

УДК 621.315.592

© 1993

ЭПР В 2-ММ ДИАПАЗОНЕ ТРАНСМУТАЦИОННОЙ ПРИМЕСИ ФОСФОРА В 6HSiC

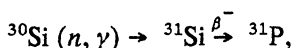
Е. Н. Калабухова, С. Н. Лукин, Е. Н. Мохов

Методом нейтронного трансмутационного легирования введена примесь фосфора в монокристаллы 6HSiC. В образцах при $T = 4.2$ К обнаружены и определены параметры двух спектров ЭПР, отнесенных к спектрам ЭПР изолированных атомов фосфора в кубической и гексагональной позиции решетки.

Исследована динамика изменения спектров ЭПР фосфора и азота в температурном интервале от 4.2 до 73 К. Установлено, что энергии ионизации атомов фосфора меньше энергий ионизации атомов азота, причем энергия ионизации атомов фосфора в гексагональной позиции больше, чем энергия ионизации атомов фосфора в кубической позиции.

До последнего времени понимание поведения донорных состояний в карбиде кремния в основном строилось на результатах исследований хорошо изученной донорной примеси азота в политипах карбида кремния. С этой точки зрения исследование другой донорной примеси в карбиде кремния, а именно фосфора, является особенно полезным.

Одним из наиболее эффективных способов введения фосфора в SiC является метод нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) на основании реакции



применяющегося для получения нейтронно-трансмутационного фосфора в кремнии.

В настоящей работе для проведения НТЛ выбирались особо чистые сильно компенсированные образцы 6HSiC n -типа с концентрацией азота ($N_D - N_A$) $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Они облучались флюенсом $\Phi \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ тепловых нейтронов в «мокроме» канале реактора ВВР-М ЛИЯФ им. Б. П. Константинова АН России. Расчетная концентрация введенного при таком флюенсе фосфора составляет

$$N_P \approx \Sigma \Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$$

Поверхностный слой с облученных образцов удалялся травлением в расплаве щелочи. Затем образцы отжигались при $T = 2100$ °С для удаления сопутствующих процессу НТЛ радиационных дефектов в SiC.

В этих образцах обнаружены два спектра ЭПР, отнесенные нами к атомам фосфора в двух неэквивалентных позициях решетки SiC — гексагональной и кубической.

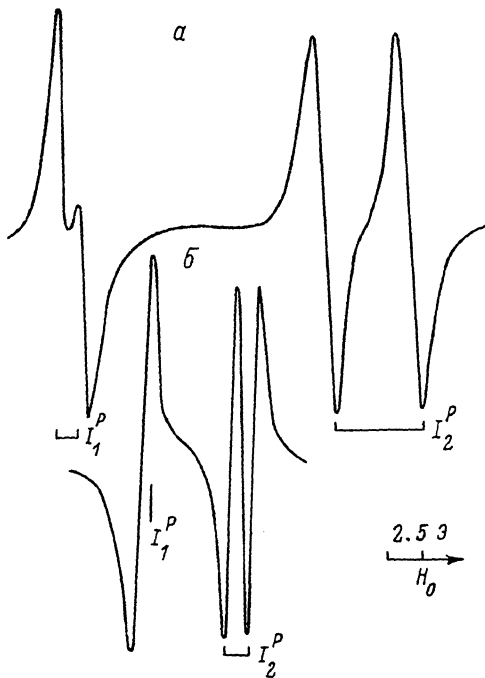


Рис. 1. Спектр ЭПР 6H SiC, легированного фосфором.

$\nu = 142$ ГГц, $T = 4.2$ К, $H_0 \parallel c$ (а), $H_0 \perp c$ (б).

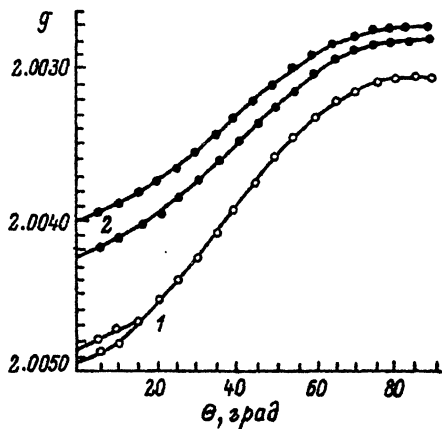


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР 6H SiC.

