

УДК 621.315.592

Модель диффузии бора в карбиде кремния из газовой фазы© О.В. Александров[¶], Е.Н. Мохов^{*¶}Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
197376 Санкт-Петербург, Россия^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 ноября 2010 г. Принята к печати 29 ноября 2010 г.)

Диффузия бора в карбид кремния из газовой фазы описана на основе двухкомпонентной модели. Медленным компонентом с высокой поверхностной концентрацией является „мелкий“ бор — бор в узлах кремния, коэффициент диффузии которого пропорционален концентрации положительно заряженных собственных точечных дефектов, предположительно межузельных атомов кремния. Быстрым компонентом с более низкой поверхностной концентрацией является „глубокий“ бор — примесно-дефектные пары бор–углеродная вакансия. Соотношение между поверхностными концентрациями компонентов зависит от давления пара кремния или углерода в газовой фазе. Диффузия и взаимодействие компонентов описаны системой диффузионно-реакционных уравнений. Замедление диффузии, наблюдающееся на хвосте концентрационного профиля, связывается с захватом примесно-дефектных пар и избыточных вакансий на ловушки фоновых примесей и дефектов.

1. Введение

Бор, наряду с алюминием, является основной акцепторной примесью в полупроводниковом монокристаллическом карбиде кремния. Бор создает в SiC два акцепторных уровня: мелкий с энергией $E_v + (0.3-0.4)$ эВ и более глубокий с энергией $E_v + (0.55-0.60)$ эВ (см. [1,2] и обзоры [3,4]). Последние, более глубокие центры известны как D -центры, являющиеся активаторами эффективной высокотемпературной люминесценции. Соотношение между двумя состояниями бора сильно зависит от способа и условий получения образца [5,6]. Мелкий акцепторный уровень обусловлен атомами бора, замещающими атомы кремния в решетке SiC (B_{Si}) [1–4]. О природе D -центров делались различные предположения. Так, в работе [5] предполагалось, что глубокий уровень связан с атомом бора, замещающим углерод (B_C). Не исключалось, что этот центр обусловлен межузельным бором (B_i) [7]. Наиболее убедительные результаты были получены с помощью резонансных методов — электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) — при использовании образцов SiC(B), специально обогащенных изотопом ^{13}C [8,9]. Было установлено, что глубокий акцепторный уровень связан с комплексом (ассоциатом) бора в кремниевой подрешетке с вакансией углерода ($B_{Si}-V_C$) [8,9].

Диффузия бора из газовой фазы в монокристаллический карбид кремния изучалась в работах [1,10–18]. В работе [10] методом p – n -перехода и электропроводности был определен коэффициент диффузии акцепторного бора в $6H$ -SiC в диапазоне температур 1800–2250°C: $D = 160 \exp(-5.6/kT) \text{ см}^2/\text{с}$, где T — абсолютная температура, k — постоянная Больцмана.

В работе [11] было обнаружено, что при высоких поверхностных концентрациях, выше $\sim 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, профиль концентрации акцепторного бора по глубине отклоняется от стандартного распределения, описываемого дополнительной функцией ошибок, и приобретает ступенчатый вид. При этом можно выделить три участка: приповерхностный (\mathcal{A}), объемный (\mathcal{B}) и хвостовой (\mathcal{C}).

Крутой приповерхностный участок (\mathcal{A}) характеризуется эффективным коэффициентом диффузии, который возрастает с увеличением поверхностной концентрации бора и давления паров кремния. Для следующего, более пологого объемного участка профиля (\mathcal{B}) был найден коэффициент диффузии при предельно высокой поверхностной концентрации бора: $D = 3.2 \exp(-5.1/kT) \text{ см}^2/\text{с}$ при температуре $T = 1600-2550^\circ\text{C}$. На крутом хвостовом участке (\mathcal{C}) диффузия имела такую же энергию активации, как и на объемном. Ступенчатый характер распределения бора объяснялся в [11] образованием малоподвижных комплексов, включающих несколько атомов бора (участок \mathcal{A}), и распадом мобильных ассоциатов ($B-V_C$) (участок \mathcal{C}). Высокая диффузионная подвижность в объемной области (\mathcal{B}) связывалась с генерацией неравновесных точечных дефектов (предположительно углеродных вакансий) в приповерхностном слое, сильно легированном бором, и их последующей диффузией в глубь кристалла в виде ассоциатов атомов бора с вакансиями. Присутствие избыточных вакансий в диффузионных слоях SiC подтверждалось характерной линейчатой люминесценцией со спектром D_1 , инициируемой дивакансиями. Увеличение плотности дислокаций приводило к замедлению диффузии [12], что связывалось со стоком неравновесных точечных дефектов на дислокации.

В работах [1,14,16] изучение диффузии бора проводилось с помощью метода радиоактивных изотопов на основе ядерной реакции $^{10}B(n, \alpha)^7Li$ с использованием в качестве источника примеси изотопа ^{10}B . Од-

[¶] E-mail: Aleksandr_ov@mail.ru^{¶¶} E-mail: Mokhov@mail.ioffe.ru

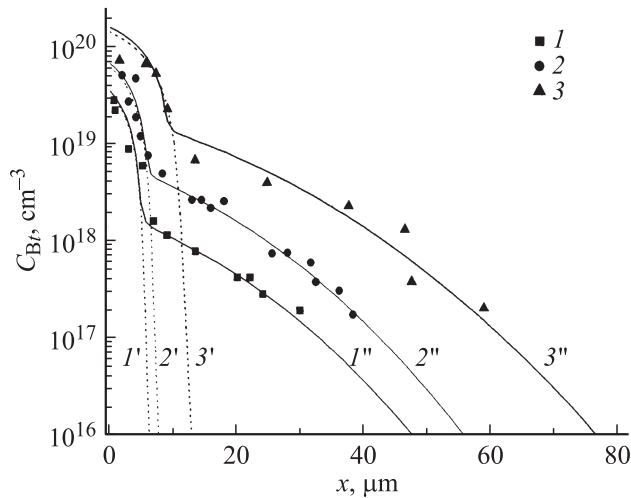


Рис. 1. Профили концентрации бора в 6H-SiC после диффузии в разных режимах: 1, 1', 1'' — 1900°С/20 ч; 2, 2', 2'' — 2050°С/4 ч; 3, 3', 3'' — 2300°С/40 мин. (1–3) — эксперимент [1]; (1'–3') — расчет без учета пар $B_{Si}-V_C$, (1''–3'') — расчет с учетом пар $B_{Si}-V_C$ при $C_d = 0$, $C_{T0} = 0$.

