

УДК 621.382

ОСОБЕННОСТИ НАНОТОЧЕЧНОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В СТРУКТУРЕ *por-SiC/Si*, ПОЛУЧЕННОЙ ПО ДИФфуЗИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ¹

© 2011 В.И. Чекурнов, К.П. Сивакова,² А.А. Ермошкин³

Гетероэпитаксиальные пленки карбида кремния на кремниевой подложке являются перспективным материалом высокотемпературной электроники. В данной работе выполнен анализ точечного дефектообразования в гомогенной фазе β -*SiC*, формирующейся за счет матрицы кремния, углеводородов газовой фазы и легирующей примеси Ga в интервале температур 1360–1380 °C при нормальном давлении.

Ключевые слова: наноточечное дефектообразование, полупроводниковый химический газовый датчик, *por-SiC/Si*, диффузионная технология.

В настоящее время известно множество публикаций по исследованию возможности применения полупроводникового *por-SiC* в качестве чувствительного элемента химического газового датчика для систем безопасности [1]. Карбид кремния по материаловедческим свойствам характеризуется как полупроводниковый материал, обладающий комплексом исключительных физико-химических, электро- и оптико-физических, свойств, пригодных, в частности, для его использования в качестве такого датчика [2]. В силу особенностей физико-химического механизма функционирования хемосорбционного датчика важную роль играют технологические приемы формирования пористой структуры [3].

Использование диффузионной технологии преобразования кремниевой фазы подложки в фазу пленки карбида кремния предполагает вариации формирования структуры *por-SiC/Si*: изготовление методом электролитического травления на подложках кремния слоя *por-Si* с последующим преобразованием структуры *por-Si/mono-Si* в структуру *por-SiC/Si*; изготовление гетероструктуры: пленка *mono-SiC/подложка mono-Si* и последующее преобразование пленки *mono-SiC* методом электролитического травления в структуру *por-SiC/Si*.

Первому варианту следует отдать предпочтение в силу следующих причин: кинетика процесса преобразования фазы *por-Si* в фазу *por-SiC* выше, чем фазы *mono-Si* в фазу *SiC*; процесс преобразования сопровождается точечным дефектообразованием ростовой и тепловой природы, как это показано в публикациях

¹Работа поддержана грантами АВЦП 3341 и 10854 и контрактом ФЦП 2173.

²Чекурнов Виктор Иванович, Сивакова Ксения Петровна (sivakovakp@mail.ru), кафедра полупроводниковой электроники и нанотехнологий Самарского государственного университета, 443011, Российская Федерация, г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1.

³Ермошкин Андрей Александрович (Ermandr@yandex.ru), кафедра металлургии Самарского государственного технического университета, 443100, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

[4–5]; точечные дефекты в химических полупроводниковых газовых датчиках выступают в роли активных центров хемосорбции [2].

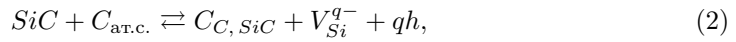
В данной работе анализировались процессы наноточечного дефектообразования тепловой, ростовой и примесной природы. Приведенная методика позволила сделать оценку значения энтропийного и энтальпийного фактора. Подложки кремния в контейнере, заключенном в кассету, экспонируются в газовом потоке водорода, содержащем углеводороды при температуре выше, чем формируются нитевидные кристаллы углерода. Исходя из принципа эквивалентности сортов атомов углерода и кремния в стехиометрическом соединении SiC можно записать модель механизма ростового дефектообразования в сторону избытка углерода:

- $Si_{1-x}C_x$ при $x_C > 0,5$ (сверхстехиометрическая концентрация углерода в SiC -гомогенной фазе);
- $Si_{1-x}C_x$ при $x_{V_{Si}} > x_{V_C}$ (увеличение концентрации вакансий в подрешетке кремния фазы SiC сопровождается образованием сверхстехиометрической концентрации углерода).

