

УДК 621.315.592

# Парамагнитные дефекты в $\gamma$ -облученных кристаллах карбида кремния

© И.В. Ильин<sup>†</sup>, Е.Н. Мохов, П.Г. БарановФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 марта 2001 г. Принята к печати 2 апреля 2001 г.)

Представлены результаты первых наблюдений парамагнитных дефектов в кристаллах SiC, подвергнутых  $\gamma$ -облучению. В кристаллах 4H-SiC:Al и 6H-SiC:Al *p*-типа методом электронного парамагнитного резонанса обнаружено три типа дефектов, обозначенные как  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Все центры имеют близкие параметры спинового гамильтониана с  $S = 1/2$  и характеризуются значительной анизотропией *g*-факторов. Центры  $\gamma_1$  почти аксиальны относительно локальной оси *z*, ориентированной примерно вдоль одного из направлений связи Si–C, не совпадающей с осью *c*. Центры  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  имеют более низкую симметрию, хотя направление вдоль указанных связей достаточно сильно выражено. Величина максимального *g*-фактора  $g_z$  уменьшается в ряду от  $\gamma_1$  до  $\gamma_3$ . Сигнал  $\gamma_1$  может наблюдаться при температурах 3.5–15 К; сигналы  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  — при температурах 10–35 и 18–50 К соответственно. Для некоторых ориентаций кристалла обнаружено сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона центра  $\gamma_1$  с ядрами изотопа <sup>29</sup>Si. Центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  разрушаются при температуре 160°C, и сделан вывод, что сигналы ЭПР этих центров принадлежат дефектам, в подрешетке C. Предполагается, что центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  имеют общую природу и принадлежат низкотемпературной ( $\gamma_1$ ) и высокотемпературным ( $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ ) модификациям одного и того же центра. Обсуждаются модели дефекта в виде вакансии углерода или комплекса, включающего примесный атом Al и атом C, занимающий кремниевую или межузельную позицию.

## 1. Введение

В последние годы значительно возрос интерес к карбиду кремния (SiC), что связано с необходимостью создания электронных и оптоэлектронных приборов, работающих при высоких температурах, высоких мощностях и повышенных уровнях радиации. Большая энергия связи Si–C делает SiC устойчивым к высоким температурам, агрессивным средам и воздействию ионизирующего облучения. Так как скорость диффузии большинства примесей в SiC мала, основным способом легирования этих материалов является ионная имплантация. В процессе ионной имплантации в решетке SiC образуются дефекты, причем в SiC в отличие от кремния дефекты стабильны при комнатной температуре, а некоторые вторичные дефекты сохраняются до температур более 2000°C. Все это стимулировало проведение многочисленных работ, посвященных исследованию радиационных дефектов в SiC.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является наиболее информативным методом исследования структуры радиационных дефектов в полупроводниках, что было наиболее ярко продемонстрировано расшифровкой структуры основных радиационных дефектов в кремнии в классических работах, выполненных на протяжении последних 40 лет [1]. История исследований методом ЭПР радиационных дефектов в SiC значительно скромнее, тем не менее структура ряда собственных дефектов, таких как вакансии кремния или различные типы дивакансий, установлена довольно надежно [2–11]. Важно подчеркнуть, что все эти исследования выполнены в SiC, облученном быстрыми электронами, нейтронами

или протонами. Такое облучение моделирует процесс ионной имплантации при изготовлении электронных приборов. Проблема состоит в том, что в процессе ионной имплантации дефекты образуются в очень тонком слое у поверхности кристалла (менее 1 мкм) и чувствительности традиционного метода ЭПР, как правило, не достаточно для регистрации этих дефектов. Насколько нам известно, нет работ, где бы парамагнитные радиационные дефекты были обнаружены в кристаллах SiC, подвергнутых  $\gamma$ -излучению. В то же время  $\gamma$ -излучение, будучи наиболее проникающим, является основным источником радиации, воздействующей на различные электронные приборы в реальных условиях их применений. Известно также, что такое излучение легко создает многочисленные радиационные дефекты в кремнии, что является большой проблемой при разработке радиационно стойких электронных приборов. Следует подчеркнуть, что  $\gamma$ -излучение в отличие от других видов облучения создает дефекты в кристалле равномерно по объему, что значительно повышает надежность их исследования, так как исключается неравномерность распределения дефектов по объему кристалла.