$T = 4.2$ К, $\nu = 142$ ГГц. 1 — I_1^P , 2 — I_2^P .

1. ЭПР спектр 6H SiC, легированного фосфором

В работе проведено исследование спектров ЭПР образцов 6H SiC, легированного фосфором, с концентрацией азота ($N_D - N_A$) $\sim 2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$, на частоте $\nu = 142$ ГГц.

На рис. 1 представлен спектр ЭПР 6H SiC, легированный фосфором, при $H_0 \parallel c$ и $H_0 \perp c$, $T = 4.2$ К. Наблюдаются два спектра ЭПР I_1^P и I_2^P , каждый из которых представляет собой дублет линий сверхтонкой структуры (СТС), причем величина сверхтонкого расщепления у спектра I_1^P гораздо меньше, чем у спектра I_2^P , и проявляется лишь при $H_0 \parallel c$. Спектр ЭПР азота при $T = 4.2$ К не наблюдается. Угловые зависимости спектров ЭПР I_1^P и I_2^P приведены на рис. 2, а их параметры — в таблице.

Приведем основные характеристики спектров ЭПР I_1^P и I_2^P и сравним их со спектрами ЭПР азота [1, 2].

1) Спектры ЭПР I_1^P и I_2^P имеют аксиально-симметричные g -факторы и соответствуют центру со спином $S = 1/2$.

2) Угловая зависимость g -тензора спектра ЭПР I_2^P аналогична угловой зависимости g -тензора спектра ЭПР азота в кубической позиции решетки I_2^N ; $\Delta g_{I_2^N}^N = 1.4 \cdot 10^{-3}$, $\Delta g_{I_2^P}^P = 1.3 \cdot 10^{-3}$. Угловая зависимость g -тензора спектра ЭПР I_1^P аналогична угловой зависимости g -тензора спектра ЭПР азота в гексагональной позиции решетки I_1^N ; $\Delta g_{I_1^N}^N = 2.0 \cdot 10^{-3}$; $g_{I_1^P}^P = 1.8 \cdot 10^{-3}$.

Параметры спектров ЭПР $6H$ SiC, легированного фосфором

I_i	$g_{ }$	g_{\perp}	$A_{ }, \text{Э}$	$A_{\perp}, \text{Э}$
I_1^P	2.0049 ± 0.0002	2.0031 ± 0.0002	1.2 ± 0.2	< 1.2
I_2^P	2.0041 ± 0.0002	2.0028 ± 0.0002	6.11 ± 0.2	1.58 ± 0.2

3) Величины g -факторов спектров ЭПР I_2^P и I_1^P соответственно близки по величине к g -факторам спектров ЭПР азота I_2^N и I_1^N .

4) Константа СТС спектра ЭПР I_2^P в два раза меньше по величине, чем константы СТС спектров ЭПР азота в кубической позиции при $H_0 \parallel c$, и имеет сильную анизотропию в отличие от спектров ЭПР азота в кубической позиции, у которых константа СТС изотропна. Константа СТС спектра ЭПР I_1^P и спектра ЭПР I_1^N анизотропны и имеют аналогичный характер поведения.

5) Интенсивность сверхтонких компонент спектра ЭПР I_2^P в 1.8 раза больше интенсивности сверхтонких компонент спектра ЭПР I_1^P .

С целью выяснения природы наблюдаемых спектров ЭПР I_1^P и I_2^P проведено исследование динамики изменения спектров ЭПР образцов $6HSiC$ НТЛ фосфором с температурой.

2. Температурная зависимость спектра ЭПР $6HSiC$, легированного фосфором

Спектры ЭПР I_1^P и I_2^P обнаруживают сильную температурную зависимость. На рис. 3 представлен спектр ЭПР $6HSiC$, легированный фосфором, при $H_0 \parallel c$, $T = 5, 8, 10$ К и при $H_0 \perp c$, $T = 73$ К.