новременно методом измерения электропроводности и эффекта Холла снималось распределение акцепторного бора [1]. Последние измерения проводились в широком интервале температур, 77–1100 К, что позволило определить энергию ионизации примеси бора по глубине концентрационного профиля. При этом выяснилось, что в приповерхностном участке содержится „мелкий“ бор, а в объемной части профиля преобладает „глубокий“ бор. Был подтвержден сложный ступенчатый характер концентрационных профилей бора, полученный в работе [11], и обнаружено превышение полной концентрации бора над электрически активной в приповерхностной области при концентрациях $\gtrsim 10^{19}$ см $^{-3}$, что связывалось с образованием преципитатов бора. Наличие преципитатов бора в приповерхностном слое было подтверждено в работе [13], причем, как выяснилось, преципитация происходит вблизи структурных дефектов.

При диффузии бора в карбид кремния p -типа проводимости, однородно легированный алюминием с высокой концентрацией ($C_{Al} = 10^{19} - 10^{21}$ см $^{-3}$) [14], было установлено, что коэффициент диффузии увеличивается с ростом концентрации нескомпенсированных акцепторов Al или дырок (p): $D = D_i(p/n_i)^\beta$, где D_i — собственный коэффициент диффузии бора при низких концентрациях, $D_i = 50 \exp(-5.6/kT)$ см 2 /с, n_i — собственная концентрация носителей заряда, показатель степени $\beta \approx 1$. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии связывалась с диффузией бора по положительно заряженным углеродным вакансиям в виде комплексов (B_C-V_C), хотя не исключался и вклад потока межузельного бора на хвосте распределения [7]. Напротив, в образцах n -типа проводимости с высокой концентрацией азота скорость диффузии бора замедлялась [15].

В работе [16] исследовалась изоконцентрационная диффузия изотопа ^{10}B в монокристаллическом слое карбида кремния, однородно легированном изотопом ^{11}B с высокой концентрацией. Было обнаружено, что, в отличие от обычной (химической) диффузии, изоконцентрационная диффузия может быть описана одним коэффициентом диффузии — бóльшим, чем в приповерхностной области, но меньшим, чем в объемной. Уменьшение скорости диффузии связывалось авторами [16] с захватом быстро диффундирующего бора на ловушки, которыми являются атомы бора ^{11}B , находящиеся в узлах решетки и образующие с подвижным бором малоподвижные ассоциаты. В работе [17] на границе участков A и B распределения бора был обнаружен узкий слой с аномально низкой концентрацией бора, что было объяснено захватом неравновесных быстро диффундирующих центров бора на ловушки в процессе охлаждения. В работе [18] найдена зависимость эффективного коэффициента диффузии бора от условий выращивания кристаллов. Более высокая скорость диффузии бора была характерна для кристаллов SiC, выращенных при сравнительно низкой температуре (ниже 2000°С), по сравнению с обычными кристаллами, температура роста которых была 2600°С. Эта особенность диффузии объяснялась повышенной концентрацией вакансионных кластеров, обусловленных избытком кремния в паровой фазе при низкой температуре роста.

Авторы работы [19] изучали диффузию бора из паровой фазы в 6H-SiC методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) при температурах 2000–2200°С. Профили имели двухступенчатый вид, ступеньки аппроксимировались авторами [19] дополнительной функцией ошибок с коэффициентами диффузии: на приповерхностном участке $D' = 3.2 \exp(-6.1/kT)$ см 2 /с, а на объемном участке $D'' = 0.1 \exp(-4.6/kT)$ см 2 /с. Эти два участка профиля связывались с диффузией бора по кремниевым и углеродным вакансиям соответственно.

В работе [20] по аналогии с моделью диффузии фосфора в кремнии была предложена модель диффузии бора в SiC в составе подвижных ассоциатов бор–собственный точечный дефект (СТД), углеродная вакансия или кремниевый междоузельный атом, которые распадаются в объеме кристалла, обогащая его избыточными СТД. В предположении локального равновесия была выведена линейная зависимость коэффициента диффузии бора от поверхностной концентрации C_s , $D \propto C_s$, и обратная квадратичная зависимость от текущей концентрации C , $D \propto (C + a)^{-2}$, где a — некая критическая концентрация. С помощью полученной зависимости были описаны монотонно спадающие с глубиной диффузионные распределения бора с высокой и низкой поверхностной концентрацией ($5 \cdot 10^{19}$ и $1.2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$) при температуре $T = 1950^\circ\text{C}$ (рис. 2 в [20]). В следующей работе [21] того же автора проводится анализ природы СТД, обеспечивающих диффузию акцепторных примесей B и Al в SiC, и делается вывод, что таковыми являются не