В настоящей работе впервые наблюдались спектры ЭПР радиационных дефектов в  $\gamma$ -облученных кристаллах SiC. Дефекты были обнаружены в кристаллах 4H- и 6H-SiC *p*-типа, активированных алюминием.

## 2. Методика эксперимента

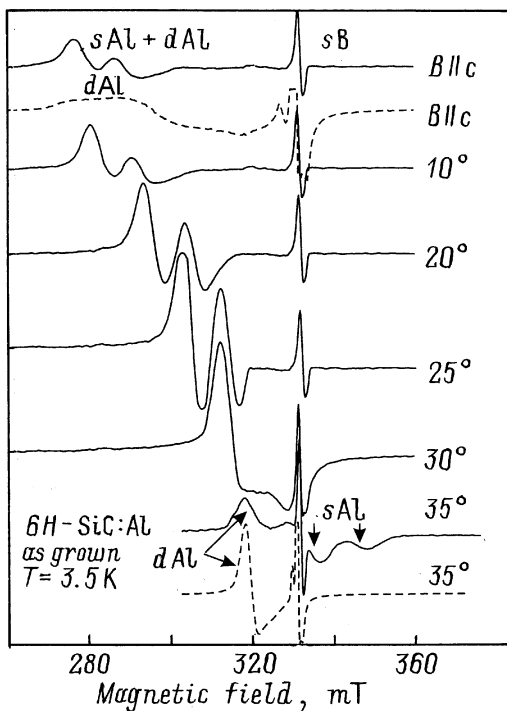
Были исследованы кристаллы 4H-SiC и 6H-SiC *p*-типа, активированные алюминием. Использовались кристаллы, выращенные сублимационным сэндвич-методом при температуре 2150°C [12] со скоростью роста 0.8 мм/ч. Были

<sup>†</sup> E-mail: Ivan.Ilyin@pop.ioffe.rssi.ru

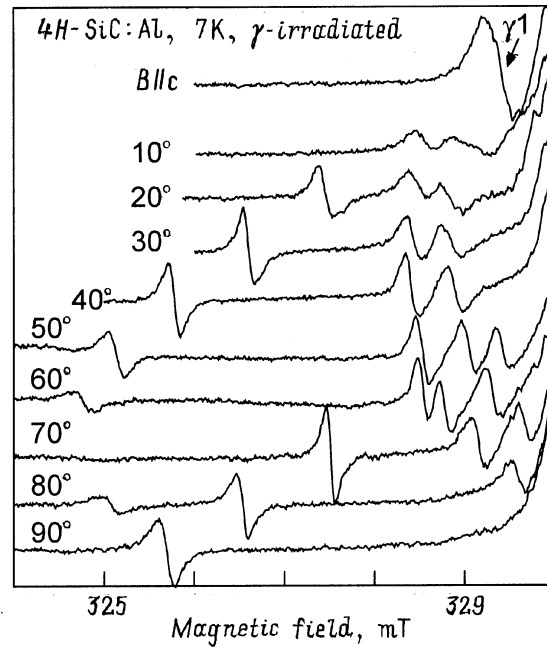
исследованы также коммерческие кристаллы  $6H$ -SiC от корпорации Cree. Во всех кристаллах концентрация алюминия составляла примерно  $10^{17}$  см $^{-3}$ . Все кристаллы были подвергнуты двухнедельному облучению  $\gamma$ -лучами. Источником  $\gamma$ -лучей служил изотоп  $^{60}\text{Co}$ , энергия 1.12 МэВ, поток  $10^{13}$   $\gamma$  / см $^2$ . Кристаллы  $4H$ -SiC и  $6H$ -SiC в виде пластинок с плоскостью, перпендикулярной гексагональной оси  $c$ , были ориентированы для вращения в плоскостях  $\{11\bar{2}0\}$  и  $\{1100\}$ . Эксперименты проводились на серийном спектрометре ЭПР Jeol на частоте 9.2 ГГц с использованием проточного гелиевого криостата, изготовленного в лаборатории и позволяющего изменять температуру в области 4–300 К. Все спектры ЭПР, представленные на рисунках, зарегистрированы без накопления в результате одного сканирования.

### 3. Экспериментальные результаты

До  $\gamma$ -облучения в исследуемых кристаллах  $4H$ -SiC и  $6H$ -SiC, активированных алюминием, наблюдались сигналы ЭПР от мелких и глубоких уровней акцепторов алюминия и мелких — акцепторов бора [13–17].

