

Полуизолирующие слои карбида кремния, полученные диффузией ванадия в пористый 4H-SiC

© М.Г. Мынбаева[†], А.А. Лаврентьев*, Н.И. Кузнецов, А.Н. Кузнецов, К.Д. Мынбаев, А.А. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* НП „Центр по исследованию роста кристаллов“,
193036 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 27 сентября 2002 г. Принята к печати 4 октября 2002 г.)

Полуизолирующие слои карбида кремния получены диффузией ванадия в пористый 4H-SiC. Диффузия проведена из пленки, полученной сораспылением кремния и ванадия, и содержащей 20% ванадия. Диффузионный профиль ванадия в пористом карбиде кремния имел сложную структуру с коэффициентом быстрой диффузии $7 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$. Энергия активации удельного сопротивления диффузионно-легированных ванадием слоев пористого SiC была равна 1.45 эВ. Удельное сопротивление легированных ванадием полуизолирующих слоев составило $5 \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при 500 К и на 2 порядка превышало удельное сопротивление нелегированного пористого SiC. Полученные результаты указывают на перспективность использования пористого SiC для создания полуизолирующих подложек для приборных структур на основе широкозонных полупроводников.

Полуизолирующий карбид кремния является перспективным материалом для высокоинтегрированных приборов микроволновой электроники, работающих в условиях высоких температур, сильных электрических полей и высоких частот [1–3]. В частности, подложки из полуизолирующего карбида кремния используются для создания приборов на основе таких широкозонных полупроводников, как SiC, GaN и AlN. Одним из методов получения полуизолирующего SiC является легирование компенсирующими примесями, из которых самое большое распространение получил ванадий. Как известно, примесь V является амфотерной для SiC, т.е. может давать как глубокие акцепторные, так и донорные уровни [4]. Предпочтительным, особенно для политипа 4H, является создание глубокого донорного уровня вблизи середины запрещенной зоны, так как именно такой материал сохраняет высокое удельное сопротивление при повышенных температурах [5].

Введение ванадия в SiC обычно производится либо на стадии выращивания кристаллов [1,2], либо при послеростовой обработке, например, методом ионной имплантации с последующей активацией примеси [6,7]. Легирование SiC ванадием, однако, представляет собой непростую задачу, поскольку рабочий диапазон легирования невелик. Так, низкий уровень легирования не изменяет электрических свойств материала, а верхний предел легирования определяется пределом растворимости ванадия, который для SiC составляет всего $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [1,8]. Для прецизионного легирования полупроводниковых материалов часто используется метод диффузии, однако применение диффузии в SiC затруднено очень низкими коэффициентами диффузии для большинства примесей при разумных, с технологической точки зрения, температурах. Известно, однако, что эффективная и быстрая диффузия может быть реализована в пористых полупроводниках, обладающих боль-

шой внутренней поверхностью [9]. Поскольку пористый карбид кремния уже был использован в качестве материала подложки для выращивания высококачественных эпитаксиальных слоев как SiC [10–12], так и GaN [13], представляет интерес получение полуизолирующего пористого SiC, который мог бы быть использован в приборных структурах на основе широкозонных полупроводников как в качестве подложки для дальнейшего роста активных слоев, так и изолирующих слоев. Отметим, что о возможности использования полуизолирующих свойств самого пористого SiC для пассивации $p-n$ -переходов на карбиде кремния уже сообщалось ранее в работе [14].

