

УДК 538.911: 539.232

## АССОЦИАТЫ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В SiC-ФАЗЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ SiC//Si, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЭНДОТАКСИИ

© 2014 В.И. Чепурнов<sup>1</sup>

Одним из основных путей повышения надежности датчиков физических величин на основе высокотемпературной и радиационно устойчивой гетероструктуры  $\beta$ -SiC/Si является анализ технологических аспектов ее формирования (эндотаксия) на предмет концентрационного распределения точечных дефектов различной природы, их вероятных моделей ассоциирования с участием посторонней примеси. Кроме того, анализ обратимых процессов ассоциирования открывает пути оптимизации кинетики диффузионного массопереноса при фазовом превращении подложки кремния в пленку карбида кремния. В статье приводятся зависимости концентраций нейтральных дефектов от факторов пересыщения газовой фазы по условной атомарной концентрации углерода (гипотетическому давлению), концентрации посторонней примеси в газовой фазе, а также собственных дефектов различной природы, имеющих потенциал образования глубоких уровней в запрещенной зоне и потенциал ассоциирования. Выполнен анализ приведенных зависимостей и даны рекомендации по проведению технологического процесса формирования сложных гетероструктур различного назначения.

**Ключевые слова:** ассоциаты и точечные дефекты в полупроводниках, гетероструктуры, гетероэндотаксия, карбид кремния на кремниевой подложке.

### Введение

Электрофизические, фотоэлектрические свойства пленок карбида кремния на подложках кремния чувствительны к методам и условиям процесса их формирования [1–3]. Технология выращивания пленок оказывает существенное влияние на возможные механизмы формирования как собственных точечных дефектов различной природы, так и обусловленных посторонней примесью ( $\Pi_i$ ) [4; 5]. Нестехиометрия гомогенной фазы карбида кремния, обусловленная соотношением Si/C в системе (Si-C-H- $\Pi_i$ ), является следствием точечного дефектообразования тепловой, ростовой и примесной природы. Условием образования ассоциатов выступают высокая концентрация точечных дефектов и влияние факторов, обуславливающих термодинамическое равновесие обратимых процессов формирования ассоциированных дефектов [6–8]. Концентрационное распределение ассоциатов по тол-

<sup>1</sup>Чепурнов Виктор Иванович (chvi44@yandex.ru), кафедра радиофизики и полупроводниковой микро- и наноэлектроники Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

щине пленки карбида кремния предполагает образование глубоких энергетических центров в запрещенной зоне, влияющих на управляемое легирование в процессе роста сложных гетероструктур — это проблема прикладного характера, решение которой тесно связано с особенностью механизма процесса эндотаксии.

Механизм процесса эндотаксии [9] связан с твердофазным преобразованием фазы кремния в фазу карбида кремния через стадию формирования ассоциатов, включающих изоэлектронную примесь углерода и вакансии тепловой природы по модели Шоттки и Френкеля, при этом тип проводимости подложки влияет на виды точечных дефектов [10] и термодинамическое равновесие их с ассоциатами. Высокая концентрация ассоциатов, их пересыщение являются предвестником того, что однородность структуры кристаллической решетки подложки кремния в локальной области нарушается и выделяется новая фаза зародышей формирующейся пленки карбида кремния. В новой однородной фазе соотношение Si/C (на границе сопряжения с однородной областью фазы кремния) характеризуется сверхстехиометрической концентрацией кремния, при этом условием сохранения кристаллической решетки SiC является генерация вакансий на месте атомов углерода или/и генерация дефектов в виде междоузельного кремния. Характерной особенностью дефектов в SiC-фазе является их стабильность, большая, чем в элементарном Si-полупроводнике, в силу того, что в бинарном полупроводнике наблюдается более сильная релаксация деформации решетки [11]. Высокая концентрация ассоциированных дефектов как заряженных, так и нейтральных, инициированных участием сверхстехиометрического кремния в локальных областях однородной фазы, распространяет свое влияние на дальний порядок упаковки решетки в полярном полупроводнике SiC посредством заряда и механических напряжений в сопряженной области, формируя термодинамически выгодную упорядоченную структуру с дефектами, например кубический политип. Напротив, со стороны газовой фазы стехиометрия однородной фазы карбида кремния нарушена в сторону избытка углерода, что можно представить как альтернативу генерации вакансий в подрешетке кремния или междоузельного углерода. Таким образом, в пленке карбида кремния возможна генерация не менее двух видов ассоциированных дефектов по обе стороны однородной фазы (рис. 1.1) с различными концентрациями нарушений кристаллической решетки с участием фазообразующих атомов. Кроме того, тип легирующей примеси в газовой фазе, пересыщение по гипотетическому давлению атомарного углерода ( $\Delta\tilde{P}_C$ ), испытываемое системой, влияют на смещение равновесия обратимых процессов "генерации-распада" ассоциатов, на механизм и кинетику массопереноса [12]. Дополнительным фактором, влияющим на термодинамическое равновесие "рождения-распада" ассоциатов, выступает особенность твердофазного процесса эндотаксии. Особенность эндотаксии обусловлена механизмом протекания процесса, а именно: сетка дислокаций несоответствия параметров решетки сопрягаемых фаз движется перед фронтом роста пленки карбида кремния и выступает как скрытый геттер рекомбинационно активных точечных дефектов различной природы, в том числе ассоциированных с посторонней примесью подложки.

Таким образом, прикладная проблема управляемого легирования связана со следующими аспектами особенностей процесса: дефекты, выступающие как глубокие рекомбинационные центры, влияющие на функциональные электрофизические характеристики формируемых полупроводниковых гетероструктур  $\beta$ -SiC/Si, что критично для приборов высокотемпературной электроники с повышенной радиационной пассивностью, используемых, например, в качестве датчиков физических величин [13] или буферных слоев для сверхярких светодиодов. Собственные то-

чечные дефекты не всегда прямо влияют на технические характеристики разрабатываемого прибора, как правило, влияние проявляется опосредованно: через взаимодействие с посторонней примесью, модифицирующей тип проводимости гетероструктуры — это проявляется на структурно-чувствительных свойствах полупроводника [6].

Целью данной статьи является детальное взвешенное исследование факторов, определяющих термодинамически обратимые процессы образования ассоциатов с участием посторонней примеси для решения задач целенаправленного управления легированием в процессе эндотаксии структур  $\beta$ -SiC/Si с прогнозируемыми электрофизическими и фотоэлектрическими свойствами, а также оптимизации кинетики твердофазного технологического процесса.

Последовательное рассмотрение комплекса факторов, связанных с процессами формирования структур  $\beta$ -SiC/Si методом эндотаксии, и анализ гипотезы о роли ассоциированных дефектов в твердофазном преобразовании являются содержанием статьи.

## 1. Физико-химические особенности генерации точечных дефектов при эндотаксии карбида кремния на подложке кремния

Ассоциаты возникают за счет сил обменного химического взаимодействия, деформационных сил и сил электростатических между элементарными точечными дефектами различной природы. Квазихимический термодинамический подход к исследованию твердофазного процесса эндотаксии позволяет моделировать механизм взаимодействия точечных дефектов различной природы с образованием продуктов их взаимодействия — ассоциатов. В обратимых процессах появление элементарных точечных структурных дефектов обуславливает рост энтальпийной ( $\Delta H$ ) составляющей свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) исследуемой системы. Условие самопроизвольных процессов их генерации должно выполняться в случае ( $\Delta G < 0$ ), последнее может быть обеспечено за счет энтропийного фактора ( $\Delta S$ ). Напротив, объединение элементарных дефектов в ассоциаты можно рассматривать как определенную форму упорядочения элементарных дефектов, в таком предположении вышеприведенное условие выполняется за счет энтальпийной термодинамической функции ( $\Delta H$ ), т. е. убыли в целом запасенной  $\beta$ -SiC-фазой энергии. Объединение дискретных точечных дефектов в ассоциированные дефекты возможно как за счет взаимодействия дефектов разной природы, отличающихся по величине и знаку эффективного заряда, так и однотипных, не имеющих вышеприведенных отличий.