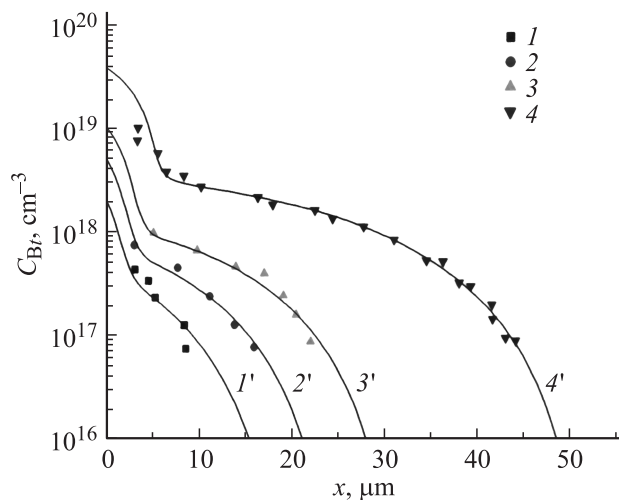


Рис. 2. Профили концентрации бора в 6H-SiC при диффузии с разной поверхностной концентрацией, см^{-3} : 1, 1' — $2 \cdot 10^{18}$; 2, 2' — $5 \cdot 10^{18}$; 3, 3' — $1.0 \cdot 10^{19}$; 4, 4' — $3.5 \cdot 10^{19}$. (1–4) — эксперимент [11]; (1'–4') — расчет при $C_d = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $r_v = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}$, $C_{T0} = 0$. Режим диффузии: $T = 2200^\circ\text{C}$, $t = 2 \text{ ч}$.

вакансии, а межузельные атомы кремния (I_{Si}) или атомы кремния в углеродных узлах (Si_C). Отметим, однако, что этот анализ основан на предположении, что глубоким центром является атом бора в подрешетке углерода (B_C), тогда как позже в [8,9] методами ЭПР и ДЭЯР было показано, что глубокий центр бора представляет собой ассоциат $\text{B}_{\text{Si}}-\text{V}_\text{C}$.

Авторы [22] провели численный анализ диффузии бора из отожженного имплантированного слоя, а также из легированного в процессе роста эпитаксиального слоя. Ими было показано, что наблюдающиеся в этих экспериментах монотонно спадающие с глубиной концентрационные профили бора могут быть удовлетворительно описаны уравнениями механизма вытеснения (kick-out) с участием межузельных атомов кремния. В пользу этого механизма говорят результаты работы [23], в которой приведены расчетные значения энергий образования и миграции различных типов дефектов. Авторы [23] полагают, что сложный характер профиля при диффузии бора может быть объяснен с учетом частичного замещения углерода бором и возможности образования малоподвижных ассоциатов, включающих несколько атомов бора. Однако никаких экспериментальных подтверждений в пользу подобных представлений не приводится.

Отметим, что при диффузии из газовой фазы концентрационные профили бора имеют сложный, ступенчатый, характер, являются чувствительными к условиям выращивания и легирования подложки, изменению давления пара кремния или углерода, что не находит отражения в моделях [20,23]. В настоящей работе предпринята попытка построения модели, объясняющей эти особенности диффузии бора в карбиде кремния из газовой фазы.

2. Описание модели

Как отмечалось выше, при высоких поверхностных концентрациях профили распределения бора по глубине в SiC при диффузии из газовой фазы имеют сложный ступенчатый характер (см. экспериментальные профили на рис. 1–4). В приповерхностной области (\mathcal{A}) примесь бора находится преимущественно в кремниевых узлах кристаллической решетки SiC (B_{Si}) и имеет мелкий акцепторный уровень с энергией активации 0.3–0.4 эВ [1,2], доля глубоких центров бора незначительна. Профиль концентрации бора C_B по координате x в этой области в масштабе $\lg C(x)$ обычно имеет выпуклую форму, характерную для степенной концентрационной зависимости коэффициента диффузии вида $D_\text{B} \propto C_\text{B}^\beta$ при $\beta \geq 1$. Зависимость такого вида наблюдается в полупроводниках при высоких концентрациях C легирующих примесей ($C > n_i$), диффундирующих по узлам кристаллической решетки при посредстве СТД — вакансий (вакансионный механизм диффузии) или собственных межузельных атомов (непрямой межузельный механизм, interstitialcy mechanism). Диффузия медленного компонента бора в приповерхностной области (\mathcal{A}) осуществляется, по-видимому, по одному из этих механизмов.

В следующей протяженной объемной области (\mathcal{B}) бор имеет более глубокий акцепторный уровень с энергией активации 0.55–0.6 эВ [1], обусловленный, как показано в работах [8,9], комплексами (ассоциатами) с углеродной вакансией, $\text{B}_{\text{Si}}-\text{V}_\text{C}$. Естественно предположить, что такие пары и являются быстрым компонентом диффузии бора. В пользу именно такого типа избыточных точечных дефектов (V_C) свидетельствует характерная линейчатая люминесценция со спектром D_1 ,

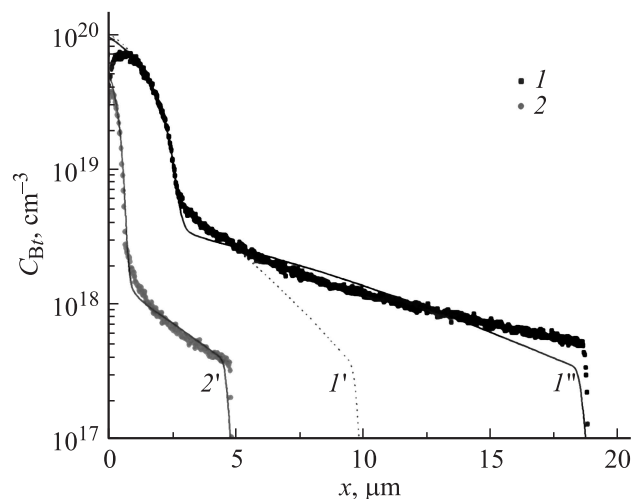


Рис. 3. Профили концентрации бора в 6H-SiC при диффузии в условиях повышенного давления пара кремния (1, 1', 1'') и пара углерода (2, 2'). 1, 2 — эксперимент; 1', 1'', 2' — расчет при $C_{T0} = 3.3 \cdot 10^{17}$ (1'), $3.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (2'); $r_v = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}$; $C_d = 0$. Режим диффузии: $T = 2050^\circ\text{C}$, $t = 15 \text{ мин}$. Пояснения в тексте.

