

# Электронный парамагнитный резонанс акцепторов глубокого бора в кристаллах 4H-SiC и 3C-SiC

© П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов

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

(Поступила в Редакцию 30 мая 1997 г.)

Обнаружены и исследованы спектры ЭПР глубокого бора в кристаллах 4H-SiC и 3C-SiC. В кристаллах 4H-SiC наблюдались сигналы ЭПР глубокого бора для двух позиций: квазикубической  $k$  и гексагональной  $h$ . В обоих случаях симметрия центров глубокого бора близка к аксиальной вдоль  $c$ -оси кристалла и анизотропия  $g$ -фактора примерно на порядок больше по сравнению с мелким бором. В кристалле 3C-SiC симметрия центров глубокого бора также близка к аксиальной с осью вдоль одного из четырех направлений  $\{111\}$ . В качестве модели глубокого бора с акцепторными свойствами предложена структура  $B_{Si}-V_C$ , где  $B_{Si}$  — бор, замещающий кремний,  $V_C$  — вакансия углерода, при этом в кристалле 4H-SiC направление  $B_{Si}-V_C$  совпадает с гексагональной осью кристалла как для  $k$ , так и для  $h$  позиций. В кубическом кристалле 3C-SiC имеются четыре эквивалентных центра глубокого бора, представляющих собой пары  $B_{Si}-V_C$  с направлением связи вдоль одной из четырех осей  $\{111\}$  кристалла.

Карбид кремния находит все большее применение как материал для приборов микроэлектроники, работающих в экстремальных внешних условиях.

Бор, являющийся одной из основных акцепторных примесей в карбиде кремния, создает в запрещенной зоне два уровня, соответствующие двум типам дефектов, связанных с бором (см. [1] и ссылки там). В кристалле 6H-SiC существуют бор с мелким уровнем (мелкий бор) с энергией активации 0.35–0.39 eV и бор с глубоким уровнем (глубокий бор) с энергией активации 0.55–0.75 eV. Оба центра бора были зарегистрированы с использованием емкостных методов (DLTS) [2–4].

Основным и наиболее информативным методом исследования структуры дефектов на атомном уровне является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Недавно в работах [5–7] были обнаружены и исследованы спектры ЭПР глубокого бора в кристаллах 6H-SiC. Ранее ряд анизотропных сигналов, приписанных глубокому бору, наблюдался методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [8–10]. Спектры ОДМР были зарегистрированы по изменению интенсивности полосы люминесценции, связанной с глубоким бором в кристаллах 6H-SiC и 4H-SiC.

Гексагональный политип 4H-SiC и кубический политип 3C-SiC являются наиболее перспективными модификациями карбида кремния для практических применений. Кроме того эти поли типы имеют сравнительно простую кристаллическую решетку, что представляется весьма важным для выяснения микроскопической структуры центров глубокого бора. В настоящей работе глубокий бор обнаружен и изучен методом ЭПР в кристаллах 4H-SiC и 3C-SiC.

## 1. Методика эксперимента

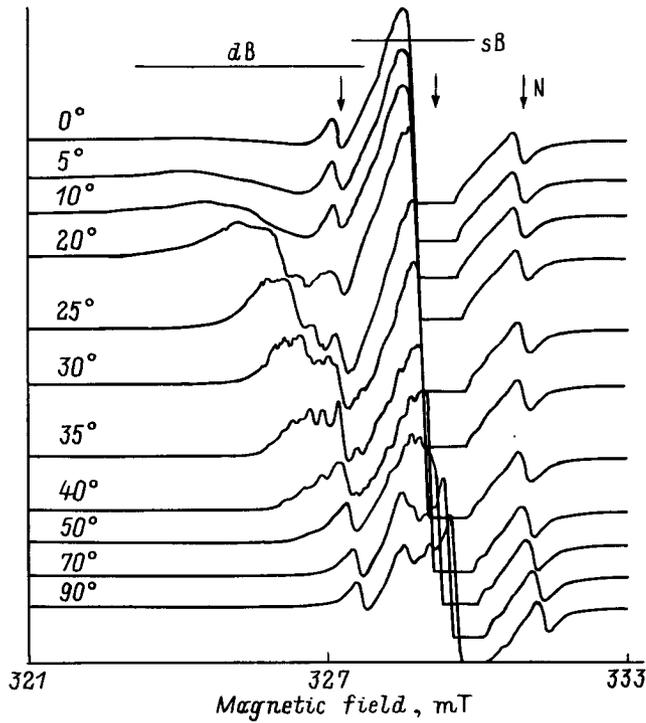
Исследовались образцы SiC, политипов 4H и 3C, выращенные методом Лели и сублимационным сэндвич-методом [11]. В последнем случае рост велся в вакууме