Схематическое представление процесса формирования полупроводниковой гетероструктуры по методу твердофазной диффузионной технологии в системе (Si – C – H) приведено на рис. 1.1.

Твердофазный процесс формирования гомогенной области  $\beta$ -SiC-фазы можно представить моделью образования трех фазовых полей. Фазовое поле 1 сопряжено с газовой фазой, содержащей водород диффузионной очистки, углеводороды, являющиеся продуктами взаимодействия водорода с атомами углерода в зоне температур до 1000 °С. В газовой фазе могут присутствовать пары посторонней легирующей примеси акцепторной или донорной природы для модификации типа проводимости формируемой фазы карбида кремния. Фазовое поле 3 гомогенной

области карбида кремния сопряжено с монокристаллической подложкой кремния. Фазовое поле 2 характеризуется как переходная область. Первые монослои карбида кремния при температуре 1360–1380 °С формируются вследствие того, что в соответствии с диаграммой "состав – свойство" системы (Si – C) [14] углерод и кремний при температуре эндотаксии вместе не сосуществуют, так как образуется соединение "карбид кремния", выполняющее в последующем роль диффузионного барьера для твердофазного диффузионного самопроизвольного процесса формирования пленки на подложке кремния. Встречные потоки атомов углерода и кремния приводят к формированию фазовых полей в гомогенной фазе карбида кремния с различной стехиометрией и соответствующему концентрационному распределению дискретных точечных дефектов различной природы. Ниже приведены исходные аналитические выражения, отражающие концентрации и эффективный заряд собственных дискретных наноразмерных дефектов различной природы [15], которые в ходе анализа будут использованы как исходные для моделей квазихимических процессов образования возможных видов ассоциатов.

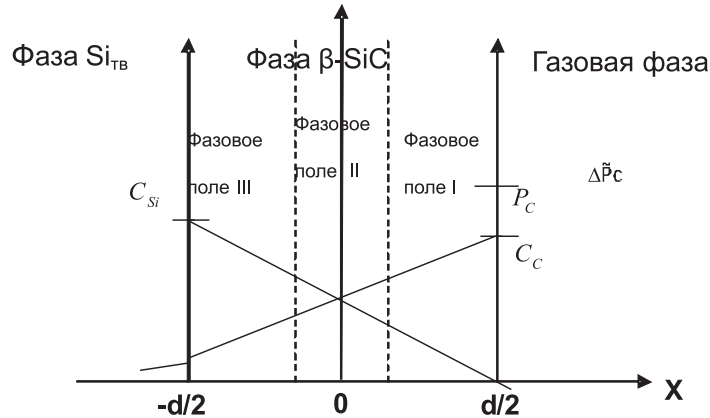


Рис. 1.1. Схематическое представление твердофазного процесса диффузионного массопереноса элементов в градиенте их концентраций в системе (Si – C – H) по реакции:  $C + Si = SiC$  (где  $\Delta\tilde{P}_C$  – переесыщение углеводородной газовой фазы по атомам углерода;  $C_{Si}$  – концентрация кремния на фазовой границе со стороны  $Si_{тв}$ ;  $P_C$  – поверхностная концентрация адсорбированных молекул углеводородов на  $SiC_{тв}$ ;  $C_C$  – поверхностная концентрация атомарного углерода со стороны  $SiC_{тв}$ ;  $\pm d/2$  – координаты гомогенной области  $SiC_{тв}$ )

Фазовое поле 1 (ростовые и тепловые дефекты по модели Шоттки)

– концентрация вакансий на месте атомов кремния

$$X_{V_{Si}^{q-}} = \frac{1}{q} p = q^{\frac{-q}{q+1}} \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{1}{q+1}} \cdot \Delta\tilde{P}_C, \quad (1.1)$$

– концентрация вакансий на месте атомов углерода

$$X_{V_C^{q+}} = q^{\frac{q}{q+1}} \cdot K_{III}^* \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{1}{q+1}} \cdot \Delta\tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.2)$$

– концентрация электронов

$$n = q \cdot K_i^* \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot \Delta\tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}. \quad (1.3)$$

Фазовое поле 1 (ростовые и тепловые дефекты по модели Френкеля)

– концентрация междоузельных атомов углерода

$$X_{C_i^{q-}} = q^{\frac{-q}{(q+1)}} \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{1}{q+1}}, \quad (1.4)$$

– концентрация междоузельных атомов кремния

$$X_{Si_i^{q+}} = q^{\frac{q}{q+1}} \cdot K_\Phi \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.5)$$

– концентрация вакансий в подрешетке углерода

$$X_{V_C^{q+}} = q^{\frac{q}{q+1}} \cdot K_\Phi \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.6)$$

– концентрация электронов

$$n = q^{\frac{-1}{(q+1)}} \cdot K_i^* \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.7)$$

– концентрация дырок

$$p = q^{\frac{1}{(q+1)}} \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{1}{q+1}}. \quad (1.8)$$

Фазовое поле 3 (ростовые и тепловые дефекты по Шоттки)

– концентрация вакансий в подрешетке кремния

$$X_{V_{Si}^{q-}} = q^{\frac{q}{q+1}} \cdot K_{Ш}^* \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot K_P^{\frac{-q}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.9)$$

– концентрация вакансий в подрешетке углерода

$$X_{V_C^{q+}} = \frac{1}{q} n = q^{\frac{-q}{q+1}} \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{1}{q+1}} \cdot K_P^{\frac{q}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.10)$$

– концентрация дырок

$$p = q \cdot K_i^* \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot K_P^{\frac{-q}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{1}{q+1}}. \quad (1.11)$$

Фазовое поле 3 (ростовые и тепловые дефекты по модели Френкеля)

– концентрация электронов

$$n = q^{\frac{1}{(q+1)}} \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{1}{q+1}} \cdot K_P^{\frac{1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.12)$$

– концентрация дырок

$$p = q^{\frac{-1}{(q+1)}} \cdot K_i^* \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot K_P^{\frac{-1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{1}{q+1}}, \quad (1.13)$$

– концентрация вакансий в подрешетке углерода

$$X_{V_C^{q+}} = q^{\frac{-q}{q+1}} \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{1}{q+1}} \cdot K_P^{\frac{q}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.14)$$

– концентрация вакансий в подрешетке кремния

$$X_{V_{Si}^{q-}} = q^{\frac{q}{q+1}} \cdot K_\Phi \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot K_P^{\frac{-q}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}, \quad (1.15)$$

– концентрация междоузельных атомов углерода

$$X_{C_i^{q-}} = q^{\frac{-(q+2)}{(q+1)}} \cdot K_P^{\frac{1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{1}{q+1}}, \quad (1.16)$$

– концентрация междоузельных атомов кремния

$$X_{Si_i^{q+}} = q^{\frac{-q}{(q+1)}} \cdot K_{V_C^{q+}}^{\frac{-1}{q+1}} \cdot K_i^* \cdot K_P^{\frac{-1}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-1}{q+1}}. \quad (1.17)$$

В уравнениях использованы следующие условные обозначения: где —  $e^-$ ,  $h^-$ ;  $n^-$ ,  $p^-$ ;  $q^{(+,-)}$  — соответственно электрон и дырка; концентрация электронов и дырок; степень ионизации (однократная или двукратная) с эффективным зарядом положительного или отрицательного знака;

—  $\Delta \tilde{P}_C$  — пересыщение газовой фазы по гипотетическому давлению атомов углерода;

—  $K_{V_C^{q+}}, K_{V_{Si}^{q-}}, K_{P^-}, K_{\Phi^-}, K_{III^-}^*, K_i^*$  — константы равновесия квазихимических процессов точечного дефектообразования различной природы в гомогенной фазе карбида кремния (соответственно — образования положительно заряженной с ( $q$ )-степенью ионизации вакансии на месте атома углерода в подрешетке углерода; отрицательно заряженной вакансии в подрешетке кремния; распада карбида кремния на элементы; дефектообразования по модели Френкеля, Шоттки, теплового перехода электрона по модели "зона-зона").