При $T = 5$ К наблюдаются спектры ЭПР I_1^P и I_2^P . Интенсивность линий спектра ЭПР I_2^P в 1.7 раза больше интенсивности линий спектра ЭПР I_1^P . Кроме того, наблюдаются слабые пички от спектра ЭПР азота. При $T = 8$ К интенсивности линий спектров ЭПР I_1^P и I_2^P становятся одинаковыми, а интенсивность пичков от спектра ЭПР азота возрастает. При $T = 10$ К спектр ЭПР I_2^P исчезает, наблюдаются спектр ЭПР I_1^P и спектр ЭПР азота, причем интенсивность линий спектра ЭПР I_1^P в четыре раза больше интенсивности линий спектров ЭПР азота в кубической позиции. При дальнейшем увеличении температуры происходит уменьшение интенсивности линий спектра ЭПР I_1^P , и при $T = 73$ К наблюдается лишь спектр ЭПР азота.

Следует отметить, что при $T = 73$ К, кроме спектра ЭПР азота, при $H_0 \perp c$ видны дополнительные линии, величина расщепления ΔH между которыми при $H_0 \perp c$ равна 55.5 Э, что согласуется с результатами, полученными в [3].

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать определенные выводы о природе наблюдаемых спектров ЭПР $6HSiC$, легированного фосфором.

3. О природе спектров ЭПР в $6HSiC$

Перечислим основные характеристики спектров ЭПР I_1^P и I_2^P .

1) Наблюдаемые спектры ЭПР I_1^P и I_2^P соответствуют одноэлектронным центрам со спином $S = 1/2$.

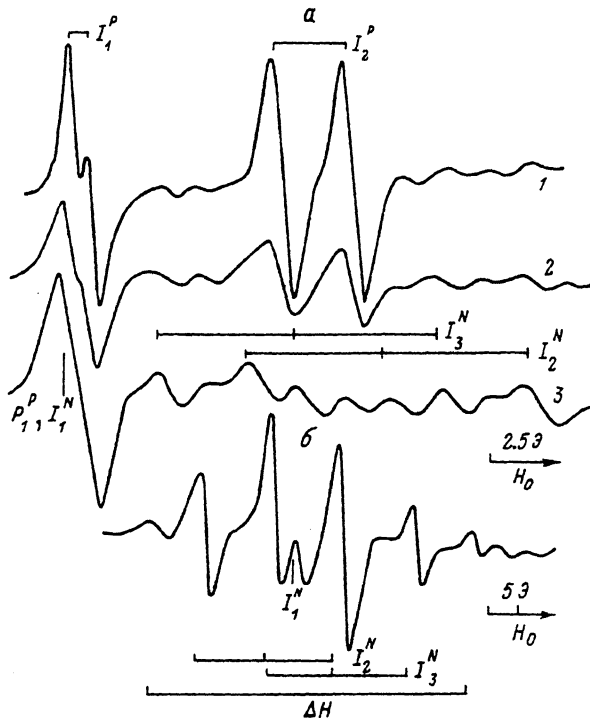


Рис. 3. Спектр ЭПР $6HSiC$ при различных температурах.

$\nu = 142$ Гц. $a - H_0 \parallel c$, $T = 5$ (1), 8 (2), 10 К (3); $b - H_0 \perp c$, $T = 73$ К.

2) Дублетная структура спектров ЭПР I_1^P и I_2^P свидетельствует о том, что центры содержат атом фосфора, у которого ядерный спин $I = 1/2$.

3) Величины компонент g -тензора спектров ЭПР I_1^P и I_2^P и их анизотропия указывают на то, что спектру ЭПР I_1^P соответствует центр фосфора, локализованный в гексагональной позиции решетки, а спектру ЭПР I_2^P соответствует центр фосфора, локализованный в кубической позиции решетки.

4) Близкие величины g -факторов у спектров ЭПР I_1^P и I_1^N , I_2^P и I_2^N свидетельствуют о том, что энергии ионизации азота и центров, содержащих атом фосфора, близки по величине.