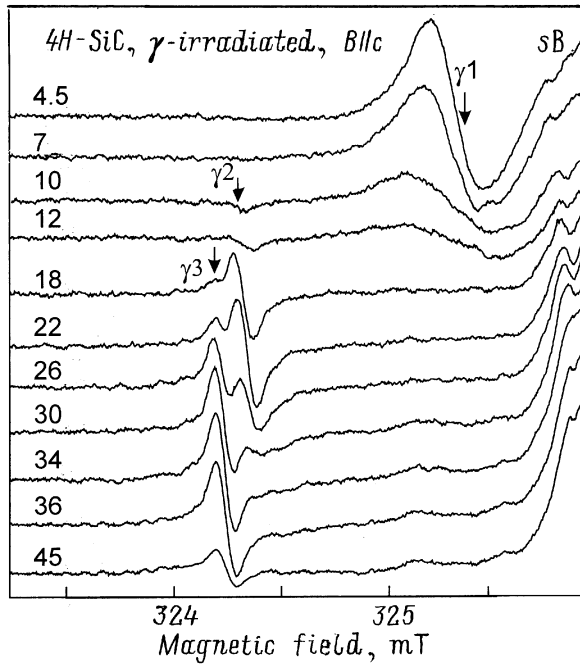


**Рис. 1.** Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в кристалле  $6H$ -SiC:Al до  $\gamma$ -облучения, при 4 К, для нескольких ориентаций кристалла относительно магнитного поля  $B$  в плоскости  $\{11\bar{2}0\}$  (указаны на рисунке). Обозначения  $sAl$  (shallow Al),  $dAl$  (deep Al) и  $sB$  (shallow B) введены для мелкого уровня Al, глубокого уровня Al и мелкого уровня B соответственно. Пунктиром показаны спектры ЭПР в кристалле  $4H$ -SiC:Al, с повышенной концентрацией Al, в котором сигналы ЭПР от мелкого уровня Al практически не наблюдались. Вертикальными стрелками показана дополнительная сверхтонкая структура.



**Рис. 2.** Спектры ЭПР, наблюдавшиеся в  $\gamma$ -облученном кристалле  $4H$ -SiC при температуре 7 К, зарегистрированные при разных ориентациях кристалла в магнитном поле  $B$ , указанных на рисунке. Вращение магнитного поля осуществлялось в плоскости  $\{11\bar{2}0\}$ .

Мелкий уровень Al создается атомом Al в позиции кремния, находящемся в регулярном окружении [13,14], а глубокий уровень Al связан, по нашему мнению, с комплексом Al в узле кремния с вакансией углерода в ближайшем узле вдоль оси  $c$  кристалла [14,16,17]. Бор является неконтролируемой примесью и обычно проявляется в спектрах ЭПР в кристаллах SiC  $p$ -типа в виде мелкого уровня B, но при больших концентрациях Al порядка  $10^{19}$  см $^{-3}$  наблюдаются и сигналы ЭПР от глубокого уровня B [16]. На рис. 1 приведены спектры ЭПР, наблюдавшиеся в кристалле  $6H$ -SiC:Al (Cree) до  $\gamma$ -облучения и зарегистрированные для нескольких ориентаций кристалла относительно магнитного поля. В спектрах видны сигналы от мелкого уровня Al, обозначенного как  $sAl$  (shallow Al), глубокого уровня Al, обозначенного как  $dAl$  (deep Al), и мелкого уровня бора, обозначенного как  $sB$  (shallow B). Для ориентаций магнитного поля, близких к оси  $c$  ( $\theta = 0^\circ$ ), при низкой температуре ( $\approx 4$  К) оба сигнала перекрываются, тогда как в ориентации  $\theta = 35^\circ$  из-за разных значений  $g$ -факторов эти сигналы наблюдаются в разных магнитных полях. В ориентации  $\theta = 35^\circ$  в сигнале  $dAl$  может наблюдаться слабо разрешенная сверхтонкая (СТ) структура, возникающая из-за взаимодействия неспаренного электрона с ядром изотопа  $^{27}\text{Al}$  [14]. В исследованных кристаллах сигналы ЭПР от мелкого уровня Al сравнимы или интенсивнее сигналов от глубокого уровня Al, поэтому на рис. 1 (в ориентациях  $\theta = 0^\circ$  и  $\theta = 35^\circ$  — пунктирной линией) также