Знак заряда точечных дефектов типа междоузельных атомов в кристаллической решетке зависит от типа легирующей примеси (донорной или акцепторной) [16].

## 2. Физико-химические особенности процессов ассоциации точечных дефектов, обусловленные легированием SiC-фазы гетероструктуры посторонней примесью

Прикладное значение имеет вопрос определения степени обратимости процесса превращения дискретных точечных дефектов различной природы в ассоциаты (нейтральные или заряженные) от таких термодинамических параметров, как концентрация, температура. Кроме того, образование ассоциатов связано с изменением диффузионной подвижности в заселенном дефектами монокристалле, следовательно, связано с эффективностью массопереноса легирующей примеси, глубиной залегания гетероперехода или самоорганизующегося  $p$ - $n$ -перехода в подложке кремния. Последнее обстоятельство определяет функциональные свойства и возможные области применения структуры в электронных приборах.

Природа и механизм формирования ассоциата могут быть обусловлены:

— взаимодействием точечных дефектов различной природы, разного знака и степени ионизации;

— взаимодействием нейтральных исходных однотипных и разнотипных точечных дефектов.

Возможные взаимодействия можно представить обратимыми квазихимическими уравнениями с соответствующими константами равновесия и контролирующими процесс активационными энергиями.

### 2.1. Ассоциаты собственных точечных дефектов с участием посторонней примеси акцепторного типа, введенной из газовой фазы

Рассмотрим процесс формирования ассоциатов применительно к методу эндотаксии на примере формирования гетероструктуры  $p$ -( $\beta$ -SiC)//Si (рис. 1.1), легированной парами Ga из газовой фазы в процессе ее роста. В соответствии со шка-

лой электроотрицательностей элементов по Полингу [17] и принимая во внимание деформационный потенциал, обусловленный атомными радиусами, как показано в таблице, галлий входит в кристаллическую структуру карбида кремния по механизму замещения атомов кремния в подрешетке кремния, как это представлено на рис. 2.1.

Таблица

Значения электроотрицательностей легирующей примеси									
Si	C	Be	Al	B	Ga	N	P	As	
1,8	2,5	1,5	1,5	2,0	1,6	3,0	2,1	2,0	
Значения атомных радиусов легирующей примеси, Å									
<b>1.17</b>	0,77	1,13	1,43	0,88	1,22	0,70	1,3	1,21	

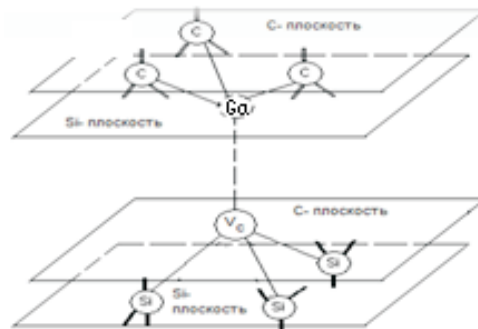


Рис. 2.1. Схематическое представление возможного ассоциата собственного точечного дефекта в гомогенной фазе карбида кремния с посторонней примесью акцепторного типа

Механизм вхождения галлия в кристаллическую решетку карбида кремния в процессе эндотаксии зависит от следующих факторов в газовой фазе:

$$P_{Ga\Gamma} \gg \Delta\tilde{P}_C, \quad (2.1)$$

$$P_{Ga\Gamma} \cong \Delta\tilde{P}_C, \quad (2.2)$$

$$P_{Ga\Gamma} \ll \Delta\tilde{P}_C. \quad (2.3)$$

Условие (2.1) соответствует случаю вхождения примеси по ростовому механизму при температуре эндотаксии, легирование происходит в условиях роста, когда концентрации тепловых дефектов по моделям Шоттки и Френкеля соизмеримы. Для фазового поля 1 гомогенной фазы карбида кремния процесс представлен квазихимическим уравнением (отвечает принципу соответствия числа атомов и числа узлов в стехиометрическом бинарном кристалле полупроводника, см. рис. 2.1) и соответствующим ему уравнением константы равновесия.

$$Ga_{\Gamma} + SiC = (Ga_{Si}^{1-} + h) + (V_C^{q+} + qe) + SiC^*; \quad K_{Ga_{Si}^{1-}} = X_{Ga_{Si}^{1-}} \cdot p \cdot X_{V_C^{q+}} \cdot n^q \cdot P_{Ga\Gamma}^{-1}, \quad (2.4)$$

где  $P_{Ga\Gamma}$  — концентрация паров галлия в газовой фазе.

Выразив концентрацию дырок через концентрацию электронов, используя выражение перехода электрона "зона – зона" и уравнение (3), преобразуем константу равновесия выражения (2.4) к виду

$$K_{Ga_{Si}^{1-}} = q^{q-1} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}} \cdot X_{V_C^{q+}} \cdot K_i^q \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{(1-q)}{(q+1)}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{-(q-1)}{(q+1)}} \cdot P_{Ga\Gamma}^{-1} \quad (2.5)$$

Концентрацию дискретных точечных дефектов легирующей примеси в фазовом поле 1 гомогенной фазы определяют, решая совместно уравнения (2.4), (2.5) и (1.2), в результате получим:

$$X_{Ga_{Si}^{1-}} = q^{\frac{-(q^2+q-1)}{(q+1)}} \cdot K_i^{-q} \cdot K_{Ga_{Si}^{1-}} \cdot K_{III}^{-1} \cdot K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{q+2}{q+1}} \cdot \Delta \tilde{P}_C^{\frac{q}{q+1}} \cdot P_{Ga\Gamma} \quad (2.6)$$

Концентрация посторонней примеси в позициях замещения атомов кремния  $X_{Ga_{Si}^{1-}}$  в гомогенной фазе карбида кремния (2.6) и исходная концентрация элементарных дефектов (1.1)–(1.17) представляет собой потенциальную возможность образования возможных ассоциатов.

В рассматриваемом случае (2.4) при условии (2.1) возможны следующие варианты генерации заряженных и нейтральных ассоциатов по квазихимическим реакциям, которым соответствуют константы равновесия и уравнения электронейтральности:

$$\begin{aligned} Ga_{Si}^{1-} + V_C^{q+} &= (Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})^{(q-1)}; \\ K_{(Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})^{(q-1)}} &= X_{(Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})^{(q-1)}} X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-1} X_{V_C^{q+}}^{-1}; \\ X_{Ga_{Si}^{1-}} &= q X_{V_C^{q+}} + (q-1) X_{(Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})^{(q-1)}}; \\ q Ga_{Si}^{1-} + V_C^{q+} &= (q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+}); \\ K_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})} &= X_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})} X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-q} X_{V_C^{q+}}^{-1}; \\ q X_{Ga_{Si}^{1-}} &= X_{V_C^{q+}}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

В первом варианте (2.7) ассоциат несет положительный заряд при степени ионизации  $q > 1$  (при этом не исключен переход заряженного ассоциированного дефекта в нейтральный путем присоединения к нему дискретного заряженного дефекта противоположного знака), во втором (2.8) — нейтральный.