Условие образования сверхстехиометрического углерода со стороны газовой фазы отвечает равновесному распределению точечных дефектов для разной степени ионизации приведена в работах [4–5], запишем его в виде

$$x_{C_{изб}} = x_{V_{Si}}. \quad (1)$$

Образование сверхстехиометрического углерода можно представить ростовым дефектообразованием со стороны газовой фазы под фазой SiC



где $C_{ат.с.}$ — концентрация атомарного углерода; $C_{C, SiC}$ — концентрация встроившихся атомов углерода на место атомов углерода в фазе SiC ; V_{Si}^{q-} — отрицательно заряженная вакансия на месте атомов кремния в фазе SiC со стороны газовой фазы; h — положительно заряженная частица из условия электронейтральности образования вакансии V_{Si}^{q-} .

Константу термодинамического равновесия процесса (2) и уравнение электронейтральности можно представить следующими выражениями:

$$K_{V_{Si}^{q-}} = X_{V_{Si}^{q-}} - p^q \cdot \Delta \tilde{P}_C, \quad (3)$$

$$qX_{V_{Si}^{q-}} = p, \quad (4)$$

где $X_{V_{Si}^{q-}}$ — концентрация вакансий на месте атомов кремния в подрешетке Si фазы SiC ; p — концентрация дырок как структурных дефектов в фазе SiC .

Подстановка выражения (4) в уравнение (3) дает

$$K_{V_{Si}^{q-}} = X_{V_{Si}^{q-}} \left(qX_{V_{Si}^{q-}} \right)^q \Delta \tilde{P}_{C,r}^{-1} \quad (5)$$

$$K_{V_{Si}^{q-}} = X_{V_{Si}^{q-}}^{q+1} \cdot q^q \cdot \Delta \tilde{P}_{C,r}^{-1} \quad (6)$$

$$\ln K_{V_{Si}^{q-}} = (q+1) \ln X_{V_{Si}^{q-}} - \ln \Delta \tilde{P}_{C,r}^{-1} + q \ln q. \quad (7)$$

Изотерма Вант-Гоффа для процесса (2) позволяет определить значения составляющих термодинамических функций.

$$-\frac{\Delta H_{V_{Si}^{q-}}}{RT} + \frac{\Delta S_{V_{Si}^{q-}}}{R} = (q+1) \ln X_{V_{Si}^{q-}} - \ln \Delta \tilde{P}_{C,r}^{-1} + q \ln q. \quad (8)$$

Неизвестные $X_{V_{Si}^{q-}}$ и $\Delta\tilde{P}_{C,r}$ можно определить из условия распада фазы *SiC* на границе области гомогенности со стороны компоненты *C* [4].

Известны молекулярные формы *SiC*, *Si₂C*, *SiC₂* в газовой фазе CVD-процесса в системе *Si-C-H*. Эти молекулярные формы могут присутствовать и в конденсированной фазе, граничащей с газовой фазой (испытывающей пересыщение по углероду и недосыщение по кремнию). В таком случае предельную растворимость углерода в *SiC* фазе можно представить как фазовую границу гомогенной *SiC* области с его продуктом распада, а именно с соединением *SiC₂*, причем *SiC₂*-фаза рассматривается как самостоятельная фаза, граничащая с *SiC*-фазой



Изменение свободной энергии Гиббса в процессе (9)

$$\Delta G = (\Delta G_{SiC} + \Delta G_C) - \Delta G_{SiC_2}. \quad (10)$$

В условиях термодинамического равновесия $\Delta G = 0$, следовательно,

$$\Delta G_C = \Delta G_{SiC_2} - \Delta G_{SiC}. \quad (11)$$

Воспользовавшись изотермой Вант-Гоффа для процесса (11), преобразуем его к виду [6-8]

$$\Delta G_C = RT \ln \Delta\tilde{P}_C = \Delta G_{SiC_2} - \Delta G_{SiC}, \quad (12)$$