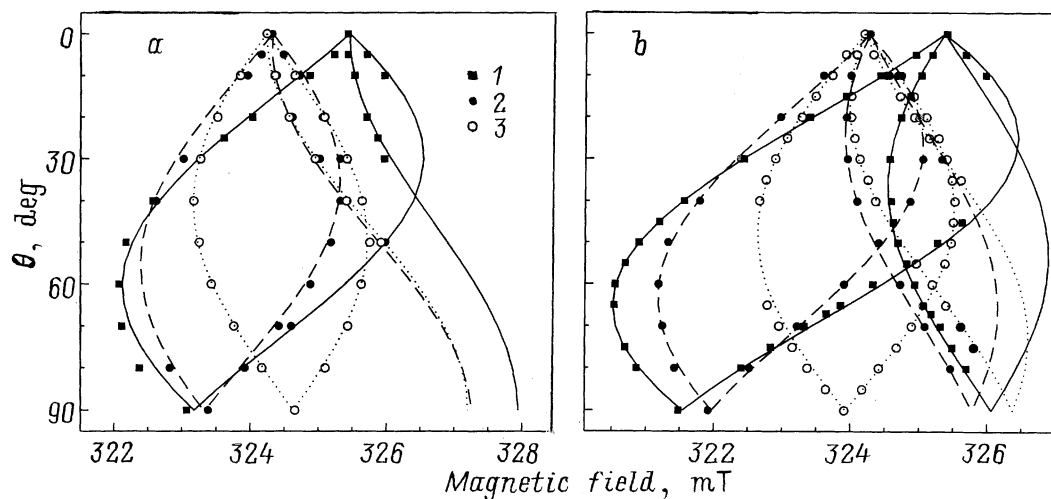
**Рис. 3.** Спектры ЭПР, зарегистрированные при разных температурах (указанных цифрами около спектров в К) в  $\gamma$ -облученном образце  $4H$ -SiC, в ориентации  $B \parallel c$ .

показан спектр ЭПР, зарегистрированный в кристалле  $4H$ -SiC, сильно легированном Al (концентрация  $Al \approx 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) [16]. В этом образце сигналы ЭПР от глубокого уровня Al более чем на 2 порядка интенсивнее сигналов от мелкого уровня Al и поэтому в ориентации  $\theta = 0^\circ$  виден только сигнал от глубокого уровня Al. В подобных кристаллах принадлежность сигналов ЭПР алюминию была однозначно установлена методом двойно-

го электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [17], данные которого коррелируют с величиной СТ взаимодействия, наблюдавшегося в спектрах ЭПР.

На рис. 2 показаны спектры ЭПР, наблюдавшиеся в  $\gamma$ -облученном кристалле  $4H$ -SiC при температуре 7 К, зарегистрированные при разных ориентациях кристалла в магнитном поле. Вращение магнитного поля осуществлялось в плоскости кристалла  $\{11\bar{2}0\}$ . Помимо сигналов от мелкого уровня бора (справа), на рис. 2 в ориентации  $B \parallel c$  видна линия ЭПР, которая при вращении образца в плоскости  $\{11\bar{2}0\}$  расщепляется на четыре линии. Такое расщепление говорит о том, что парамагнитный дефект имеет несколько эквивалентных ориентаций в решетке SiC. Направление локальных осей симметрии центра может быть определено по экстремумам угловой зависимости сигналов ЭПР. На рис. 2 один из таких экстремумов наблюдается при угле магнитного поля относительно оси  $c$  кристалла, близком к  $\theta = 70^\circ$ . В SiC угол  $\theta = 70^\circ$  соответствует углу между  $c$ -осью и направлением связей Si-C. Таким образом, этот центр имеет выделенную локальную ось, направленную примерно вдоль связей Si-C, не совпадающих с осью  $c$  кристалла. Обращает на себя внимание резкое уменьшение интенсивности сигнала ЭПР в минимальных магнитных полях при углах, близких к  $\theta = 70^\circ$ . В гексагональных кристаллах существует всего 6 таких магнитно-неэквивалентных направлений, в плоскости  $\{11\bar{2}0\}$  их остается 4, а в ориентации  $B \parallel c$  все эти направления эквивалентны, и, следовательно, в спектре видна только одна линия ЭПР. Подобные сигналы наблюдались нами и в кристаллах  $6H$ -SiC.