5) Ход температурной зависимости спектров ЭПР I_1^P и I_2^P указывает на то, что эти спектры принадлежат донорным центрам, уровни энергии которых в запрещенной зоне более мелкие, чем у доноров азота. Причем энергия ионизации центра, соответствующего спектру I_2^P , меньше, чем энергия ионизации центра, соответствующего спектру I_1^P .

6) Меньшая величина константы СТС спектра ЭПР I_2^P по сравнению с константой СТС спектров ЭПР азота в кубических позициях I_2^N , I_3^N свидетельствует о том, что парамагнитный электрон связан слабее с фосфором, чем с азотом, а следовательно, имеет больший радиус волновой функции.

Таким образом, наблюдаемые два центра являются мелкими донорными одноэлектронными центрами, содержащими атом фосфора, локализующимися в гексагональной и кубической позиции решетки.

Осталось выяснить, являются ли наблюдаемые центры фосфора комплексами, включающими в себя вакансию, или эти спектры относятся к изолированным

атомам фосфора. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют в пользу второй возможности. Предположение о том, что наблюдаемые центры являются комплексами, включающими в себя фосфор и вакансию, не находит экспериментального подтверждения.

Действительно, известно, что ЭПР вакансионных дефектов, образующихся при радиационной обработке и закалке, в основном наблюдаются при $T = 77$ К и образуют глубокие уровни в запрещенной зоне. В пользу сделанного заключения говорит и наблюдаемая температурная кинетика изменения интенсивностей спектров ЭПР фосфора и азота в SiC.

Нужно отметить, что для получения НТЛ фосфора исходные образцы 6HSiC выбирались особо чистыми, сильно компенсированными, в которых спектр ЭПР азота при $T = 4.2$ К не наблюдался. Этим и объясняется тот факт, что при $T = 4.2$ К наблюдается лишь спектр ЭПР фосфора, а компенсированные атомы азота находятся в непарамагнитном состоянии. При повышении температуры слабо связанные с фосфором парамагнитные электроны ионизируются и захватываются на более глубокие уровни атомов азота. Интенсивность спектров ЭПР азота увеличивается, а интенсивность спектров ЭПР фосфора уменьшается.

То, что наблюдается лишь один спектр ЭПР от кубической позиции фосфора, может быть связано с тем, что g -факторы спектров ЭПР от двух кубических позиций фосфора совпадают по величине и имеют близкие значения энергий ионизации. Это предположение может объяснить наблюдаемое соотношение интенсивностей компонент спектров ЭПР I_1^p и I_2^p . Интенсивность компонент спектра ЭПР I_1^p , соответствующего более глубокому уровню залегания фосфора, в 1.8 раза меньше, чем интенсивность компонент спектра ЭПР I_2^p , соответствующего более мелкому уровню.

Различие в величинах констант СТС у атомов фосфора и азота, находящихся в кубической позиции решетки, указывает на то, что атомы фосфора замещают атомы кремния, тогда как атомы азота замещают атомы углерода в решетке карбида кремния. Известно [4, 5], что распределение электронной плотности на кремниевой и углеродной подрешетках различно.

Однако остается не ясным, в чем причина наблюдаемой анизотропии константы СТС у атомов фосфора, локализованных в кубической позиции решетки, а также отличном от азота расположении энергетических уровней фосфора в запрещенной зоне.

Полученные в настоящей работе результаты являются первым шагом на пути исследования различных донорных примесей в карбиде кремния и требуют результатов ДЭЯР исследований для своего подтверждения.

Список литературы

- [1] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2532—2533.
- [2] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Шанина Б. Д., Мохов Е. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 50—59.
- [3] Вейнгер А. И., Забродский А. Г., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1659—1663.
- [4] Choyke W. J., Patrick L. // Phys. Rev. 1962. V. 127. N 6. P. 1868—1877.
- [5] Patrick L. // Phys. Rev. 1965. V. 138. N 5A. P. 1477—1481.

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

Поступило в Редакцию
20 октября 1992 г.