при температуре 1850–2000°C. Скорость роста составляла 0.8–1 mm/h. Управляемое получение политипа обеспечивалось путем изменения стехиометрического состава паровой фазы. При обогащении системы парами кремния росли кристаллы 3C-SiC. Напротив, сдвиг состава паровой фазы в сторону обогащения углеродом, достигаемый путем введения паров олова, приводил к росту кристаллов 4H. Выращиваемые кристаллы были  $n$ -типа проводимости с концентрацией нескомпенсированной донорной примеси  $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Бор является быстро диффундирующей примесью в карбиде кремния [12]. Поэтому, как правило, исследовались образцы, легированные бором путем диффузии. Диффузия проводилась в контейнерах из вакуумно-плотного графита при температуре 1900–2300°C. Время диффузии варьировалось от 0.5 до 5 h. В качестве источника диффундирующей примеси использовались бор, а также изотопы бора  $^{10}\text{B}$  или  $^{11}\text{B}$ . После диффузии с образца удалялся приповерхностный сильно легированный бором слой порядка 0.010 mm с концентрацией  $> 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Отметим, что кристаллы 3C-SiC хорошего качества не трансформировались в гексагональные политипы в процессе высокотемпературного отжига.

## 2. Результаты экспериментов

1) Гексагональный кристалл 4H-SiC. Спектры ЭПР кристалла 4H-SiC, в который была проведена диффузия  $^{11}\text{B}$ , показаны на рис. 1. Спектры зарегистрированы при разных ориентациях магнитного поля относительно гексагональной ( $c$ -оси) кристалла при температуре 4 K. Вращение производилось в плоскости  $\{1120\}$  кристалла. Как было показано ранее для кристалла 6H-SiC [5–7] низкополевая часть спектра принадлежит центрам глубокого бора. Эта часть спектра отмечена на рис. 1 горизонтальной линией, указывающей примерную область магнитных полей, в которой находится сигнал ЭПР глубокого бора при разных ориентациях. Сигналы,



**Рис. 1.** Ориентационная зависимость спектров ЭПР глубокого бора в кристалле 4H-SiC:<sup>11</sup>B, зарегистрированная в X-диапазоне при температуре 4.2 К. Вращение производилось в плоскости {1120} кристалла. Вертикальными метками показаны крайние компоненты сверхтонкой структуры азота.

принадлежащие центрам глубокого бора, обозначены как dB (deep boron — dB). В отличие от политипа 6H-SiC, в 4H-SiC наряду с гексагональной позицией (h) имеется только одна квазикубическая позиция (k) и это обстоятельство проявляется в спектре ЭПР, представленном на рис. 1. Сигналы, принадлежащие центрам глубокого бора в h и k позициях характеризуются примерно одинаковой интенсивностью, тогда как в случае кристалла 6H-SiC сигнал с меньшим g фактором, принадлежащий двум квазикубическим положениям с практически совпадающими g-факторами, примерно в два раза интенсивнее [5–7]. Таким образом, настоящие исследования позволяют однозначно отнести сигнал с максимальным g фактором к гексагональной позиции, а второй — к квазикубической.

Высокополевая часть спектра ЭПР, которая отмечена на рис. 1 символом sB, соответствует мелкому бору (shallow boron — sB), а две почти изотропные линии с расщеплением ~ 3.6 mT принадлежат крайним сверхтонким компонентам доноров азота (от внутренней части кристалла, которая не была полностью скомпенсирована в процессе диффузии бора).