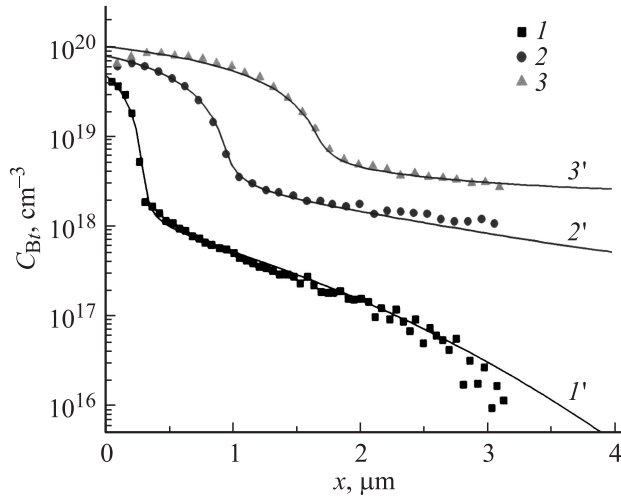


Рис. 4. Профили концентрации бора в 6H-SiC в результате диффузии при температурах, °C: 1, 1' — 2000, 2, 2' — 2100, 3, 3' — 2200. (1–3) — эксперимент [19]; (1'–3') — расчет при $C_d = 0$, $C_{T0} = 0$. Время диффузии $t = 20$ мин.

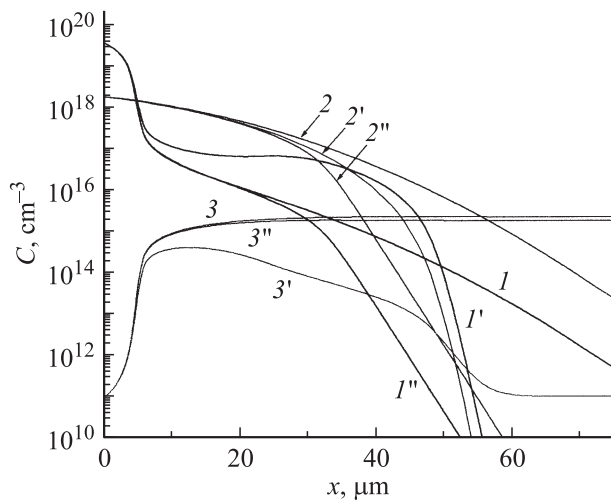
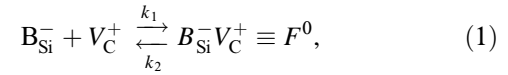


Рис. 5. Расчетные профили концентрации компонентов $C(x)$ при диффузии бора: 1, 1', 1'' — C_B ; 2, 2', 2'' — C_F ; 3, 3', 3'' — C_V . Концентрация ловушек: (1–3) — $C_d = 0$, $C_{T0} = 0$; (1'–3') — $C_d = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $C_{T0} = 0$; (1''–3'') — $C_d = 0$, $C_{T0} = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Режим диффузии: $T = 1900^\circ\text{C}$, $t = 20$ ч.

связанная с дивакансиями [11], а также характер влияния избыточного давления пара кремния, приводящего к ускорению диффузии бора [11,24].

При парном механизме образуется и диффундирует целиком пара узельный атом примеси–точечный дефект. При достаточно большом времени жизни пары ($\tau > l^2/D_F$, где l — ширина приповерхностного участка профиля, D_F — коэффициент диффузии пары) становится возможной ее дальняя миграция за пределы приповерхностного участка профиля. Из-за наличия внутреннего электрического поля, обусловленного неоднородным распределением ионизованной акцепторной

примеси бора, такая дальняя миграция возможна только для частиц в нейтральном зарядовом состоянии, что учтем в реакции образования нейтральной пары $B_{Si}-V_C$:



где k_1 и k_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

Таким образом, диффундирующими компонентами являются атомы бора в узлах кремния B_{Si} , имеющие коэффициент диффузии D_B , зависящий от концентрации примеси, и пары $B_{Si}-V_C$, имеющие коэффициент диффузии D_F . Подвижными являются также углеродные вакансии, входящие в состав пар. Полагаем, что пары $B_{Si}-V_C$ и углеродные вакансии V_C могут захватываться на фоновые ловушки, равномерно распределенные по объему подложки. Диффузионно-реакционные уравнения для компонентов реакции (1) имеют вид

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \right) - k_1 C_B C_V + k_2 C_F, \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_F \frac{\partial C_F}{\partial x} \right) + k_1 C_B C_V - k_2 C_F - R_F, \quad (3)$$

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_V \frac{\partial C_V}{\partial x} \right) - k_1 C_B C_V + k_2 C_F - R_V, \quad (4)$$

где x — глубина, отсчитываемая от поверхности образца, t — время, C_B — концентрация узельного бора, D_B — его коэффициент диффузии, зависящий от концентрации примеси через концентрацию дырок, $D_B = h_E D_B^* (p/n_i)^\beta$, D_B^* — собственный коэффициент диффузии бора при малых концентрациях примеси ($C_B \ll n_i$), p — концентрация дырок; считаем в первом приближении, что вся примесь бора в узлах кремния при температуре диффузии ионизована, тогда $p = (1/2)(C_B^2 + \sqrt{C_B^2 + 4n_i^2})$; h_E — фактор ускорения диффузии внутренним электрическим полем, $h_E = 2p/(2p - C_B)$, C_F и C_V — концентрация пар $B_{Si}-V_C$ и углеродных вакансий соответственно; D_F и D_V — коэффициенты диффузии пар $B_{Si}-V_C$ и углеродных вакансий соответственно; R_F и R_V — рекомбинационные члены для пар $B_{Si}-V_C$ и углеродных вакансий соответственно.