Концентрацию нейтральных ассоциатов определяют из выражения (2.8) подстановкой уравнения электронейтральности в уравнение константы равновесия:

$$X_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})} = q \cdot K_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^{q+1}. \quad (2.9)$$

Из выражения (2.8) для термодинамически обратимых реакций следует, что в гомогенной области фазового поля 1 всегда остается определенное количество неассоциированных дискретных точечных дефектов, генерированных посторонней примесью. Константу равновесия  $K_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})}$  выражений (2.8), (2.9) можно представить как функцию температуры и энергии активации процесса:

$$K_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})} = K_o \exp \left[ -\frac{\Delta H_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})}}{kT} \right], \quad (2.10)$$

где  $\Delta H_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})}$  — теплота образования одного ассоциата,

$$K_o = \exp \left[ \frac{\Delta S_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})}}{k} \right], \quad (2.11)$$

где  $\Delta S_{(q Ga_{Si}^{1-} V_C^{q+})}$  — энтропийный фактор одного ассоциата.



Подстановка (2.11) в (2.10) и последующее логарифмирование дает:

$$X_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} = q \cdot K_o \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}}{kT} \right] X_{Ga_{Si}^{1-}}^{q+1}; \quad (2.12)$$

$$\ln X_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} = (q+1) \ln X_{Ga_{Si}^{1-}} + \ln K_o + \ln q + \frac{-\Delta H_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}}{kT}. \quad (2.13)$$

Вклад первого, второго и третьего члена в выражении (2.13) очень небольшой и, объединив их через константу, получим:

$$\ln X_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} = \text{const} + \left[ \frac{-\Delta H_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}}{kT} \right]. \quad (2.14)$$

Из последнего выражения следует, что логарифм концентрации нейтральных ассоциатов ( $X_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}$ ) линейно растет с возрастанием  $[-\Delta H_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} \times (kT)^{-1}]$  и, если тепловой эффект постоянная величина, причем образование ассоциатов идет с убылью энтальпии ( $\Delta H_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} < 0$ ), то возрастание члена  $[-\Delta H_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} \cdot (kT)^{-1}]$  обеспечивается за счет снижения температуры эндотаксии. Таким образом, концентрация нейтральных ассоциатов экспоненциально зависит от температуры: с ростом температуры она уменьшается и управление степенью ассоциации сводится к контролю температуры эндотаксии  $\beta$ -SiC на подложках монокристаллического кремния. Напротив, при повышении температуры концентрация дискретных точечных дефектов увеличивается за счет смещения равновесия реакций (2.8) влево.

Кроме того, на энергию ассоциации разнотипных дискретных заряженных дефектов ( $Ga_{Si}^{1-}$ ) и ( $V_C^{q+}$ ) влияют следующие факторы:

- величина эффективных зарядов дефектов  $Ga_{Si}^{1-}$ ,  $V_C^{q+}$ ;
- расстояние между точечными дефектами ( $r$ ), связанное с их концентрацией  $X_{Ga_{Si}^{1-}}$ ,  $X_{V_C^{q+}}$ ;
- диэлектрическая характеристика гомогенной фазы карбида кремния ( $\varepsilon$ ).

Выражение для энергии связи дискретных дефектов в случае их ассоциации представлено взаимосвязью приведенных факторов:

$$E_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} = -(q_{Ga_{Si}^{1-}} \cdot e) \cdot (q_{V_C^{q+}} \cdot e) \cdot \varepsilon^{-1} \cdot r^{-1}, \quad (2.15)$$

где  $e$  — элементарный заряд.

Изменение энергии, связанной с процессом ассоциации точечных дефектов системы, можно записать в виде:

$$\Delta E_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} = -q_{Ga_{Si}^{1-}} \cdot q_{V_C^{q+}} \cdot e^2 \cdot \varepsilon^{-1} \cdot (r_0 - r_\infty)^{-1}, \quad (2.16)$$

где  $r_0$  и  $r_\infty$  — соответственно конечное и исходное расстояние между дискретными дефектами при формировании ассоциата.

При  $r_\infty \gg r_0$  (большому значению  $r_\infty$  соответствуют слабая сила и низкое значение энергии взаимодействия дискретных заряженных точечных дефектов) выражение (2.16) преобразуется к виду:

$$\Delta E_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} = -q_{Ga_{Si}^{1-}} \cdot q_{V_C^{q+}} \cdot e^2 \varepsilon^{-1} (r_0)^{-1}. \quad (2.17)$$

Из выражения (2.17) следует взаимообусловленность изменения энергии связи между дискретными точечными дефектами и факторами, на нее влияющими при ассоциации (вид примеси, виды точечных дефектов, природа и концентрация дефектов, знак заряда и степень ионизации дефектов).

При оценке энтропийного члена уравнения (2.11) исходят из того, что при изменении энергии, связанной с образованием ассоциата, учитывают две составляющие: изменение колебательного спектра системы, включающей ассоциат и конфигурационную составляющую, т. е. число способов, которыми можно реализовать ассоциат, следовательно, изменение энтропии можно представить выражением:

$$\Delta S_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} = \Delta S_{\text{кол}(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})} + \Delta S_{\text{конф}(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}. \quad (2.18)$$

В первом приближении для (2.18) с небольшой ошибкой можно положить:

— первое слагаемое, ответственное за меру беспорядка в кристалле, обусловленную изменением спектра колебаний частиц в узлах решетки (для соседей дефекта в  $\sim 1,5$  раза), можно принять равным единице;

— второе слагаемое, связанное с возникновением дефектов, учитывая соотношение Больцмана ( $S = k \ln W$ ) для кубической решетки ( $W$  — число способов, которым может быть реализован простейший ассоциат), равно числу эквивалентных мест на кратчайшем расстоянии от  $Ga_{Si}^{1-}$ , которые могут быть заняты  $V_{Si}^{q-}$  и наоборот — равно четырем (рис. 2.1).

Таким образом, анализ уравнения константы равновесия ассоциации (2.8) с учетом (2.9)–(2.18) показывает, что изотермическое равновесие процесса генерации дефектов можно сдвинуть изменением концентрации легирующей примеси, т. е. сдвигом равновесия уравнения (2.4). Сдвиг равновесия (2.8) влево означает распад ассоциатов. Изменение концентрации ассоциатов (или степень ассоциирования) влияет на подвижность диффундирующего галлия и в конечном счете на его массоперенос и распределение его концентрации в карбидокремниевой фазе.