В кристаллах обоих политипов  $4H$ - и  $6H$ -SiC, подвергнутых  $\gamma$ -облучению, обнаружено по три сигнала ЭПР. На рис. 3 показана температурная зависимость



**Рис. 4.** Угловые зависимости сигналов ЭПР центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  в кристаллах  $6H$ -SiC (a) и  $4H$ -SiC (b). Вращение кристаллов производилось в разных плоскостях:  $4H$ -SiC — в плоскости  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $6H$ -SiC — в плоскости  $\{1100\}$ . Экспериментальные угловые зависимости для сигналов: 1 —  $\gamma_1$  (температура регистрации 7 К), 2 —  $\gamma_2$  (23 К) и 3 —  $\gamma_3$  (34 К). Сплошные, штриховые и пунктирные линии — расчет с использованием данных из таблицы.

Параметры сигналов ЭПР центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  в  $\gamma$ -облученных кристаллах  $4H$ -SiC и  $6H$ -SiC.

	$\gamma_1$				$\gamma_2$				$\gamma_3$			
	4H		6H		4H		6H		4H		6H	
$g_x$	2.006	2.006	2.015	2.015	2.014	2.013						
$g_y$	2.000	2.000	2.002	2.002	2.002	2.002						
$g_z$	2.044	2.041	2.040	2.042	2.036	2.031						
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
1	0	115	0	116	0	115	-4	115	30	124	0	130
2	119	115	118	116	121	115	124	115	115	124	121	130
3	241	115	242	116	239	115	236	115	245	124	239	130
4	0	245	0	244	0	245	4	245	30	236	0	230
5	119	245	118	244	121	245	124	245	115	236	121	230
6	241	245	242	244	239	245	236	245	245	236	239	230

Примечание. Углы Эйлера  $\alpha$ ,  $\beta$  приведены для каждого из 6 магнитно-неэквивалентных центров, углы  $\gamma$  равны нулю.

сигналов ЭПР, наблюдавшихся в кристалле  $4H$ -SiC в ориентации  $B \parallel c$ . Видно, что сигнал, обозначенный как  $\gamma_1$ , наблюдается при температурах 4.5–15 К, второй ( $\gamma_2$ ) — при температурах 10–35 К и третий ( $\gamma_3$ ) — при температурах 18–50 К. Таким образом, сигналы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  наблюдаются одновременно в сравнительно узком температурном диапазоне 10–15 К, а сигналы  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  — в диапазоне 18–35 К. При этом следует отметить, что ширина линий центров  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  перед их исчезновением существенно увеличивается (рис. 3), тогда как положение линий ЭПР практически не изменяется.

На рис. 4 показаны угловые зависимости сигналов ЭПР центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  в кристаллах  $6H$ -SiC (а) и  $4H$ -SiC (б). Следует отметить, что вращение кристаллов производилось в разных плоскостях:  $4H$ -SiC — в плоскости  $\{11\bar{2}0\}$ , а  $6H$ -SiC в плоскости  $\{1100\}$ . Символы 1, 2, 3 показывают экспериментальные угловые зависимости для сигналов  $\gamma_1$  (температура регистрации 7 К),  $\gamma_2$  (23 К) и  $\gamma_3$  (34 К). Эти зависимости могут быть описаны спиновым гамильтонианом со спином  $S = 1/2$

$$H = \mu_B(g_x H_x S_x + g_y H_y S_y + g_z H_z S_z),$$

где  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g_x, g_y, g_z$  —  $g$ -факторы, соответствующие направлениям локальных осей симметрии центра  $x, y, z$ .

Теоретически рассчитанные угловые зависимости для сигналов  $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$  показаны на рис. 4 сплошными, штриховыми и пунктирными линиями соответственно. Расчет произведен с помощью программы R-Spectr [18] с использованием  $g$ -факторов, приведенных в таблице; там же приведены величины углов Эйлера для 6 магнитно-эквивалентных ориентаций каждого центра.