Захват пар $B_{Si}-V_C$ на ловушки полагаем необратимым; $R_F = k_T C_F (C_{T0} - C_T)$, где C_{T0} — начальная концентрация ловушек для пар $B_{Si}-V_C$, C_T — концентрация заполненных ловушек, k_T — константа скорости захвата пар, $k_T = 4\pi r_T D_F$, r_T — радиус захвата пар. Захват вакансий на дефекты полагаем обратимым, $R_V = k_V C_d (C_V - C_V^*)$, где C_V и C_V^* — текущая и термодинамически равновесная концентрации вакансий соответственно, C_d — концентрация дефектов, являющихся ловушками для вакансий, k_V — константа скорости захвата вакансий, $k_V = 4\pi r_V D_V$, r_V — радиус захвата вакансий.

Условия проведения диффузии из газовой фазы соответствовали сохранению постоянной концентрации бора на поверхности: $C_B(0, t) = C_{B_s} = \text{const}$. Полагаем, что на поверхности выполняется условие локального равновесия: $C_{F_s} = k_F C_{B_s} C_{V_s}^+$, где k_F — константа равновесия реакции (1), $k_F = k_1/k_2$, $C_{V_s}^+$ — концентрация положительно заряженных вакансий на поверхности, $C_{V_s}^+ = C_{V_s}^* p/n_i$, $C_{V_s}^*$ — концентрация нейтральных вакансий на поверхности. В условиях равновесного давления пара кремния и углерода над поверхностью SiC поверхностная концентрация нейтральных углеродных вакансий равна термодинамически равновесной, $C_{V_s}^* = C_V^*$.

Система уравнений (2)–(4) решалась численно по неявной разностной схеме. Параметрами модели являлись следующие. Температурная зависимость C_V^* определялась исходя из энергии образования углеродных вакансий $E_{FV} \approx 6 \text{ эВ}$, рассчитанной в работе [25], и оценки концентрации вакансий $C_V^* = 10^{13} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 3100 К из работы [18] (принимая 10^{14} см^{-3}), $C_V^* = 8.1 \cdot 10^{24} \exp(-6.0/kT) \text{ см}^{-3}$.

Константа равновесия реакции (1) образования пар $B_{Si}-V_C$ (k_F) определялась из соотношения концентраций бора на поверхности и в начале перегиба на экспериментальных профилях. Константа скорости прямой реакции определяется коэффициентом диффузии вакансий, $k_1 = 4\pi r_F D_V$. Коэффициент диффузии вакансий принимался выше коэффициента диффузии пар $B_{Si}-V_C$ ($D_V \gg D_F$), в этом случае его величина не оказывала заметного влияния на решение. Радиус взаимодействия углеродных вакансий V_C с атомами бора B_{Si} полагался $r_F = 10^{-8} \text{ см}$. Константа скорости обратной реакции определялась как $k_2 = k_1/k_F$. Остальные параметры — собственный коэффициент диффузии бора (D_B^*), коэффициент диффузии пар (D_F), а также параметры ловушек для пар (C_{T0} , r_T) и избыточных вакансий (C_d , r_V) — определялись из сопоставления расчета с экспериментальными профилями.

Пример решения уравнений (2)–(4) для всех компонентов реакции (1) C_B , C_F и C_V показан на рис. 5. Приповерхностная часть профиля описывается диффузией бора с концентрационно-зависимым коэффициентом диффузии D_B . Объемная часть профиля определяется диффузией пар $B_{Si}-V_C$, которые на своем пути распадаются на составные части — атомы бора и вакансии, находящиеся в локальном взаимодействии друг с другом. При модельных параметрах концентрация пар $B_{Si}-V_C$ в этой области (кривая 2) превышает концентрацию свободных атомов бора (кривая 1), $C_F \gg C_B$, и объемная область профиля описывается функцией ошибок с коэффициентом диффузии, равным D_F . Распад пар $B_{Si}-V_C$ приводит к появлению избыточных вакансий (кривая 3). Наличие вакансионных ловушек приводит к уменьшению концентрации вакансий в глубине профиля вплоть до термодинамически равновесного значения C_V^* (кривая 3'), нарушению локального равновесия и образованию более крутой хвостовой части профиля. В этой области концентрация бора (кривая 1') может

превышать концентрацию пар (кривая 2'). Наличие ловушек для пар $B_{Si}-V_C$ уменьшает их концентрацию начиная с концентрации $C_F \approx C_{T0}$, что также приводит к образованию крутой хвостовой части профиля (кривые 1'', 2''). Концентрация вакансий при этом изменяется незначительно (кривая 3''), локальное равновесие не нарушается.

3. Результаты расчета и сравнение с экспериментом

Расчет по модели сравнивался с экспериментальными профилями бора, определенными методами радиоактивных изотопов в работе [1] (рис. 1), $p-n$ -перехода и электропроводности в работе [11] (рис. 2), а также с профилями, определенными методом ВИМС в данной работе (рис. 3) и в работе [19] (рис. 4).