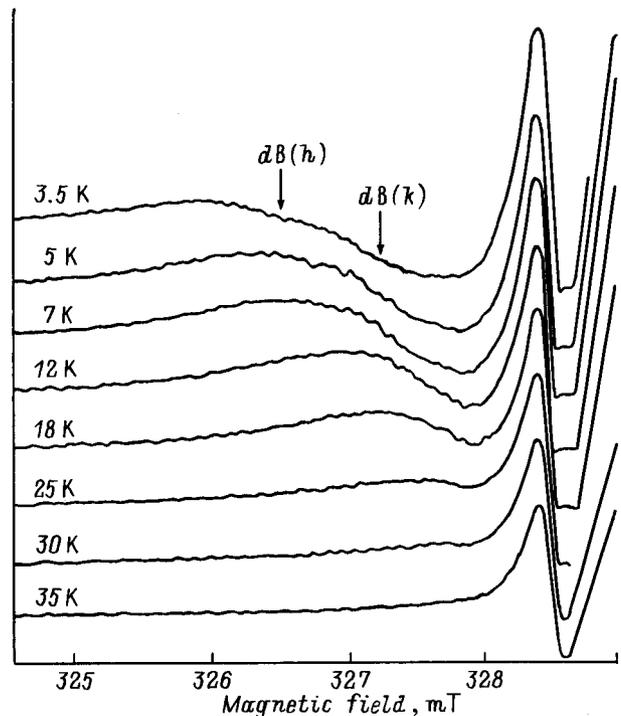
В спектрах ЭПР на рис. 1 для углов 20–40° между направлением магнитного поля **V** и с-осью кристалла видна разрешенная структура, обусловленная сверхтонким взаимодействием (СТВ) неспаренного электрона с ядром <sup>11</sup>B. Природный бор содержит два стабильных изо-

топа: <sup>10</sup>B (природное содержание 19.8%) и <sup>11</sup>B (80.2%), имеющих ядерные спины (I) 3 и 3/2, соответственно. На рис. 1 показан спектр ЭПР, наблюдавшийся в кристалле 4H-SiC с примесью изотопа <sup>11</sup>B. В этом случае спектр должен состоять из одной или нескольких групп линий по четыре эквидистантных линии сверхтонкой структуры в каждой группе. Качественно именно такая ситуация наблюдается на рис. 1 для углов 20–50°. Для углов близких к 0°, разрешение исчезает и наблюдаются только две перекрывающиеся широкие линии. Измерения, сделанные на более высоких частотах для кристаллов 6H-SiC, показали, что существует некоторый разброс в g-факторах, который для ориентаций, близких к **V** || с, приводит к исчезновению разрешения в спектре. Величины расщеплений сверхтонкой структуры при  $\theta = 35^\circ$  равны ~ 2 и ~ 3 mT для сигналов dB(h) и dB(k), соответственно.

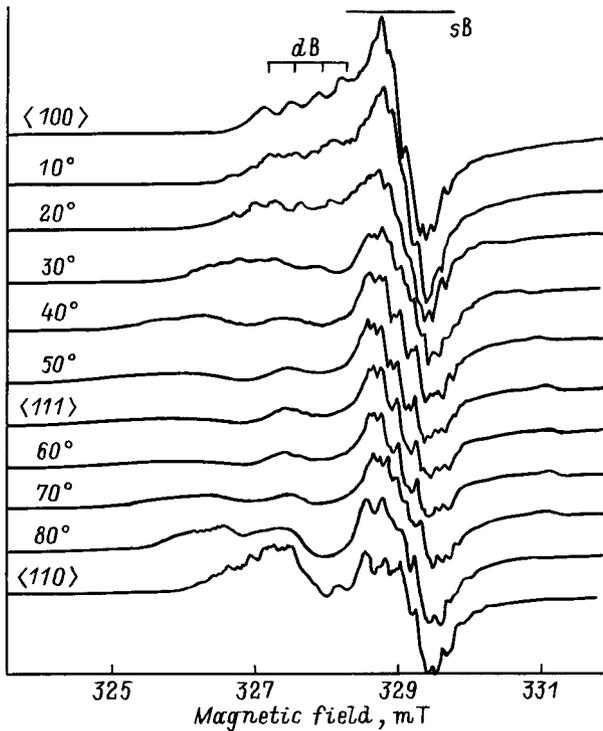
Спектры ЭПР глубокого бора, представленные на рис. 1, могут быть проанализированы с помощью следующего спинового гамильтониана:

$$H = \mu_B \mathbf{BgS} + \mathbf{SAI} - g_I \mu_N \mathbf{BI}, \quad (1)$$

где электронный и ядерный (для <sup>11</sup>B) спины равны  $S = 1/2$  и  $I = 3/2$ , соответственно; **g** и **A** — тензорные величины, характеризующие электронный g-фактор и СТВ с ядром бора;  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g_I$  — ядерный g-фактор <sup>11</sup>B. Спектры приближенно характеризуются аксиальной симметрией с осью, направленной вдоль с-оси кристалла. При температуре 4 К  $g_{||} = 2.029$  и



**Рис. 2.** Температурная зависимость спектра ЭПР глубокого бора в кристалле 4H-SiC:<sup>11</sup>B, зарегистрированная в X-диапазоне в ориентации **V** || с.

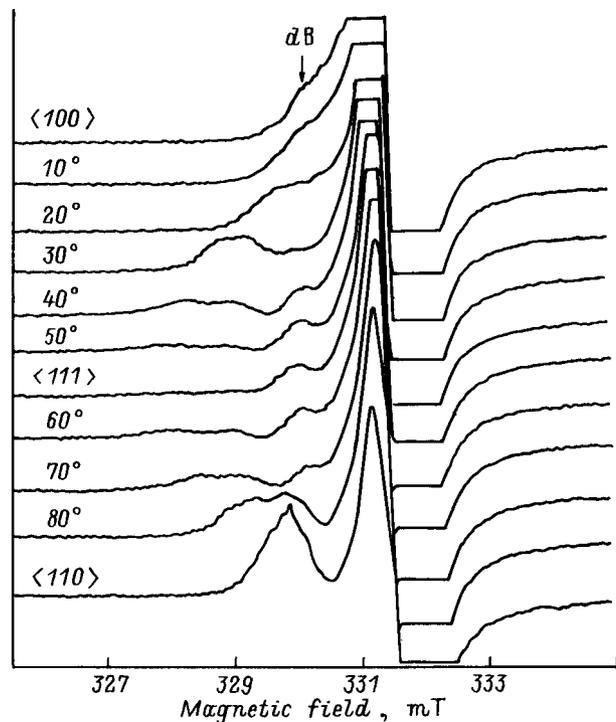


**Рис. 3.** Ориентационная зависимость спектров ЭПР глубокого бора в кристалле  $3C-SiC:^{11}B$ , зарегистрированная в  $X$ -диапазоне при температуре 4.2 К. Вращение производилось вокруг оси  $\langle 110 \rangle$  кристалла.