При определении углов Эйлера лабораторная система координат ориентирована таким образом, что ее ось  $Z$  (мы будем обозначать оси лабораторной системы координат заглавными буквами) параллельна оси  $c$  кристалла, ось  $X$  перпендикулярна оси  $Z$  и лежит в плоскости

( $11\bar{2}0$ ), ось  $Y$  перпендикулярна плоскости ( $11\bar{2}0$ ). Использовано следующее определение углов Эйлера [18]: первый угол  $\alpha$  представляет собой вращение вокруг оси  $Z$ , второй угол  $\beta$  — вращение вокруг новой оси  $Y$  и третий угол  $\gamma$  — вращение вокруг новой оси  $Z$ . Таким образом, направление оси  $Z$  лабораторной системы координат может быть представлено тремя углами Эйлера (0,0,0). Шесть магнитно-неэквивалентных направлений вдоль связей Si–C, не совпадающих с осью  $c$  кристалла, в идеальной решетке  $6H$ -SiC задаются комбинациями следующих углов Эйлера ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) в градусах: (0,110, 0), (120, 110, 0), (240, 110, 0), (0, 250, 0), (120, 250, 0) и (240, 250, 0).

Из величин углов Эйлера, приведенных в таблице, видно, что ориентации центров  $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$  различны и не совпадают точно с направлениями связей Si–C. Однако очевидно, что все отклонения от идеальных осей, а также различия между центрами  $\gamma_1, \gamma_2$  и  $\gamma_3$  сравнительно малы, и качественно можно говорить, что все эти центры имеют одинаковую природу. Центры  $\gamma_1$  имеют симметрию, близкую к аксиальной относительно локальной оси  $z$ , ориентированной примерно вдоль одного из направлений связи Si–C, не совпадающей с осью  $c$ . Центры  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  имеют более низкую симметрию, хотя направление вдоль указанных связей также достаточно сильно выражено, при этом величина максимального  $g$ -фактора  $g_z$  уменьшается в ряду при переходе от  $\gamma_1$  до  $\gamma_3$ .

В спектрах ЭПР сигнала  $\gamma_1$  в кристалле  $4H$ -SiC (где сигналы наиболее интенсивны) для некоторых ориентаций наблюдалась дополнительная структура. Она видна

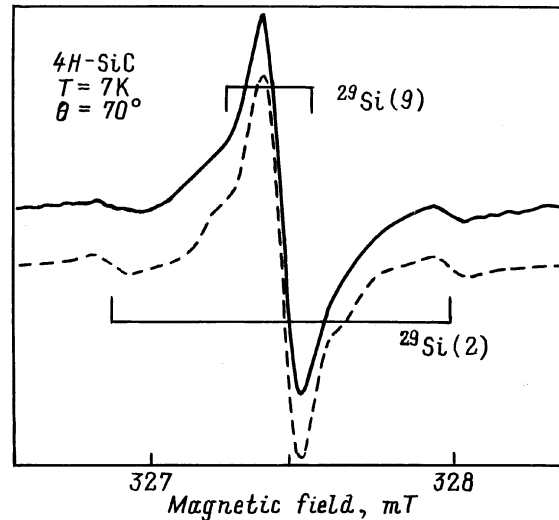


Рис. 5. Линия ЭПР 327.5 мТл (см. рис. 2), зарегистрированная в  $\gamma$ -облученном кристалле  $4H$ -SiC при температуре 7 К для  $\theta = 70^\circ$ , представленная в увеличенном масштабе. Пунктиром показан симулированный спектр ЭПР, рассчитанный для взаимодействия неспаренного электрона с 2 эквивалентными атомами Si (величина сверхтонкого взаимодействия 1.23 мТл) и 9 эквивалентными атомами Si (0.32 мТл).