В настоящей работе мы сообщаем о получении полуизолирующих слоев карбида кремния на основе пористого SiC, легированного ванадием методом диффузии. Исходным материалом послужили пластины карбида кремния политипа 4H. Пористый SiC был получен поверхностной анодизацией пластин в водном растворе плавиковой кислоты по методике, описанной в работе [15]. Часть пластины во время анодизации была закрыта маской и в дальнейшем служила в качестве эталонной. Толщина пористого слоя, по данным сканирующей электронной микроскопии, выполненной на сколе образца, составила 6 мкм. После анодизации на часть пластины был нанесен сплав, состоявший из кремния и ванадия. Использование сплава Si + V было продиктовано необходимостью создать минимальную поверхностную концентрацию ванадия, чтобы избежать введения ванадия в SiC выше уровня растворимости, за которым начинается образование преципитатов и неизбежная деградация свойств материала. Сплав был получен плазменным сораспылением ванадиевой фольги и пластины кремния. После напыления сплава пластины были подвергнуты отжигу в атмосфере азота при температуре 1100°C в течение 10 ч. После анализа состава сплава он был удален с поверхности пластин SiC химическим травлением.

[†] E-mail: mgm@mail.ioffe.ru

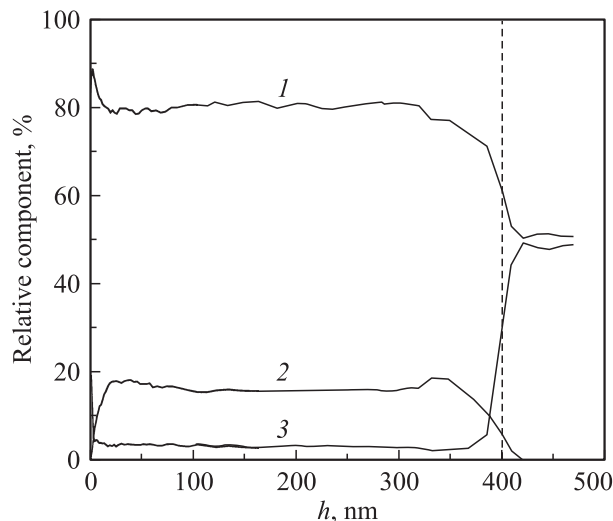


Рис. 1. Распределение компонентов в пленке сплава (Si + V) на поверхности пластины карбида кремния после отжига по данным оже-спектроскопии: 1 — Si, 2 — V, 3 — C. Штриховая линия приблизительно показывает границу раздела пленки и пластины SiC.

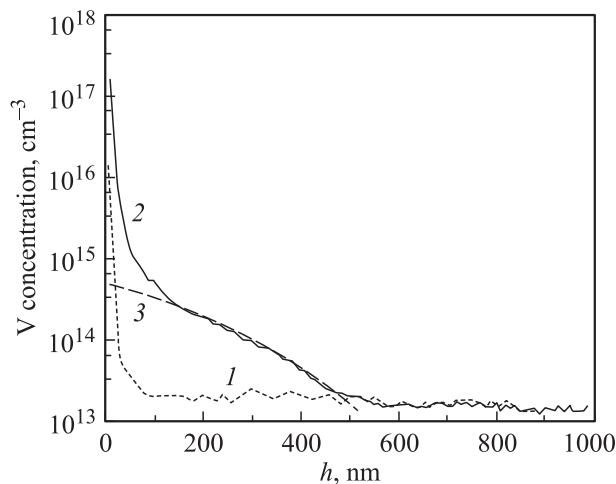


Рис. 2. Распределение ванадия в пластине SiC после проведения диффузии: 1 — в неанодизированной части пластины, 2 — в пористой части пластины, 3 — расчетный диффузионный профиль.

Состав сплава на поверхности карбида кремния после отжига исследовался методом оже-спектроскопии. Результаты исследования представлены на рис. 1. Данные, полученные на пористой и неанодизированной (эталонной) части пластины, не отличались. Как видно из этого рисунка, толщина слоя Si + V на поверхности пластины SiC составила 400 нм. Содержание ванадия в сплаве Si + V было на уровне 20%, причем ванадий был распределен равномерно по толщине нанесенного сплава. Углерод присутствовал только на поверхности сплава в виде естественной пленки.