Рассмотрим более подробно влияние изменения концентрации введенной примеси на равновесие реакции образования нейтрального ассоциированного дефекта по уравнению (2.8), при этом будем учитывать условие (2.1). Общая концентрация введенного галлия в гомогенную фазу включает ассоциированную и дискретную составляющие точечных дефектов, обусловленных легированием карбида кремния, что можно представить выражением:

$$X_{(S)Ga_{Si}} = X_{Ga_{Si}^{1-}} + X_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}. \quad (2.19)$$

Преобразуем уравнение константы равновесия из соотношения (2.8) в вид:

$$X_{Ga_{Si}^{1-}}^q X_{V_C^{q+}} = K_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}^{-1} X_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}. \quad (2.20)$$

Выполнение подстановки концентрации галлия для уравнения электронейтральности из соотношения (2.8)

$$qX_{Ga_{Si}^{1-}} = X_{V_C^{q+}} \quad (2.21)$$

и последующее решение совместно выражений (2.19)–(2.21) приводит к выражению:

$$X_{V_C^{q+}}^{q+1} + q^{q-1} \cdot K_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}^{-1} \cdot X_{V_C^{q+}} - q^q \cdot K_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})}^{-1} X_{(S)Ga_{Si}} = 0. \quad (2.22)$$

Для степени ионизации ( $q = 1$ ) получаем решение, из которого следует взаимозависимость концентрации положительно заряженных вакансий, общей концентрации введенной легирующей примеси галлия и константы равновесия для процесса (2.8):

$$X_{V_C^{1+}}^2 + K_{(Ga_{Si}^{1-}V_C^{1+})}^{-1} X_{V_C^{1+}} - K_{(Ga_{Si}^{1-}V_C^{1+})}^{-1} X_{(S)Ga_{Si}} = 0, \quad (2.23)$$

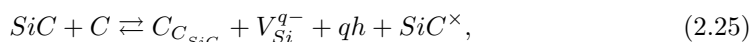
$$X_{V_C^{1+}} = \left( 2K_{(Ga_{Si}^{1-}V_C^{1+})} \right)^{-1} \left[ -1 \pm \left( 1 + 4K_{(Ga_{Si}^{1-}V_C^{1+})} X_{(S)Ga_{Si}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.24)$$

Полученное выражение (2.24) и выражения (2.4), (2.8) позволяет сделать следующие выводы для условия (2.1):

1. При малых концентрациях посторонней примеси галлия вся примесь расходуется на генерацию вакансий в подрешетке углерода  $X_{V_C^{1+}}$ .
2. Если концентрация  $X_{(S)Ga_{Si}}$  мала, можно полагать, что концентрация продуктов  $(X_{Ga_{Si}^{1-}} + X_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})})$  процесса (2.20) мала, в свою очередь, равновесие процессов (2.4) и (2.8) согласно принципу Ле-Шателье сильно сдвинуто влево, что означает распад ассоциатов, т. е. при малых концентрациях посторонняя примесь не склонна образовывать ассоциатов. Этим результаты процесса эндотаксии отличаются от результатов исследования [6] для метода CVD-эпитаксии и сублимации, т. е. это не противоречие, а результат иного механизма ростового дефектообразования, свойственного твердофазным диффузионным процессам.
3. Кроме того, из выражений (2.9), (2.10) следует, что, если условия изотермические, константа равновесия  $(K_{(qGa_{Si}^{1-}V_C^{q+})})$  есть фиксированная величина, и при введении минимальной концентрации  $(X_{(S)Ga_{Si}})$  равновесие процесса (2.8) смещается влево, так же как и равновесие процесса (2.4) и условия для образования ассоциата неблагоприятные.
4. Напротив, при повышении концентрации посторонней примеси (на примере концентрации галлия не выше предела растворимости) равновесие процессов (2.4), (2.8) сдвигается слева направо, склонность к ассоциации возрастает при снижении температуры эндотаксии.

Таким образом, для условия (2.1) концентрация нейтральных ассоциатов контролируется температурой эндотаксии карбида кремния на кремниевой подложке (2.10)–(2.14) и концентрацией вводимой посторонней примеси (2.7), (2.8). Процесс ассоциирования посторонней примеси с собственными дефектами ростовой и тепловой природы отражается на эффективности диффузионного массопереноса галлия в гомогенной фазе карбида кремния в процессе его формирования и отражается на электро- и фотоэлектрических свойствах гетероструктуры, обусловленных глубокими уровнями ассоциатов в запрещенной зоне карбида кремния.

Вернемся к рассмотрению условий (2.2) и (2.3). Оно соответствует случаю вхождения примеси галлия  $(Ga_{V_{Si}}^{1-})$  по механизму замещения вакансий на месте атомов кремния подрешетки кремния гомогенной фазы SiC. Замещаемые вакансии  $(V_{Si}^{q-})$  имеют тепловую природу по модели Шоттки и Френкеля и ростовую природу вследствие пересыщения газовой фазы по атомам углерода  $\Delta\tilde{P}_C$  (рис. 1.1), и представленных уравнениями (1.1), (1.9), (1.15). Процесс генерации вакансий ростовой природы в подрешетке кремния гомогенной фазы карбида кремния можно представить квазихимическим уравнением:



где  $SiC$  — стехиометрическая гомогенная фаза карбида кремния;  $SiC^\times$  — нестехиометрическая гомогенная фаза карбида кремния с дефектами;  $C$  — атомарный углерод из газовой фазы;  $C_{C_{SiC}}$  — атом углерода встроенный в подрешетку углерода гомогенной фазы карбида кремния;  $V_{Si}^{q-}$  — ионизованная отрицательно заряженная вакансия с  $q$ -степенью ионизации на месте атома кремния в кремниевой подрешетке карбида кремния.

Для фазового поля 1 гомогенной фазы карбида кремния механизм процесса легирования может быть представлен квазихимическим уравнением и соответствующей ему константой равновесия:

$$SiC^* + (V_{Si}^{q-} + qh) + Ga \rightleftharpoons (Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-} + h) + SiC^{**}; K_{Ga_{V_{Si}^{q-}}^{q-}} = X_{Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-}} p X_{V_{Si}^{q-}}^{-1} p^{-q} P_{Ga}^{-1}. \quad (2.26)$$

Совместное решение уравнения (2.26) для случая дефектообразования в фазовом поле 1 гомогенной фазы карбида кремния и уравнения (1.1) как результат теплового и ростового разупорядочения в подрешетке кремния дает зависимость концентрации легирующей примеси от давления ее паров и пересыщения по гипотетическому давлению углерода в газовой фазе:

$$X_{Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-}} = q^{\frac{-1}{q+1}} K_{V_{Si}^{q-}}^{\frac{q}{(q+1)}} K_{Ga_{V_{Si}^{q-}}} \Delta \tilde{P}_C^{\frac{q}{(q+1)}} P_{Ga}. \quad (2.27)$$

Для случая дефектообразования в фазовом поле 3 гомогенной фазы карбида кремния совместное решение (2.26) и уравнения (1.9), как результат теплового и ростового разупорядочения в подрешетке кремния дает:

$$X_{Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-}} = q^{\frac{q-2}{q+1}} K_{V_C^{q+}}^{\frac{-q}{(q+1)}} K_{Ga_{V_{Si}^{q-}}} K_P^{\frac{-q^2}{(q+1)}} \Delta \tilde{P}_C^{\frac{q}{(q+1)}} P_{Ga}. \quad (2.28)$$

Исходная концентрация элементарных дефектов тепловой и ростовой природы, и обусловленных процессом легирования посторонней примесью (2.27), (2.28) представляют собой потенциальную возможность образования возможных ассоциатов.