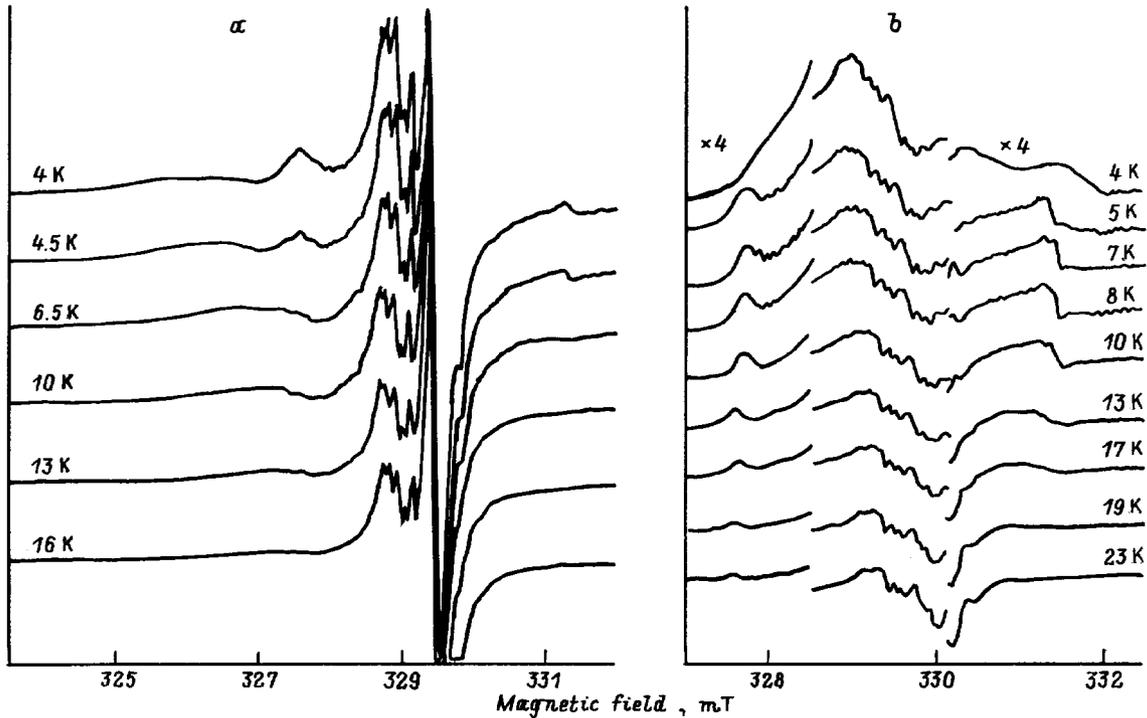
2.024 для  $h$ - и  $k$ -позиций глубокого бора, соответственно,  $g_{\perp} \cong 2.0$ . На рис. 2 приведена температурная зависимость спектра ЭПР глубокого бора в кристалле  $4H-SiC:^{11}B$ , зарегистрированная в  $X$ -диапазоне в ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$ . Как видно из рис. 2, с повышением температуры линии ЭПР глубокого бора сдвигаются в сторону высоких магнитных полей, т.е.  $g$ -фактор  $g_{\parallel}$  с увеличением температуры уменьшается и приближается к 2.0. Подобный эффект ранее наблюдался для центров глубокого бора, глубокого алюминия и глубокого галлия [6,7]. По-видимому, с повышением температуры сначала исчезают спектры глубокого бора, относящиеся к  $h$ -позиции  $dV(h)$ , а затем при температуре выше 30 К исчезают сигналы ЭПР глубокого бора, относящиеся к  $k$ -позиции  $dV(k)$ , и наблюдается только спектр ЭПР мелкого бора.

2) Кубический кристалл  $3C-SiC$ . На рис. 3 представлена ориентационная зависимость спектров ЭПР, наблюдавшаяся в кристалле  $3C-SiC:^{11}B$ . Спектры зарегистрированы в  $X$ -диапазоне при температуре 4 К. Вращение кристалла производилось вокруг оси  $\langle 110 \rangle$  кристалла. Видно, что спектры существенно анизотропны. Наиболее простой спектр наблюдается в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ , что обычно в кубическом кристалле свидетельствует о том, что главной осью симметрии дефекта является направление  $\langle 111 \rangle$ . Низкополевая часть спектра, состоящая из одной группы из четырех линий, указанных метками на рис. 3 для ориентации

$\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ , принадлежит глубокому бору, тогда как более интенсивный высокополевой сигнал обусловлен мелким бором. Расщепление на четыре линии с расстоянием между линиями порядка 0.3 мТ обусловлено сверхтонким взаимодействием, что однозначно следует из приведенных ниже экспериментов с кристаллами  $3C-SiC:^{10}B$ . При замене изотопа  $^{11}B$  на  $^{10}B$  спектр должен существенно измениться, так как для этого изотопа сверхтонкая структура будет представлять собой семь неразрешенных компонент с расстоянием между ними в три раза меньшим по сравнению с изотопом  $^{11}B$ , то есть должна наблюдаться одна неразрешенная широкая линия. Однако общая ширина этой линии будет несколько уже, чем огибающая линия для  $^{11}B$  в случае спектра с неразрешенной сверхтонкой структурой. На рис. 4 приведены спектры ЭПР, которые наблюдались в кристалле  $3C-SiC$  с примесью  $^{10}B$ . Как и ожидалось, в спектрах ЭПР, приписываемых нами глубокому бору, разрешенная структура, наблюдавшаяся для некоторых углов на рис. 3, исчезла, например для ориентации  $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$  центр неразрешенной линии указан стрелкой, а для ориентаций, близких к  $\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$ , перекрывающиеся неразрешенные линии несколько сузились. Таким образом, указанный спектр действительно связан с бором. Сравнительный анализ спектров, приведенных на рис. 3 и 4, позволяет разделить расщепления линий, обусловленные сверхтонким взаимодействием и анизотропией  $g$ -факторов из-за наличия магнитно-неэквивалентных позиций центров глубокого бора. К сожалению в  $X$ -диапазоне не представляется