откуда

$$\ln \Delta\tilde{P}_C = -\frac{\Delta G_{SiC_2} - \Delta G_{SiC}}{RT}. \quad (13)$$

Представим изменение свободной энергии процесса через ее термодинамические функции

$$\Delta G_{SiC_2} = \Delta H_{SiC_2} - T \cdot \Delta S_{SiC_2}, \quad (14)$$

$$\Delta G_{SiC} = \Delta H_{SiC} - T \cdot \Delta S_{SiC}. \quad (15)$$

Введем обозначения

$$\Delta H_{SiC_2} - \Delta H_{SiC} = \Delta H_{SiC_2 \rightarrow SiC}, \quad (16)$$

$$\Delta S_{SiC_2} - \Delta S_{SiC} = \Delta S_{SiC_2 \rightarrow SiC}. \quad (17)$$

Преобразуем (13)

$$\begin{aligned} \ln \Delta\tilde{P}_C &= \frac{\Delta G_{SiC} - \Delta G_{SiC_2}}{RT} = \\ &= \frac{(\Delta H_{SiC} - T \cdot \Delta S_{SiC}) - \Delta H_{SiC_2} + T \cdot \Delta S_{SiC_2}}{RT} = \\ &= \frac{(\Delta H_{SiC} - \Delta H_{SiC_2}) + T (\Delta S_{SiC_2} - \Delta S_{SiC})}{RT} = \\ &= \frac{\Delta H_{SiC_2 \rightarrow SiC} + T (\Delta S_{SiC \rightarrow SiC_2})}{RT} = \\ &= \frac{\Delta H_{SiC_2 \rightarrow SiC} - T (\Delta S_{SiC_2 \rightarrow SiC})}{RT}. \end{aligned} \quad (18)$$

Концентрацию $X_{V_{Si}^{q-}}$ можно рассматривать как предел растворимости углерода в фазе *SiC*. Согласно (1) и обобщенному уравнению термодинамического дефектообразования, можно записать

$$X_{C,изт} = X_{V_{Si}^-} = K \cdot \Delta \tilde{P}_{C,r}^{\frac{1}{m}}, \quad (19)$$

где $\Delta \tilde{P}_C$ — пересыщение на границе распада $SiC \rightarrow SiC_2$.

Логарифмирование дает

$$\ln X_{V_{Si}^-} = \ln K + \frac{1}{m} \ln \Delta \tilde{P}_{C,r}, \quad (20)$$

где m — число квазичастиц точечного дефектообразования в результате внедрения в кристаллическую решетку 1-го атома углерода из газовой фазы; K — обобщенная константа равновесия процесса; $\Delta \tilde{P}_C$ — пересыщение на границе распада $SiC \rightarrow SiC_2$.

В последнем слагаемом $\ln \Delta \tilde{P}_{C,r}$ выразим через свободную энергию из выражения Вант-Гоффа [6–8]

$$\ln X_{V_{Si}^-} = \ln K + \frac{1}{m} \left(-\frac{\Delta G_C}{RT} \right). \quad (21)$$

Подстановка (21) и (13) в (8) дает

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H_{V_{Si}^{q-}}}{RT} + \frac{\Delta S_{V_{Si}^{q-}}}{R} &= (q+1) \left(\ln K - \frac{1}{m} \frac{\Delta G_C}{RT} \right) + \\ &+ \frac{\Delta G_{SiC_2} - \Delta G_{SiC}}{RT} + q \ln q. \end{aligned} \quad (22)$$

Расписав предпоследний член с учетом (14)–(17), получаем

$$\begin{aligned} -\frac{\Delta H_{V_{Si}^{q-}}}{RT} + \frac{\Delta S_{V_{Si}^{q-}}}{R} &= (q+1) \ln K - (q+1) \frac{1}{m} \frac{\Delta H_C}{RT} + \\ &+ (q+1) \frac{1}{m} \frac{\Delta S_C}{R} - \frac{\Delta H_{SiC_2 \rightarrow SiC}}{RT} + \frac{\Delta S_{SiC_2 \rightarrow SiC}}{R} + q \ln q. \end{aligned} \quad (23)$$