Анализ распределения ванадия в пластине SiC был выполнен методом масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС). Предварительные измерения показали, что для концентрации ванадия менее 10^{17} см^{-3} требуется анализ образца ионами кислорода. Для снижения предела обнаружения ванадия была использована повышенная плотность тока пучка ионов кислорода и оптимизированы параметры электронной диафрагмы. В результате величина тока вторичных ионов Si (30 а.е.м.) в карбиде кремния составила $2 \cdot 10^5$ имп/с, при этом величина тока сигнала V (51 а.е.м.) в „чистом“ исходном SiC составила 2 имп/с. Расчетная концентрация ванадия (в соответствии с потенциалом ионизации V в SiC) при таком уровне тока составила 10^{13} см^{-3} . Эта цифра и соответствовала минимальной регистрируемой концентрации (и, соответственно, пределу обнаружения) V в SiC в описываемых экспериментах.

Анализ состава методом ВИМС показал, что после проведения процесса ванадий присутствовал в неанодизированной (эталонной) части пластины только на уровне фона, т.е. диффузии V в SiC на сколько-нибудь значительную глубину не произошло. Это видно из рис. 2 (кривая 1). В то же самое время из рис. 2 (кривая 2) видно, что в пористую часть пластины SiC из слоя Si + V диффузия ванадия произошла. Уровень концентрации ванадия в приповерхностной области составлял $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и постепенно спадал до величины 10^{13} см^{-3} (уровень „фона“) на глубине 450 нм. Отметим, также, что, по данным ВИМС, никакого обогащения приповерхностной части пластины SiC кремнием из сплава Si + V не произошло.

Как видно из кривой 2 на рис. 2, профиль распределения ванадия в пористом SiC имел сложную форму. Вплоть до глубины ~ 100 нм, вид профиля не соответствовал известным решениям для уравнения диффузии с концентрационно-независимым коэффициентом. С другой стороны, рис. 1 не указывает и на сколько-нибудь существенную взаимную диффузию элементов на границе раздела (Si + V)–(пористый SiC). По-видимому, этот участок профиля отражает результат сложного взаимодействия атомов V и собственных дефектов на границе раздела, произошедшего во время термообработки. Отметим также, что, по данным сканирующей электронной микроскопии, структура пористого SiC, полученного поверхностной анодизацией, как правило, неоднородна по толщине [15], поэтому трудно было бы ожидать получения единого классического диффузионного профиля по всей глубине диффузии. Тем не менее часть кривой 2 на рис. 2, начиная с глубины ~ 120 нм, которую можно сопоставить „быстрой“ диффузии, хорошо описывалась дополнительной функцией ошибок, как видно из расчетного профиля диффузии, представленного кривой 3. Наилучший результат подгонки был получен в приближении коэффициента диффузии V, равного $7.5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2/\text{с}$.

Поскольку диффузии V в неанодизированную часть пластины не наблюдалось, количественно оценить уско-

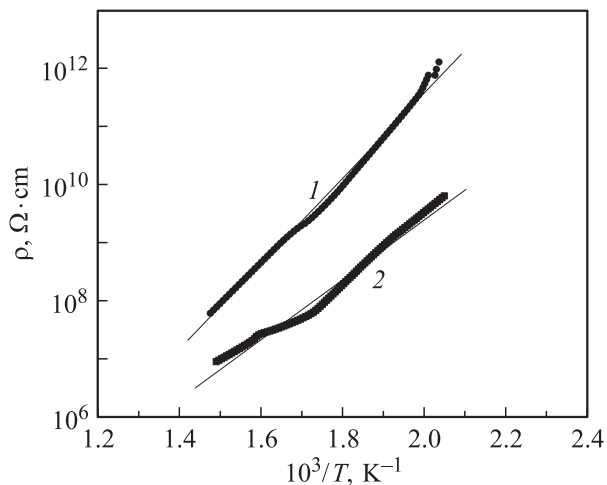


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления пористого карбида кремния: 1 — диффузионно-легированного ванадием, 2 — нелегированного, прошедшего термический отжиг при тех же условиях, при которых проводилась диффузия V. Сплошными линиями показаны результаты линейной подгонки, по которым определялась энергия активации. Энергия активации для нелегированного пористого SiC составила 1.09 ± 0.03 эВ.