При изучении диффузии методом радиоактивных изотопов, а также методом ВИМС на концентрационных профилях бора выявляется приповерхностный участок, имеющий выпуклую форму, характерную для концентрационной зависимости коэффициента диффузии вида $D \propto C^\beta$, $\beta \geq 1$. На рис. 1 точками 1–3 показаны экспериментальные профили бора, наблюдавшиеся в 6H-SiC после диффузии из газовой фазы при температурах 1900, 2050 и 2300°C в работе [1]. Пунктирными кривыми 1'–3' показаны результаты расчета, описывающие приповерхностный участок профиля бора без учета диффузии пар при линейной зависимости коэффициента диффузии медленного компонента бора от концентрации примеси в виде $D_B = h_E D_B^*(p/n_i)$. Температурная зависимость собственного коэффициента диффузии бора в приповерхностной области имеет вид $D_B^* = 3.2 \exp(-6.1/kT) \text{ см}^2/\text{с}$. Линейная зависимость коэффициента диффузии бора от концентрации дырок ($\beta = 1$) была установлена ранее в работе [14] для диффузии бора в 6H-SiC, однородно легированный алюминием. Отметим, что найденная в данной работе температурная зависимость D_B^* близка к соответствующей зависимости собственного коэффициента диффузии бора, рассчитанной по коэффициенту диффузии бора при концентрации алюминия $C_{Al} = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ из работы [14], и соответствует значению $D'(T)$ из работы [19]. Сплошными кривыми 1''–3'' показаны профили полной концентрации бора ($C_{B_t} = C_B + C_F$) при учете диффузии пар $B_{Si}-V_C$, рассчитанные по (2)–(4) при отсутствии ловушек ($C_{T0} = 0$, $C_d = 0$) при следующих температурных зависимостях параметров: $D_F = 3.0 \exp(-4.8/kT) \text{ см}^2/\text{с}$; $k_F = 3.7 \cdot 10^{-24} \exp(4.3/kT) \text{ см}^3$. Отметим, что найденный коэффициент диффузии пар близко соответствует коэффициенту диффузии бора, определенному в работе [10] методом $p-n$ -перехода.

На рис. 2 показаны концентрационные профили бора, определенные в работе [11] методом $p-n$ -перехода и электропроводности, после проведения диффузии бора в 6H-SiC из газовой фазы с разными поверхностными концентрациями при температуре 2200°C в тече-

ние 2ч (данные 1–4). Приповерхностная сильно легированная область этим методом выявляется не полностью. Кривыми 1'–4' показан расчет при найденных выше параметрах и концентрации вакансионных ловушек $C_d = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $r_V = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}$. Как видно из рисунка, с увеличением поверхностной концентрации крутизна профиля на начальном участке уменьшается в соответствии с концентрационной зависимостью коэффициента диффузии бора D_B . На объемном участке крутизна профиля также уменьшается. Это связано с тем, что с увеличением поверхностной концентрации бора увеличиваются концентрация диффундирующих вглубь пар $B_{Si}-V_C$ и скорость генерации избыточных вакансий. Соответственно увеличивается концентрация вакансий, выживших в результате рекомбинации. Более высокая концентрация избыточных вакансий поддерживает находящиеся с ними во взаимодействии относительно более высокие концентрации пар $B_{Si}-V_C$ и бора, что обеспечивает большую протяженность объемной части профиля. Наличие вакансионных ловушек приводит к уменьшению концентрации избыточных вакансий, замедлению диффузии бора и образованию крутого хвостового участка. Величина концентрации ловушек C_d определяет уровень концентрации, соответствующий началу появления хвоста, а величина радиуса захвата ловушек r_V определяет наклон хвоста. Ловушками для избыточных вакансий могут являться атомы фоновых примесей, а также дислокации и другие дефекты, имеющиеся в подложках SiC.

Изучалось влияние давления пара кремния и углерода на концентрационные профили бора. Диффузия проводилась в замкнутых графитовых контейнерах, футерованных изнутри карбидом кремния, легированным бором. В качестве диффузанта использовался элементарный бор. Для проведения диффузии с избытком кремния в контейнер помещался порошок Si, тем самым, согласно диаграмме состояния Si–C, парциальное давление Si повышалось более чем на порядок. Для проведения процесса диффузии в избытке углерода обычно образцы SiC предварительно графитизируются, т.е. покрываются тонким слоем углерода. Практически это достигалось путем предварительного отжига образцов SiC в вакууме при 1600°C . Другая методика реализации системы SiC–C, используемая в настоящей работе, была связана с заменой кремния в паровой фазе на изовалентную примесь, замещающую Si в хемосорбенте, например, олова. В последнем случае удавалось сохранить постоянной величину поверхностной концентрации бора.

Результаты исследования диффузии при различном составе пара показаны на рис. 3, на котором представлены профили бора, определенные методом ВИМС при температуре диффузии $T = 2050^\circ\text{C}$ (время диффузии $t = 15 \text{ мин}$) при избыточных давлениях пара кремния $P(\text{Si})$ (данные 1) и углерода $P(\text{C})$ (данные 2). Давление пара кремния в первом случае было примерно на порядок больше, чем во втором. Как видно из рис. 3, при избыточном давлении $P(\text{Si})$ глубина диффузии больше как в приповерхностной, так и в хвостовой

областях профиля. Расчет показал, что при избыточном давлении $P(\text{Si})$ коэффициент диффузии бора в приповерхностной области увеличен в 2,3 раза (кривые 1', 1''), а при повышенном $P(\text{C})$ уменьшен в 4 раза (кривая 2') по сравнению со значениями D_B^* , найденными выше для рис. 1 и 2 по данным работ [11,1], в которых давление пара кремния и углерода соответствовало равновесным значениям. Концентрация пар $B_{Si}-V_C$ в объемной области профиля при повышенном $P(\text{C})$ соответствует поверхностной концентрации вакансий, в 3 раза меньшей (кривая 2'), чем в начальной части объемной области профиля при повышенном $P(\text{Si})$ (кривая 1'). Остальная часть объемной области профиля при повышенном $P(\text{Si})$ описывается коэффициентом диффузии пар $B_{Si}-V_C$, увеличенным в 5 раз (кривая 1''), а при повышенном $P(\text{C})$ — уменьшенным на 20% (кривая 2').