В рассматриваемом случае (2.26) и условий (2.2), (2.3) возможны варианты генерации ассоциатов как нейтральных, так и заряженных, но с разной степенью вероятности. При взаимодействии точечных дефектов с разноименными точечными эффективными зарядами силы электростатической природы способствуют образованию ассоциатов. Образование ассоциатов из точечных дефектов с одинаковыми по знаку эффективными зарядами маловероятно, но не исключается из-за объединения центров деформации кристаллической решетки и энергетической оптимизации при этом, например, по квазихимическим реакциям и соответствующим им константам равновесия:

$$qGa_{V_{Si}^{q-}}^{1-} + V_{Si}^{q-} = (qGa_{V_{Si}^{q-}}^{1-} V_{Si}^{q-})^{2q-}; \quad K_{(qGa_{V_{Si}^{q-}}^{1-} V_{Si}^{q-})^{2q-}} = X_{(qGa_{V_{Si}^{q-}}^{1-} V_{Si}^{q-})^{2q-}} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-q} \cdot X_{V_{Si}^{q-}}^{-1}; \quad (2.29)$$

$$Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-} + V_{Si}^{q-} = (Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-} V_{Si}^{q-})^{(q+1)-}; \quad K_{(Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-} V_{Si}^{q-})^{(q+1)-}} = X_{(Ga_{V_{Si}^{q-}}^{1-} V_{Si}^{q-})^{(q+1)-}} X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-1} \cdot X_{V_{Si}^{q-}}^{-1}. \quad (2.30)$$

Вероятнее образование ассоциата через промежуточную стадию нейтрализации эффективных зарядов дискретных дефектов, например, по квазихимическому процессу:

$$Ga_{Si}^{1-} + qh + V_{Si}^{q-} = (Ga_{Si}^{1-} V_{Si}^{q-})^{1-}; \quad K_{(Ga_{Si}^{1-} V_{Si}^{q-})^{1-}} = X_{(Ga_{Si}^{1-} V_{Si}^{q-})^{1-}} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-1} \cdot X_{V_{Si}^{q-}}^{-1} \cdot p^{-q}. \quad (2.31)$$

Более вероятны процессы с участием точечных дефектов с разноименными зарядами, например, при взаимодействии посторонней примеси с ионизованными междоузельными фазообразующими атомами ( $Si_i$  и  $C_i$ ), при этом следует учесть такую особенность междоузельных атомов, как амфотерность их заряда. Амфотерность заряда междоузельных атомов кремния и углерода в соответствующих подрешетках проявляется в том, что в кристаллах, легированных акцепторной примесью, междоузельные атомы проявляют донорные свойства, легированных

донорной — акцепторные свойства, а в кристаллах свободных от посторонней примеси — нейтральные свойства [16]. Ниже рассмотрен случай, когда кристалл легируется акцепторной примесью галлия. Галлий, встраиваясь в решетку кристалла ( $Ga_{Si}^{1-}$ ), приобретает электрон из валентной зоны матрицы, создавая в запрещенной зоне кристалла акцепторный уровень, поэтому ожидается, что междоузельные атомы — продукты дефектообразования ростовой и тепловой природы по модели Френкеля — в первом и третьем фазовом поле гомогенной области карбида кремния несут соответствующий эффективный заряд.

Рассмотрим подробнее процессы формирования ассоциатов с участием междоузельных атомов. В фазовом поле 1 процесс формирования ассоциатов нейтральных или заряженных можно записать соответственно в виде обратимых квазихимических уравнений с соответствующими константами равновесия и уравнениями электронейтральности:

$$\begin{aligned} C_i^{q+} + qGa_{Si}^{1-} &= (qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+}); \\ K_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})} &= X_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})} \cdot X_{C_i^{q+}}^{-1} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-q}; \\ X_{C_i^{q+}} &= qX_{Ga_{Si}^{1-}}; \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} C_i^{q+} + Ga_{Si}^{1-} &= (Ga_{Si}^{1-}C_i^{q+})^{(q-1)}; \\ K_{(Ga_{Si}^{1-}C_i^{q+})^{(q-1)}} &= X_{(Ga_{Si}^{1-}C_i^{q+})^{(q-1)}} \cdot X_{C_i^{q+}}^{-1} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-1}; \\ X_{C_i^{q+}} &= qX_{Ga_{Si}^{1-}}. \end{aligned} \quad (2.33)$$

Заряженный ассоциат как продукт реакции (2.33) при степени ионизации  $q = 1$  может вступить в реакцию с ионизованной посторонней примесью  $Ga_{Si}^{1-}$  с образованием нейтрального ассоциата.

Для условия формирования нейтрального ассоциата по квазихимической реакции (2.32) установим взаимосвязь между концентрацией междоузельного углерода в подрешетке углерода карбида кремния и концентрацией посторонней примеси на месте атомов кремния подрешетки кремния. Обратимый процесс ассоциирования предполагает присутствие неассоциированных точечных элементарных дефектов, константа равновесия, зависящая от температуры по аналогии с (2.14), определяет их концентрации.

Для выражения (2.32) можно записать: общая концентрация посторонней примеси включает ассоциированную и элементарную составляющие:

$$X_{Ga_{(S)}} = X_{Ga_{Si}^{1-}} + X_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})}. \quad (2.34)$$

В преобразованное выражение константы ассоциирования (2.32)

$$X_{C_i^{q+}} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^q = K_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})}^{-1} \cdot X_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})} \quad (2.35)$$

подставим концентрацию ассоциатов из выражения (2.34) и концентрацию галлия из уравнения электронейтральности (2.32), получим:

$$X_{C_i^{q+}}^{q+1} + q^{q-1} \cdot K_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})} \cdot X_{C_i^{q+}} - q^q \cdot K_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})}^{-1} \cdot X_{Ga_{(S)}} = 0. \quad (2.36)$$

Полагая, что степень ионизации междоузельных атомов углерода равна единице, получим решение выражения (2.36) в виде:

$$X_{C_i^{1+}} = \left( K_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})} \right)^{-1} \left[ -1 \pm \left( 1 + 4K_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})} X_{(S)Ga_{Si}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.37)$$

Полученные выражения (2.32), (2.37) для фазового поля 1 гомогенной фазы карбида кремния позволяют сделать следующие выводы для условия (2.2), (2.3):

1. При малых концентрациях посторонней примеси ( $X_{(S)Ga_{Si}}$ ) и концентрации ( $X_{Ga_{Si}^{1-}}$  (2.27)), концентрация вакансий  $X_{V_{Si}^{q-}}$ , образованная по ростовому механизму (2.25), не вся расходуется на замещение галлием, и стехиометрия SiC нарушена в сторону избытка углерода, т. е. вероятность вхождения последнего в междоузельные положения высока, при этом низкая концентрация галлия не предполагает образование ассоциатов с его участием.

2. Если концентрация  $X_{(S)Ga_{Si}}$  мала, можно полагать, что концентрация продуктов ( $X_{Ga_{Si}^{1-}} + X_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})}$ ) процесса (2.34) мала, в свою очередь, равновесие процессов (43, 55) (согласно принципу Ле Шателье) сильно сдвинуто влево, что означает распад ассоциатов, т. е. при малых концентрациях посторонняя примесь не склонна образовывать ассоциаты с междоузельным кремнием.

3. Кроме того, из выражения (2.38) следует, что, если условия изотермические, константа равновесия ( $K_{(qGa_{Si}^{1-}C_i^{q+})}$ ) есть фиксированная величина, при введении минимальной концентрации ( $X_{(S)Ga_{Si}}$ ) равновесие процесса (2.32) смещается влево, так же как и равновесие процесса (2.26) и условия для образования ассоциата не благоприятные.

4. Напротив, при повышении концентрации посторонней примеси (концентрация галлия не выше предела растворимости) — равновесие процессов (2.26), (2.32) сдвигается слева направо, склонность к ассоциации возрастает при снижении температуры эндотаксии.