рение диффузии в пористом карбиде кремния относительно исходной монокристаллической пластины SiC не представляется возможным (данные по коэффициенту диффузии V в SiC в литературе на данный момент отсутствуют). Тем не менее очевидно, что именно пористая структура анодизированной части пластины позволила произвести диффузию ванадия из сплава Si + V на существенную глубину. Отметим, что диффузия в SiC, как правило, проводится при $T > 1600^\circ\text{C}$, т.е. при гораздо более высоких температурах [16]. Если аппроксимировать данные [16] в область низких температур, то полученное значение коэффициента быстрой диффузии V в пористом SiC будет превосходить коэффициенты диффузии даже самых быстродиффундирующих в SiC примесей Be и B.

Для изучения электрических свойств слоев пористого SiC, в которые была проведена диффузия V, были изготовлены структуры металл–полупроводник–металл. В качестве контакта к легированному ванадием слою SiC использовались площадки из термически напыленного Ni диаметром 300 мкм. Контакт к обратной стороне пластины был изготовлен из сплава In и Ga. Удельное сопротивление ρ слоя пористого SiC, легированного ванадием, определялось посредством измерения постоянного тока через структуру при смещении 30 В в диапазоне температур от 300 до 700 К. Как показали измерения, ток через структуру был ограничен сопротивлением пористого слоя, легированного ванадием.

Температурная зависимость удельного сопротивления этого слоя представлена на рис. 3, кривой 1. Как видно из этого рисунка, зависимость имеет область экспонен-

циального роста, причем энергия активации составляет 1.45 ± 0.03 эВ. Поскольку известно, что ванадий образует именно такой энергетический уровень в 4H-SiC [4], логично предположить, что полуизолирующие свойства слоя пористого карбида кремния в данном случае определяются именно компенсационным эффектом ванадия.

Отметим, что полученное в результате диффузионного легирования ванадием значение ρ пористого 4H-SiC было весьма высоким. Оно составило $5 \cdot 10^{11}$ Ом·см при 500 К и на 2 порядка превосходило значение ρ для нелегированного пористого слоя при той же температуре, измеренное для сравнения (рис. 3, кривая 2). Полученное значение ρ также превышает величину удельного сопротивления полуизолирующих слоев SiC, полученных легированием ванадия во время роста кристаллов [2,17] и ионной имплантации [6,7].

Таким образом, пористая структура SiC, подвергнутого анодизации, была успешно использована для проведения диффузии ванадия для создания полуизолирующих слоев карбида кремния. Диффузионный профиль при температуре 1100°C имел сложную структуру с коэффициентом быстрой диффузии $7.5 \cdot 10^{-15}$ см²/с. Энергия активации удельного сопротивления диффузионно-легированных ванадием слоев пористого SiC была равна 1.45 эВ. Удельное сопротивление полуизолирующих слоев составило $5 \cdot 10^{11}$ Ом·см при 500 К. Полученные результаты указывают на перспективность использования пористого SiC для создания полуизолирующих подложек и изолирующих слоев для приборов микроэлектроники.