Образование разкой ступени на конце объемной части профилей бора на рис. 3 можно описать захватом пар $B_{Si}-V_C$ на ловушки с концентрацией $C_{T0} = (3.3-3.7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При наличии ловушек профили распределения полной концентрации бора ($C_{Bt} = C_B + C_F + C_T$) в объемной части профиля становятся более пологими, а в области хвоста более крутыми. Значение радиуса захвата пар $B_{Si}-V_C$ на ловушки оказалось более высоким, $r_T = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}$, чем найденные выше соответствующие значения для вакансионных ловушек на рис. 2. Это может быть связано с захватом пар $B_{Si}-V_C$ на ловушки с более высокой энергией связи, например, атомы фоновой примеси азота, концентрация которого в этих образцах составляла $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что примерно соответствует расчетной концентрации ловушек.

В работе [19] диффузия бора из газовой фазы в 6H-SiC при температурах $2000-2200^\circ\text{C}$ изучалась методом ВИМС. Расчеты показывают, что экспериментальные профили бора (рис. 4, данные 1–3) удовлетворительно отписываются настоящей моделью (кривые 1'–3') с коэффициентом диффузии бора в приповерхностной области, уменьшенным в 5–15 раз, поверхностной концентрацией вакансий, уменьшенной в 3–5 раз, и коэффициентом диффузии пар $B_{Si}-V_C$, уменьшенным в 5–7 раз по сравнению со значениями, найденными выше по данным работ [11,1]. Можно предположить, что диффузия бора из газовой фазы в работе [19] проводилась в условиях избыточного давления пара углерода.

4. Обсуждение

Результаты расчетов показывают, что экспериментальные распределения бора в SiC при диффузии из газовой фазы могут быть удовлетворительно описаны на основе двухкомпонентной модели диффузии. В приповерхностной области имеет место диффузия медленного компонента — атомов бора в узлах кремния — с линейной зависимостью коэффициента диффузии от локальной концентрации. Такая зависимость указывает на то, что диффузия контролируется положительно заряженными STD. Избыточное давление пара кремния ускоряет, а

пара углерода замедляет диффузию в этой области. Поскольку положительно заряженные углеродные вакансии участвуют в диффузии быстрого компонента, можно предположить, что диффузия медленного компонента бора в приповерхностной области контролируется положительно заряженными СТД другого типа, а именно собственными межузельными атомами (СМА) кремния (I_{Si}^+), т. е. происходит по непрямоу межузельному механизму.

В объемной области имеем диффузию быстрого компонента — нейтральных пар $B_{Si}-V_C$. Комплексы $B_{Si}V_C$ были обнаружены в слоях SiC после диффузии бора из газовой фазы и идентифицированы различными методами в работах [8,9] как ассоциаты $B_{Si}V_C$. Диффундируя из области с более высокой концентрацией бора, эти пары распадаются в области с более низкой концентрацией, обогащая объемную часть профиля углеродными вакансиями. В пользу такого типа избыточных точечных дефектов свидетельствует также и характер влияния избыточного давления пара кремния, вызывающего ускорение диффузии бора в объемной области профиля, что наблюдалось в работах [11,24], а также в настоящей работе (рис. 3).

Влияние давления пара кремния и углерода на диффузию бора можно объяснить их влиянием на поверхностную концентрацию СТД. При избыточном давлении пара $P(Si)$ происходит увеличение поверхностных концентраций СМА кремния и углеродных вакансий, что приводит к увеличению коэффициента диффузии бора в приповерхностной области и повышению концентрации пар $B_{Si}-V_C$ в объемной области. Увеличение давления пара $P(C)$ приводит к обратному эффекту. Уменьшение коэффициента диффузии пар $B_{Si}-V_C$, наблюдаемое при увеличении давления $P(C)$, можно объяснить введением центров захвата для пар, которыми могут являться избыточные атомы углерода. Увеличение давления пара кремния действует в противоположном направлении.

В работе [20] профили диффузии бора в SiC из газовой фазы описывались на основе парного механизма, а в работе [22] диффузия бора из отожженного имплантированного слоя, а также из легированного в процессе роста эпитаксиального слоя была описана на основе механизма вытеснения (kick-out). Отметим, что уравнения диффузии по механизму вытеснения подобны уравнениям диффузии по парному механизму. Эти уравнения анализируются в [20,22] при условии малости концентрации пар или межузельной формы примеси по сравнению с концентрацией узельной формы примеси, как это и делается обычно для механизма вытеснения [26,27] или парного механизма [28]. Диффузионно-реакционные уравнения (2)–(4) нашей модели отличаются от обычных уравнений диффузии по парному механизму (или по механизму вытеснения) наличием подвижной узельной формы примеси ($D_B \neq 0$) и наличием ловушек для вакансий и пар ($R_V \neq 0$, $R_F \neq 0$). Кроме того, в нашей модели концентрация пар $B_{Si}-V_C$ в объемной части профиля превышает концентрацию

узельного бора и поэтому профиль примеси определяется коэффициентом диффузии пар $B_{Si}-V_C$, а не эффективным коэффициентом диффузии узельной примеси, соответствующим механизму вытеснения [26,27] или парному механизму [20,28]. В настоящей модели полагается, что узельный бор преобладает в приповерхностной области, где диффундирует по непрямоу межузельному механизму. Это позволяет объяснить ступенчатую форму профиля бора и учесть наличие двух его состояний — „мелкого“ и „глубокого“.