В фазовом поле 3 поток атомов кремния в градиенте его концентрации по обе стороны гомогенной фазы карбида кремния (рис. 1.1), приводит к нарушению стехиометрии в сторону избытка кремния, дефектообразование по модели Френкеля и ростовой природы сопровождается генерацией междоузельного кремния (1.17). Процесс формирования ассоциатов нейтральных или заряженных можно записать соответственно в виде обратимых квазихимических уравнений с соответствующими им константами равновесия и уравнениями электронейтральности:

$$\begin{aligned} Si_i^{q+} + qGa_{Si}^{1-} &= (qGa_{Si}^{1-}Si_i^{q+}); \\ K_{(qGa_{Si}^{1-}Si_i^{q+})} &= X_{(qGa_{Si}^{1-}Si_i^{q+})} \cdot X_{Si_i^{q+}}^{-1} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-q}; \\ X_{Si_i^{q+}} &= qX_{Ga_{Si}^{1-}}; \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} Si_i^{q+} + Ga_{Si}^{1-} &= (Ga_{Si}^{1-}Si_i^{q+})^{(q-1)}; \\ K_{(Ga_{Si}^{1-}Si_i^{q+})^{(q-1)}} &= X_{(Ga_{Si}^{1-}Si_i^{q+})^{(q-1)}} \cdot X_{Si_i^{q+}}^{-1} \cdot X_{Ga_{Si}^{1-}}^{-1}; \\ X_{Si_i^{q+}} &= qX_{Ga_{Si}^{1-}}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Для условия формирования нейтрального ассоциата по квазихимической реакции (2.38) установим взаимосвязь между концентрацией междоузельного кремния в подрешетке кремния карбида кремния и концентрацией посторонней примеси на месте атомов кремния подрешетки кремния. Решение находят по алгоритму, примененному для фазового поля 1 гомогенной области карбида кремния. Полагая, что степень ионизации междоузельных атомов кремния равна единице, получим:

$$X_{Si_i^{q+}} = \left( K_{(qGa_{Si}^{1-}Si_i^{q+})} \right)^{-1} \left[ -1 \pm \left( 1 + 4K_{(qGa_{Si}^{1-}Si_i^{q+})} X_{(s)Ga_{Si}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (2.40)$$

Приведенные выражения (2.38), (2.40) для фазового поля 3 гомогенной фазы карбида кремния позволяют сделать следующие выводы для условия (2.2), (2.3):

1. При малых концентрациях посторонней примеси ( $X_{(S)Ga_{Si}}$ ), концентрации ( $X_{Ga_{Si}^{1-}}$  (2.28)) концентрация вакансий ( $X_{V_{Si}^{q-}}$  (1.9), (1.15)) расходуется на замещение галлием и стехиометрия SiC нарушена в сторону избытка кремния, т. е. вероятность вхождения последнего в междоузельные положения высока, при этом низкая концентрация галлия не предполагает образование ассоциатов с его участием.

2. Если концентрация  $X_{(S)Ga_{Si}}$  мала, можно полагать, что концентрация продуктов ( $X_{Ga_{Si}^{1-}} + X_{(qGa_{Si}^{1-}Si_i^{q+})}$ ) равновесного процесса мала, в свою очередь, равновесие процессов (2.26), (2.38) (согласно принципу Ле Шателье) сильно сдвинуто влево, что означает распад ассоциатов, т. е. при малых концентрациях посторонняя примесь не склонна образовывать ассоциатов.

3. Кроме того, из выражения (2.38) следует, что, если условия изотермические, константа равновесия ( $K_{(qGa_{Si}^{1-}Si_i^{q+})}$ ) есть фиксированная величина, и при введении минимальной концентрации ( $X_{(S)Ga_{Si}}$ ) равновесие процесса (2.38) смещается влево, так же как и равновесие процесса (2.26) и условия для образования ассоциата неблагоприятные.

4. Напротив, при повышении концентрации посторонней примеси (2.28) (концентрация галлия не выше предела растворимости) — равновесие процессов (2.26), (2.38) сдвигается слева направо, склонность к ассоциации возрастает при снижении температуры эндотаксии. Равновесие такого типа не исключает возможность вхождения галлия в фазовом поле 3 по механизму замещения ( $X_{V_C^{q+}}$  (1.10), (1.14)) или образования нейтрального ассоциата с участием  $X_{V_C^{q+}}$  и посторонней примеси галлия (2.8).

## Заключение

Понятны очевидные преимущества технологии твердофазного процесса эндотаксии гетероструктур  $\beta$ -SiC/Si для производства датчиков и для буферных структур AlN/ $\beta$ -SiC/Si при производстве сверхъярких светодиодов. В задачи исследования входило проанализировать роль точечных дефектов различной природы, включая постороннюю примесь в термодинамически обратимых процессах их ассоциирования.

Получены решения, позволяющие анализировать процессы в фазовых полях гомогенной фазы  $\beta$ -SiC и, изменяя термодинамические параметры, влиять на состояния равновесия системы "дискретный дефект — ассоциат". Показано, что концентрация посторонней примеси в газовой фазе и температура являются определяющими факторами, контролирующими процесс модифицирования типа проводимости и кинетики эндотаксии.

Температура определяет концентрацию дискретных тепловых дефектов по модели Шоттки и Френкеля, пересыщение по гипотетическому давлению углерода определяет концентрационное распределение ростовых точечных дефектов, концентрация посторонней легирующей примеси генерирует присущие ее вхождению в позиции замещения точечные дефекты, концентрации точечных дефектов взаимобусловлены и способны образовывать ассоциаты. Состояние равновесия системы "дискретный дефект — ассоциат" зависит от температуры эндотаксии. Закалка дефектов замораживает их равновесное состояние, поэтому скорость постростового охлаждения оказывает влияние на электрорфизические свойства мно-

жества структур на основе системы карбид кремния на монокристаллической подложке кремния. Состояние равновесия системы "дискретный дефект — ассоциат" определяется температурой и влияет на кинетику процесса через подвижности дискретных и ассоциированных дефектов по модели электрохимического диффузионного переноса. Оптимальная температура эндотаксии в диапазоне 1360–1380 °С, скорость постростового снижения температуры кассеты 50 °С в минуту для подложек диаметром 32 мм. На основе выполненного анализа получен следующий ряд гетероструктур: n-SiC//n-Si; p-SiC//p-Si; n-SiC//n-p-Si; p-SiC//p-n-Si; p-n-SiC//n-p-Si; n-p-SiC//p-n-Si; por-p-SiC//p-Si; por-n-SiC//n-Si; por-p-SiC//p-n-Si; por-n-SiC//n-p-Si, por-n-SiC// por-p-Si//p-Si.