Список литературы

- [1] H.McD. Hobgood, R.C. Glass, G. Augustine, R.H. Hopkins, J. Jenny, M. Skowronski, W.C. Mitchel, M. Roth. Appl. Phys. Lett., **66**, 1364 (1995).
- [2] S.A. Reshanov. Diamond Relat. Mater., **9**, 480 (2000).
- [3] T.S. Sudarshan, G. Gradinaru, G. Korony, S.A. Gradinaru, W. Mitchel. Diamond Relat. Mater., **6**, 1392 (1997).
- [4] A.A. Лебедев. ФТП, **33**, 129 (1999).
- [5] S.A. Reshanov, V.P. Rastegaev. Diamond Relat. Mater., **10**, 2035 (2001).
- [6] T. Kimoto, T. Nakajima, H. Matsunami, T. Nakata, M. Inoue. Appl. Phys. Lett., **69**, 1113 (1996).
- [7] A. Edwards, D.N. Dwight, M.V. Rao, M.C. Ridgway, G. Kelner, N. Papanicolau. J. Appl. Phys., **82**, 4223 (1997).
- [8] M. Bickermann, B.M. Epelbaum, D. Hofmann, T.L. Straubinger, R. Weingartner, A. Winnacker. J. Cryst. Growth, **223**, 211 (2001).
- [9] H. Yamanaka, M. Kamashiba. Jap. J. Appl. Phys., **13**, 1661 (1974).
- [10] M. Mynbaeva, S.E. Sadow, G. Melnychuk, I. Nikitina, M. Scheglov, A. Sitnikova, N. Kuznetsov, K. Mynbaev, V. Dmitriev. Appl. Phys. Lett., **78**, 117 (2001).
- [11] J.E. Spanier, G.T. Dunne, L.B. Rowland, I.P. Hermann. Appl. Phys. Lett., **76**, 3879 (2000).
- [12] J.K. Jeong, M.Y. Um, H.J. Na, B.S. Kim, I.B. Song, H.J. Kim. Mater. Sci. Forum, **389–393**, 267 (2002).

- [13] M. Mynbaeva, A. Titkov, A. Kryzhanovski, I. Kotousova, A.S. Zubrilov, V.V. Ratnikov, V.Yu. Davydov, N.I. Kuznetsov, K. Mynbaev, D.V. Tsvetkov, S. Stepanov, A. Cherenkov, V.A. Dmitriev. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., **4**, 14 (1999).
- [14] A.O. Konstantinov, C.I. Harris, E. Janzen. Appl. Phys. Lett., **65**, 2699 (1994).
- [15] S.E. Saddow, M. Mynbaeva, M. McMillan. In: *Silicon Carbide: Materials, Devices and Applications*, ed. by Z.C. Feng, J.H. Zhao. Ser.: *Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices* (2003, in press).
- [16] V.A. Dmitriev, M.G. Spencer. In: *SiC Materials and Devices. Semiconductors and Semimetals* (Academic Press, N.Y., 1998) v. 52, p. 61.
- [17] A. Ellison, B. Magnusson, C. Hemmingson, W. Magnusson, T. Iakimov, L. Storasta, A. Henry, N. Henelius, E. Janzen. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **640**, H1.2 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

Semi-insulating silicon carbide layers fabricated by diffusion of vanadium into porous 4H-SiC

M.G. Mynbaeva, A.A. Lavrent'ev, N.I. Kuznetsov, A.N. Kuznetsov, K.D. Mynbaev, A.A. Lebedev*

Ioffe Physicotechnical Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

* Crystal Growth Research Center,
193036 St. Petersburg, Russia

Abstract Semi-insulating silicon carbide layers were fabricated by diffusion of vanadium into porous 4H-SiC. The diffusion was carried out employing a film obtained by co-sputtering of silicon and vanadium, and containing 20% of vanadium. The vanadium diffusion profile in porous silicon carbide possessed a complicated structure with a diffusion coefficient of „fast“ vanadium diffusion of $7.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$. The activation energy of specific resistivity of the porous SiC layers doped by vanadium diffusion was 1.45 eV. That of vanadium-doped semi-insulating layers was $5 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ at 500 K, and it exceeded that of undoped porous SiC layers by two orders of magnitude. The results obtained are promising in using porous SiC for fabricating semi-insulating substrates for device structures based on wide band-gap semiconductors.