Почленное сравнение левой и правой части (23) дает

$$-\frac{\Delta H_{V_{Si}^{q-}}}{RT} \Rightarrow \frac{q+1}{m} \frac{\Delta H_C}{RT} - \frac{\Delta H_{SiC_2 \rightarrow SiC}}{RT}, \quad (24)$$

$$-\frac{\Delta S_{V_{Si}^{q-}}}{RT} \Rightarrow \frac{q+1}{m} \frac{\Delta S_C}{R} + \frac{\Delta S_{SiC_2 \rightarrow SiC}}{R} + q \ln q + (q+1) \ln K, \quad (25)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta H_{SiC_2 \rightarrow SiC} &= \Delta H_{SiC_2} - \Delta H_{SiC}, \\ \Delta S_{SiC_2 \rightarrow SiC} &= \Delta S_{SiC_2} - \Delta S_{SiC}. \end{aligned}$$

Таким образом, энтальпия образования дефектов поддается определению, как и энтропийный фактор. Погрешность обусловлена тем, что в расчете используется термодинамическое равновесие на границе фазы, связанной с распадом области гомогенности SiC .

Авторы выражают благодарность за поддержку на конференции "Математическая физика и ее приложения — 2010" сотрудникам лаборатории математической физики СамГУ.

Литература

- [1] A Variable Potential Porous Silicon Carbide Hydrocarbon Gas Sensor / V.B. Shields [et al.] // Inst. Phys. Conv. 1996. № 7. P. 1067–1070.

- [2] Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. 399 с.
- [3] Чепурнов В.И. Способ самоорганизующейся эндотаксии моно 3C-SiC на Si подложке. Патент РФ (RU2370851) № 2005139163/28 от 15.12.2005; опубл. 20.10.2009. Бюл. № 29. 8 с.
- [4] Чепурнов В.И., Сивакова К.П. Анализ точечного дефектообразования в гомогенной фазе *SiC* формирующейся в процессе эндотаксии гетероструктуры SiC/Si // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. 2006. Т. 9(49). С. 72–91.
- [5] Комов А.Н., Чепурнов В.И., Сивакова К.П. Влияние легирующей примеси на распределение точечных дефектов в гетероструктуре SiC/Si // Вестник Самарского государственного университета. Естественнонаучная серия. 2008. № 6(65). С. 352–366.
- [6] Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 358 с.
- [7] Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 319 с.
- [8] Ковтуненко В.П. Физическая химия твердого тела. М.: Высшая школа, 1993. 352 с.

Поступила в редакцию — 18/XI/2010;
в окончательном варианте — 18/XI/2010.

PECULIARITIES OF NANOPPOINT DAMAGE PROCESS IN THE STRUCTURE OF *por-SiC/Si*, OBTAINED BY DIFFUSION TECHNOLOGY FOR CHEMICAL SENSORS

© 2011 V.I. Tchepurnov, K.P. Sivakova,⁴ A.A. Ermoshkin⁵

Heteroepitaxy supported silicon carbide films as a perspective material for high-temperature electronics is considered. In the paper the analysis of the point damage process in homogeneous β -*SiC* phase based on silicon matrix and gas phase hydrocarbons at 1360–1380 °C temperature range and dopant of Ga under normal pressure is given.

Key words: nano point defect formation, solid-state chemical gas sensor, *por-SiC/Si*, diffusion technology.

Paper received 18/XI/2010.
Paper accepted 18/XI/2010.

⁴Tchepurnov Viktor Ivanovich, Sivakova Ksenia Petrovna (sivakovakp@mail.ru), the Dept. of Solid State Electronics and Nano Technology, Samara State University, Samara, 443011, Russian Federation.

⁵Ermoshkin Andrey Alexandrovich (Ermandr@yandex.ru) the Dept. of of Metallurgy, Powder Metallurgy, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russian Federation.