**Рис. 4.** Ориентационная зависимость спектров ЭПР глубокого бора в кристалле  $3C-SiC:^{10}B$ , зарегистрированная в  $X$ -диапазоне при температуре 4.2 К. Вращение производилось вокруг оси  $\langle 110 \rangle$  кристалла.



**Рис. 5.** Температурные зависимости спектров ЭПР глубокого бора в X-диапазоне, зарегистрированные в кристалле 3C-SiC:<sup>11</sup>B в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$  (a) и в кристалле 6H-SiC:<sup>11</sup>B в ориентации  $\mathbf{B} \perp c$  (b).

возможным найти все параметры спинового гамильтониана для глубокого бора. Оценки показывают, что симметрия центров близка к аксиальной с осью симметрии вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  и  $g$ -фактором вдоль этой оси  $g_{\parallel} \cong 2.025$ . Как и в случае гексагональных политипов SiC,  $g_{\perp} \cong 2.0$ . Имеются определенные трудности с расшифровкой спектров ЭПР X-диапазона в 3C-SiC, так как ширины линий ЭПР глубокого бора сравнимы со сдвигами линий в разных ориентациях. Пока мы не имеем возможности однозначно утверждать связаны ли двойные линии, наблюдавшиеся для ориентаций, близких к  $\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$ , на рис. 3 и 4 с более низкой симметрией центров чем аксиальная (подобное понижение симметрии для глубокого бора наблюдалось нами в 6H-SiC [5–7]) либо присутствием примеси фазы 6H-SiC в кристалле, которая могла частично образоваться в процессе высокотемпературной диффузии бора. На рис. 3 отчетливо видна дополнительная спутная линия со стороны высоких магнитных полей, положение которой зависит от ориентации, при этом максимальное поле для ее положения зарегистрировано в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$ . При этом расстояние линии от положения  $g = 2.0$  составляет примерно 1.5 mT. На рис. 5, a представлена температурная зависимость спектра ЭПР глубокого бора в кристалле 3C-SiC:<sup>11</sup>B, зарегистрированная в X-диапазоне в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$ . Как видно из рисунка, температура исчезновения спектров ЭПР глубокого бора (около 20 K) полностью коррелирует с температурой исчезновения спутной линии, что указывает на принадлежность этой линии глубокому бору. Подобная спутная ли-

ния наблюдалась и в кристаллах 6H-SiC для ориентаций, близких к  $\mathbf{B} \perp c$ , при этом на основании экспериментов в кристаллах 6H-SiC, обогащенных изотопом <sup>13</sup>C [5–7], было однозначно показано, что эта линия не связана с суперсверхтонким взаимодействием с <sup>13</sup>C. На рис. 5, b для сравнения приведена температурная зависимость спектра ЭПР глубокого бора в кристалле 6H-SiC:<sup>11</sup>B, зарегистрированная в X-диапазоне в ориентации  $\mathbf{B} \perp c$ . На этом рисунке можно, по-видимому, выделить и вторую низкополевую компоненту с расщеплением между компонентами порядка 3 mT.