## Литература

- [1] Casady J.B., Jonson R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review // *Solide-State Electronics*. 1996. V. 39. № 10. P. 1409–1422.
- [2] Зубрилов А.С. Электрические свойства гетеропереходов 3C-SiC/Si // *Физика и техника полупроводников*. 1994. Т. 28. Вып. 10. С. 1742–1748.
- [3] Мощные биполярные приборы на основе карбида кремния. Обзор / П.А. Иванов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. 2005. Т. 39. Вып. 8. С. 897–912.
- [4] Медведева Н.И., Юрьева Н.И., Ивановский А.Л. Электронная структура кубического карбида кремния с 3d - примесями в Si- и C-позициях замещения // *Физика и техника полупроводников*. 2003. Т. 37. Вып. 11. С. 1281–1284.
- [5] Влияние легирующей примеси на распределение точечных дефектов в гетероструктуре SiC - Si / В.И. Чепурнов [и др.] // *Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия*. 2008. № 6(65). С. 352–366.
- [6] Лебедев А.А. Центры с глубокими уровнями в карбиде кремния. Обзор // *Физика и техника полупроводников*. 1999. Т. 33. Вып. 2. С. 129–155.
- [7] Константинов А.О. О природе точечных дефектов генерируемых при диффузии акцепторных примесей в карбиде кремния // *Физика и техника полупроводников*. 1992. Т. 2. Вып. 2. С. 272–279.
- [8] Lowth J.F. Vacancies and divacancies in cubic silicon carbide // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1977. V. 10. С. 2501–2509.
- [9] Палатник Л.С., Папилов И.И. Ориентированная кристаллизация. М.: Металлургия, 1964. 408 с.
- [10] Чепурнов В.И. Распределение точечных дефектов в Si-фазе, сопряженной с SiC-фазой, сформированной методом эндотаксии полупроводниковых гетероструктур // *Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия*. 2012. № 9(100). С. 164–179.
- [11] Мильвидский М.Г., Освенский И.Б. Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников. М.: Металлургия. 1985. 159 с.
- [12] Модель явлений переноса в системе (Si - C - H) при гетероэндотаксии структур SiC - Si / В.И. Чепурнов [и др.] // *Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия*. 2008. № 6(65). С. 367–378.
- [13] Особенности наноточечного дефектообразования в структуре por-SiC/Si, полученной по диффузионной технологии для химических датчиков / В.И. Чепурнов [и др.] // *Вестник Самарского государственного технического университета. Сер.: Физ.-мат. науки*. 2009. № 2(19). С. 99–106.
- [14] Карбид кремния / ред. Хениш Г., Рой Р. М.: Мир. 1972. 386 с.



- [15] Чепурнов В.И., Сивакова К.П. Анализ точечного дефектообразования в гомогенной фазе SiC, формирующейся в процессе эндотаксии гетероструктуры SiC – Si // Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2006. № 9(49). С. 72–91.
- [16] Ковтуненко П.В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами. М.: Выс. шк., 1993. 352 с.
- [17] Полинг Л. Общая химия. М.: Мир. 1974. 846 с.

## References

- [1] Casady J.B. Jonson R.W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: review. *Solide-State Electronics*, 1996, Vol. 39, no. 10, pp. 1409–1422.
- [2] Zubrilov A.S. Electric properties of heterojunctions 3C-SiC/Si. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and equipment of semiconductors]*, 1994, Vol. 28, Issue 10, pp. 1742–1748. (in Russian)
- [3] Powerful bipolar devices on the basis of silicon carbide. Review. P.A. Ivanov [et al.]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and equipment of semiconductors]*, 2005, Vol. 39, Issue. 8, pp. 897–912. (in Russian)
- [4] Medvedev N.I. Yuryeva N.I. Ivanovo A.L. The electronic structure of cubic carbide of silicon with 3d – impurity in Si- and replacement C-positions. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and equipment of semiconductors]*, 2003, Vol. 37, Issue 11, pp. 1281–1284 (in Russian).
- [5] Influence of alloying impurity on distribution of dot defects in SiC heterostructure - Si. V.I. Chepurinov [et al.]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvenno-nauchnaya seriya. [Vestnik of Samara State University. Natural Science series]*, 2008, no. 6(65), pp. 352–366. (in Russian)
- [6] Lebedev A.A. The centers with deep levels in silicon carbide. Review. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and equipment of semiconductors]*, 1999, Vol. 33, Issue 2, pp. 129–155 (in Russian)
- [7] Konstantinov A.I. About the nature of dot defects of acceptor impurity generated at diffusion in silicon carbide. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov [Physics and equipment of semiconductors]*, 1992, Vol. 2, Issue 2, pp. 272–279. (in Russian)
- [8] Lowthe J.F. Vacancies and divacancies in cubic silicon carbide. *J. Phys. C: Solid State Phys*, 1977, Vol. 10, pp. 2501–2509.
- [9] Palatnik L.S., Papirova I.I. Focused crystallization. M., Metallurgiya, 1964. 408 p. (in Russian)
- [10] Chepurinov V.I. Distribution of dot defects in the Si-phase interfaced to a SiC-phase, the endotaxial growth of semiconductor heterostructures created by a method. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvenno-nauchnaya seriya. [Vestnik of Samara State University. Natural-science series]*, 2012, no. 9(100), pp. 164–179.
- [11] Milvidsky M.G., Osvensky I.B. Structural defects in epitaxial layers of semiconductors. M., Metallurgiya, 1985, 159 p. (in Russian)
- [12] Model of phenomena of transfer in system (Si – C – H) at a heteroendotaxial growth of structures of SiC– Si. V.I. Chepurinov [et al.]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. [Vestnik of Samara State University. Natural-science series]*, 2008, no. 6(65), pp. 367–378. (in Russian)
- [13] Features of nanodot defect formation in the structure of por-SiC |Si received on diffusive technology for chemical sensors. V.I. Chepurinov [et al.]. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Ser. fiz.-mat. nauki [Vestnik of Samara*

- State Technical University. Series: physics and mathematics sciences*, 2009, no. 2(19), pp. 99–106. (in Russian)
- [14] Silicon carbide. Henish G., Roy R. [eds.]. M., Mir, 1972, 386 p. (in Russian)
- [15] Chepurnov V.I., Sivakova K.P. Analysis of dot defect formation in the homogeneous phase SiC which is forming in the course of an endotaksiya of heterostructure of SiC–Si. *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo universiteta. [Vestnik of Samara State University. Natural-science series]*, 2006, no. 9(49), pp. 72–91. (in Russian)
- [16] Kovtunenکو P.V. Physical chemistry of solid body. Crystals with defects. M., Vysshaya shkola, 1993, 352 p.
- [17] Poling L.M. General chemistry. M., Mir, 1974, 846 p. (in Russian)

Поступила в редакцию 20/III/2014;  
в окончательном варианте — 20/III/2014.

**ASSOCIATES OF DOT DEFECTS OF VARIOUS NATURE  
IN SiC-PHASE OF SEMICONDUCTOR  
HETEROSTRUCTURE OF SiC//Si, RECEIVED  
BY ENDOTAKSIYA METHOD**

© 2014 V.I. Chepurnov<sup>2</sup>

One of the main ways of increasing of reliability of sensors of physical quantities on the basis of high-temperature and radiation-hardened heterostructure of  $\beta$ -SiC/Si is the analysis of technological aspects of its forming (endotaksiya) regarding concentration distribution of dot defects of various nature, their probable models of association with participation of foreign impurity. Besides, the analysis of reversible processes of association opens ways of optimization of kinetics of diffusive mass transfer at phase transformation of substrate of silicon into a film of carbide of silicon. In the article dependences of concentration of neutral defects on factors of supersaturation of gas phase on conditional atomic concentration of carbon, from concentration of foreign impurity are given in a gas phase, from concentration of own defects of various nature having potential of formation of deep levels in the forbidden zone and potential of association. The analysis of the given dependences is made and recommendations about carrying out technological process of formation of difficult heterostructures of different function are made.

**Key words:** associates and point (local) defects in semiconductors, heterostructures, heteroendotaxy, silicon carbide on silicon substrate.

Paper received 20/III/2014.

Paper accepted 20/III/2014.

---

<sup>2</sup>Chepurnov Viktor Ivanovich (chvi44@yandex.ru), the Dept. of Radiophysics and Semiconductor Micro- and Nanoelectronics, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.