему препринт своей работы.

Список литературы

- [1] Goesele U., Morehead F. F., Frank W., Seeger A. // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 38. N 3. P. 1579.
- [2] Frank W., Goesele U., Mehrer H., Seeger A. // *Diffusion in Crystalline Solids* / Ed. by G. E. Murch, A. S. Nowich. N. Y. 1984. P. 63.
- [3] Константинов А. О. // *ФТП.* 1988. Т. 22. В. 1. С. 164—168.
- [4] Wang C., Bernholc J., Davis R. F. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. B38. N 17. P. 12752.
- [5] Bernholc J., Kajihara S. A., Wang C., Antonelli A., Davis R. F. // *Properties and Appli-*

cations of Natural and Synthetic Diamond and Related Materials. Symp. Proc. of E-MRS / Ed. by A. A. Gippius, R. Helbig, J. P. F. Sellschop. 1990. P. 1.

- [6] Hong J. D., Davis R. F., Nebury D. E. // J. Mater. Science. 1981. V. 16. N 9. P. 2486.
- [7] Кютт Р. Н., Мохов Е. Н., Трегубова А. С. // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 11. С. 3596—3598.
- [8] Зубатов А. Г., Зарицкий И. М., Лукин С. Н., Мохов Е. Н., Степанов В. Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 2. С. 322—329.
- [9] Водаков Ю. А., Жумаев Н., Зверев Б. П., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н., Одинг В. Г., Семенов В. В., Симахин Ю. Ф. // ФТП. 1977. Т. 11. В. 2. С. 373—378.
- [10] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Одинг В. Г., Соколов В. И., Вейнгер А. И. // Письма ЖТФ. 1980. Т. 6. В. 22. С. 1319—1323.
- [11] Yamada S., Kuwabara H. // Silicon Carbide-1973 / Ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr., C. E. Ryan. Columbia, 1974. P. 305.
- [12] Hagen S. U., van Kamenade A. W. C. // Phys. St. Sol. (a). 1976. V. 33. P. 97.
- [13] Choyke W. J., Patrick L. // Phys. Rev. B. 1970. V. B2. N 12. P. 4959.
- [14] Ломакина Г. А., Водаков Ю. А., Мохов Е. Н., Одинг В. Г., Холуянов Г. Ф. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 10. С. 2918—2922.
- [15] Мохов Е. Н., Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Одинг В. Г., Холуянов Г. Ф., Семенов В. В. // ФТП. 1972. Т. 6. В. 3. С. 482—487.
- [16] Vodakov Yu. A., Mokhov E. N. // Silicon Carbide-1973 / Ed. by R. C. Marshall, J. W. Faust, Jr., C. E. Ryan. Columbia, 1974. P. 508.
- [17] Мохов Е. Н. // Автореф. канд. дис. Л., 1974.
- [18] Симахин Ю. Ф., Зверев Б. П., Усманова М. М., Мохов Е. Н., Рамм М. Г. // Свойства легированных полупроводников / Под ред. В. С. Земскова. М., 1977. С. 240—245.
- [19] Мохов Е. Н., Рамм М. Г., Усманова М. М., Зверев Б. П., Жумаев Н. // Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников. Л., 1980. С. 316—320.
- [20] Мохов Е. Н., Гончаров Е. Е., Рябова Г. Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. В. 1. С. 248—261.
- [21] Van Opdorp C. // Sol. St. Electron. 1971. V. 14. N 7. P. 663.
- [22] Ху С. М. // Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М., 1975. С. 248.
- [23] Макаров В. В. // ФТТ. 1967. Т. 9. В. 2. С. 596.
- [24] Patrick L., Choyke W. J. // Phys. Rev. B. 1972. V. B5. N 8. P. 3253.
- [25] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н., Одинг В. Г., Рамм М. Г., Соколов В. И. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 433—437.
- [26] Yoshida M. // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. N 6. P. 2169.
- [27] Goesele U., Strunk H. // Appl. Phys. 1979. V. 20. N 2. P. 265.
- [28] Goesele U., Tan T. Y. // Proc. Symp. «Defects in Semiconductors. II. MRS». Ser. 14 / Ed. by S. Mahajan, J. Corbett. Amsterdam, 1983. P. 45.
- [29] Van Vechten J. A. // Handbook on Semiconductors / Ed. by T. S. Moss. Amsterdam, 1980. V. 3. P. 2.
- [30] Mazzone A. M. // Phys. St. Sol. (a). 1986. V. 95. N 1. P. 149.
- [31] Servidori M., Angelucci R., Cembali F., Negrini P., Solmi S., Zaumseil P., Winter U. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 6. P. 1834.
- [32] Tajima Y., Kijima K., Kingery W. D. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 5. P. 2592.
- [33] Pensl G., Helbig R., Zhang H., Ziegler G., Lanig P. // Novel Refractory Semiconductors / Ed. by D. Emin. T. L. Acelage, C. Wood. MRS Symp. Proc. Ser. V. 97. Pittsburg, 1987. P. 195.
- [34] Morehead F. F., Lever P. F. // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 11. P. 5349.
- [35] Richardson W. B., Mulvaney B. J. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 6. P. 2243.
- [36] Константинов А. О. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 7. С. 1175—1182.
- [37] Shaffer P. T. B. // Mat. Res. Bull. 1969. V. 4. N 1. P. 97.
- [38] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н. // ФТТ. 1982. Т. 25. В. 5. С. 1377—1383.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Получена 22.07.1991
Принята к печати 24.07.1991