### 3. Обсуждение результатов

В работах [5–7] на основании симметрии глубокого бора, близкой к аксиальной, сильной анизотропии спектров ЭПР глубокого бора по сравнению с мелким бором и результатов исследований спектров ЭПР глубокого бора в кристаллах, обогащенных изотопом <sup>13</sup>C, был сделан вывод о том, что в кристаллах 6H-SiC глубокий бор в акцепторном состоянии представляет собой пару  $\text{B}_{\text{Si}}-\text{V}_{\text{C}}$  с направлением связи вдоль  $c$ -оси кристалла как для гексагональной, так и для двух квазикубических позиций. Результаты исследований в настоящей работе свидетельствуют о том, что в кристалле 4H-SiC глубокий бор в акцепторном состоянии также представляет собой пару  $\text{B}_{\text{Si}}-\text{V}_{\text{C}}$  с направлением связи вдоль  $c$ -оси кристалла как для гексагональной, так и для квазикубической позиции. Подобная модель может быть использована и

для кубического  $3C\text{-SiC}$ , однако при этом в кристалле имеются четыре эквивалентных центра глубокого бора, представляющих собой пары  $B_{Si}-V_C$  с направлением связи вдоль одной из четырех осей  $\langle 111 \rangle$  кристалла.

Следует отметить одно важное обстоятельство. Ранее на основе анализа механизма диффузии бора в SiC был сделан вывод о том, что диффузионно подвижными состояниями бора являются ассоциаты  $(B_C-V_C)$ . Однако с такой конфигурацией трудно связать наблюдавшиеся спектры ЭПР для глубокого бора. Можно предположить, что подвижные ассоциаты, генерируемые в приповерхностном слое образца в значительной степени диссоциируют в процессе диффузионного отжига с освобождением  $V_C$ , захватываемой затем  $B_{Si}$  с образованием более прочного ассоциата  $B_{Si}-V_C$ .

Причиной уширения линий в ориентации  $\mathbf{B} \parallel c$  ( $\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$  в  $3C\text{-SiC}$ ) и как следствие резкого уменьшения интенсивности спектра ЭПР в этой ориентации, может служить разброс  $g$ -факторов  $g_{\parallel}$ , вызванный напряжениями в кристалле. Возможно, наблюдавшиеся нами спутанные линии обусловлены суперсверхтонким взаимодействием с  $^{29}\text{Si}$ . Для окончательного выяснения электронной структуры центров глубокого бора необходимо проведение исследований методами двойного электронно-ядерного резонанса на высоких ЭПР частотах, а также эксперименты с кристаллами SiC, обогащенными изотопом  $^{29}\text{Si}$ .

Работа была частично поддержана Фондом Фольксвагена (VW Foundation) по гранту N I/70958 и Российским фондом фундаментальных исследований по гранту № 96-02-16927.

## Список литературы

- [1] G. Pensl, R. Helbig. Festkoerperprobleme: Advances in Solid State Physics / Ed. U. Roessler. Vieweg, Braunschweig (1990).
- [2] М.М. Аникин, А.А. Лебедев, А.Л. Сыркин, А.В. Суворов. ФТП **19**, 69 (1985).
- [3] W. Suttrop, G. Pensl, P. Laning. Appl. Phys. **A51**, 231 (1990).
- [4] В.С. Балландович, Е.Н. Мохов. ФТП **29**, 370 (1995).
- [5] P.G. Baranov, E.N. Mokhov. Semicond. Sci. Technol. **11**, 489 (1996); П.Г. Баранов, Е.Н. Мохов. ФТТ **38**, 5, 1446 (1996).
- [6] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. Solid State Commun. **100**, 371 (1996).
- [7] P.G. Baranov. Defect and Diffusion Forum **148-149**, 129 (1997).
- [8] Н.Г. Романов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг. Письма в ЖТФ **11**, 483 (1985).
- [9] P.G. Baranov, N.G. Romanov, V.A. Vetrov, V.G. Oding. Proc. 20th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors / Ed. E.M. Anastassakis and J.D. Joannopoulos. World Scientific. Singapore (1990). V. 30. P. 1855.
- [10] P.G. Baranov, N.G. Romanov. Appl. Mag. Res. **2**, 361 (1991); P.G. Baranov, N.G. Romanov. Mat. Sci. Forum **83-87**, 1207 (1992).

- [11] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roenkov. Krist. Techn. **14**, 729 (1979).
- [12] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov. Diffusion and Solubility of Impurities in Silicon Carbide: Silicon Carbide-1973. South Carolina Univ. Press. (1974). P. 508-519.