5. Заключение

Диффузия бора в карбид кремния из газовой фазы описана на основе двухкомпонентной модели. Диффузия медленного компонента — „мелкого“ бора, атомов бора в узлах кремния, с более высокой поверхностной концентрацией, — происходит в приповерхностной области с коэффициентом диффузии, пропорциональным концентрации, $D_B = D_B^*(p/n_i)$, $D_B^* = 3.2 \exp(-6.1/kT) \text{ см}^2/\text{с}$. Полагается, что диффузия осуществляется посредством положительно заряженных СМА кремния по непрямоу межузельному механизму. Диффузия быстрого компонента — „глубокого“ бора, ассоциатов бор–углеродная вакансия, с меньшей поверхностной концентрацией, — происходит в объемной области профиля. Полагается, что диффузия происходит посредством нейтральных пар бор–углеродная вакансия, $B_{Si}-V_C$, по парно-вакансионному механизму с коэффициентом диффузии пар $D_F = 3.0 \exp(-4.8/kT) \text{ см}^2/\text{с}$. Замедление диффузии, наблюдающееся на хвосте концентрационного профиля, связывается с захватом примесно-дефектных пар и избыточных вакансий на ловушки фоновых примесей и дефектов. Влияние избыточного давления пара кремния или углерода в газовой фазе объясняется изменением поверхностной концентрации СТД.

Авторы выражают глубокую благодарность А.П. Коварскому за измерение профилей бора методом ВИМС.

Список литературы

- [1] Ю.А. Водаков, Н. Жумаев, Б.Н. Зверев, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, В.В. Семенов, Ю.Ф. Симахин. ФТП, **11**, 373 (1977).
- [2] А.И. Вейнгер, Ю.А. Водаков, Ю.И. Козлов, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, В.И. Соколов. Письма ЖТФ, **6** (21), 1319 (1980).
- [3] T. Troffer, M. Schadt, T. Frank, H. Itoh, G. Pensl, J. Heindl, H.P. Strunk, M. Maier. Phys. Status Solidi A, **162**, 277 (1997).
- [4] А.А. Лебедев. ФТП, **33**, 129 (1990).
- [5] S.H. Hagen, A.W.C. Kernenade. Phys. Status Solidi A, **33**, 97 (1976).
- [6] Ю.А. Водаков, Г.Г. Гончаров, Г.А. Ломакина, А.А. Мальцев, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, М.Г. Рамм, Г.Г. Рябова. ФТП, **21** (2), 207 (1987).
- [7] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг. Неорг. матер., **20** (7), 1086 (1983).

- [8] П.Г. Баранов, Е.Н. Мохов, ФТТ, **38**, 1446 (1996).
- [9] A. Duijn-Arnold, T. Ikoma, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, E.N. Mokhov, J. Schmidt. Phys. Rev. B, **57**, 1607 (1998).
- [10] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов, М.Б. Рейфман. ФТТ, **8**, 1298 (1966).
- [11] Е.Н. Мохов, Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, В.Г. Одинг, Г.Ф. Холуянов, В.В. Семенов. ФТП, **6**, 482 (1972).
- [12] Ю.А. Водаков, Е.Н. Мохов, Н.А. Прохоров, А.С. Трегубова. ФТТ, **18**, 2101 (1976).
- [13] Е.Н. Мохов, Б.П. Зверев, М.Г. Рамм, М.М. Усманова. Неорг. матер., **16** (12), 2153 (1980).
- [14] Е.Н. Мохов, Е.Е. Гончаров, Г.Г. Рябова. ФТП, **18**, 49 (1984).
- [15] Е.Н. Мохов, М.Г. Рамм, М.М. Усманова, Б.П. Зверев, Н. Жумаев. В сб.: *Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников* (Л., 1979) с. 316.
- [16] Е.Н. Мохов, Е.Е. Гончаров, Г.Г. Рябова. ФТТ, **30**, 248 (1988).
- [17] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг. ФТП, **14**, 377 (1980).
- [18] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov. Inst. Phys. Conf. Ser., N 137, 197 (1993).
- [19] Y. Gao, S.I. Soloviev, T.S. Sudarshan. Appl. Phys. Lett., **83**, 905 (2003).
- [20] А.О. Константинов. ФТП, **22**, 164 (1988).
- [21] А.О. Константинов. ФТП, **26**, 270 (1992).
- [22] H. Bracht, N.A. Stolwijk, M. Laube, G. Pensl. Appl. Phys. Lett., **77**, 3188 (2000).
- [23] M. Bockstedte, A. Mattausch, O. Pankratov. Phys. Rev. B, **70**, 15 203 (2004).
- [24] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. ФТТ, **24**, 1377 (1982).
- [25] C. Wang, J. Bernholc, R.F. Davis. Phys. Rev. B, **38**, 12 752 (1988).
- [26] W. Frank, U. Gösele, H. Mehrer, A. Seeger. *Diffusion in crystalline solids*, ed. by G.E. Murch, A.S. Nowick (Orlando, Academic Press, 1984) p. 63.
- [27] О.В. Александров, А.А. Криворучко. ФТП, **41** (9), 1067 (2007).
- [28] О.В. Александров. ФТП, **35** (11), 1289 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Model of boron diffusion in silicon carbide from a gas phase

O.V. Aleksandrov, E.N. Mokhov*

St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Diffusion of boron in silicon carbide from a gas phase is described on the basis of two-component model. The slow component with high surface concentration is „shallow“ boron — boron in the silicon sites of which diffusion coefficient is proportional to the concentration of positively charged intrinsic point defects, being supposed interstitial silicon atoms. The fast component with lower surface concentration is „deep“ boron — impurity–defect pairs, boron–carbon vacancy. The parity between the surface concentrations of the components depends on pressure of silicon or carbon steam in the gas phase. Diffusion and interaction of the components are described by the system of diffusion–reaction equations. The retardation of diffusion observed on the tail of the concentration profile is related with capture of impurity–defect pairs and excess vacancies on traps of background impurity and defects.