на рис. 2 для линии 327.5 мТл при  $\theta = 70^\circ$  и показана в увеличенном масштабе на рис. 5. Видна хорошо разрешенная внешняя пара компонент с расщеплением  $\sim 1.2$  мТл и более интенсивная слабо разрешенная пара сателлитов с меньшим расщеплением  $\sim 0.3$  мТл. Наиболее вероятно, что дополнительная структура обусловлена СТ взаимодействием с ядрами кремния  $^{29}\text{Si}$  (в природном кремнии имеется 4.7% изотопа  $^{29}\text{Si}$  с ядерным спином  $I = 1/2$ , концентрация же изотопа  $^{13}\text{C}$ , имеющего такой же ядерный спин  $I = 1/2$ , в природном углероде значительно меньше и составляет только 1.1%). Из соотношения интенсивностей центральной линии и дополнительных компонент можно получить информацию о природе СТ структуры. Внешняя пара СТ компонент с большим расщеплением появляется, по-видимому, из-за взаимодействия с одним или двумя эквивалентными атомами кремния. Можно предположить, что сателлиты с меньшим расщеплением возникают из-за взаимодействия неспаренного электрона дефекта с большим числом эквивалентных атомов кремния, находящихся в более удаленной координационной сфере. Мы провели симуляцию спектра ЭПР, полагая, что СТ структура с большим расщеплением обусловлена взаимодействием с одним и двумя эквивалентными атомами кремния, а СТ структура с меньшим расщеплением — последовательно с 6–12 эквивалентными атомами кремния. На рис. 5 пунктирной линией представлен результат симуляции сигнала ЭПР для взаимодействия с двумя эквивалентными атомами кремния с константой СТ структуры, равной 1.23 мТл, и девятью эквивалентными атомами кремния со СТ расщеплением, равным 0.32 мТл. Видно, что результат симуляции удовлетворительно объясняет наблюдаемый сигнал ЭПР, однако следует отметить, что соответствие между симуляцией и экспериментом можно улучшить, если рассматривать взаимодействия с несколькими удаленными неэквивалентными сферами кремния и углерода. Мы не приводим результаты таких расчетов, поскольку экспериментальных данных явно недостаточно для выбора правильной комбинации атомов кремния и углерода. Можно лишь предположить, что сравнительно большое взаимодействие с двумя эквивалентными атомами кремния (1.23 мТл) поддерживает точку зрения о том, что дефект находится в подрешетке углерода. Эти 2 атома кремния могут находиться на связях C–Si, расположенных вне плоскости  $\{11\bar{2}0\}$ , в которой осуществляется вращение магнитного поля и в которой лежит локальная ось  $z$  рассматриваемого центра. Таким образом, взаимодействие с атомом кремния, расположенным вдоль локальной оси  $z$ , может быть существенно больше, однако нам не удалось обнаружить эту структуру из-за низкой интенсивности сигнала ЭПР в ориентации  $B \parallel z$ .

Нами были проведены исследования изохронного отжига центров  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  в кристаллах 4H- и 6H-SiC. Кристалл быстро нагревался до определенной температуры выше комнатной, затем выдерживался при этой температуре в течение 10 мин. После этого кристалл

быстро охлаждался до низкой температуры, при которой наблюдалась максимальная интенсивность исследуемого сигнала ЭПР ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  или  $\gamma_3$ ) и измерялся спектр ЭПР. Затем процесс повторялся для более высокой температуры отжига. Было обнаружено, что центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  имеют одинаковое поведение при отжиге: интенсивность сигнала ЭПР резко уменьшается с ростом температуры и сигнал необратимо исчезает после отжига при температуре  $\sim 160^\circ\text{C}$ . Эта температура соответствует отжигу радиационных дефектов в SiC, образующихся в углеродной подрешетке, типа одиночных вакансий углерода [2].

#### 4. Обсуждение результатов

Полиформы 4H-SiC и 6H-SiC имеют общую гексагональную симметрию с осью симметрии  $c$ . Каждый атом Si окружен четырьмя атомами C и наоборот. При рассмотрении вторых координационных сфер узлов в 4H-SiC можно выделить 2 неэквивалентные позиции в решетке: квази-кубическую ( $k$ ) и гексагональную ( $h$ ). Для  $k$ -позиции двенадцать атомов во второй координационной сфере расположены как в кубической структуре цинковой обманки (zink blend). Для  $h$ -позиций они расположены как в гексагональной вюрцитной (wurzite) структуре. Эти положения равномерно распределены между углеродной и кремниевой подрешетками. В 6H-SiC таких неэквивалентных позиций три — две квазикубические ( $k_1$  и  $k_2$ ) и гексагональная ( $h$ ). В спектрах ЭПР  $\gamma$ -облученных кристаллов как 4H-SiC, так и 6H-SiC были обнаружены по одному типу центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Как видно из таблицы, параметры спектров ЭПР этих центров практически совпадают в кристаллах 4H- и 6H-SiC. Наиболее важное различие этих центров заключается в том, что низкотемпературные центры  $\gamma_1$  характеризуются практически аксиальной симметрией относительно локальной оси  $z$ , ориентированной примерно вдоль одного из направлений связи Si–C, не совпадающей с осью  $c$ , тогда как высокотемпературные центры  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  имеют более низкую симметрию, хотя направление вдоль указанных связей также достаточно сильно выражено. Очевидны большие отклонения величины  $g_z$  от величины  $g$ -фактора свободного электрона для обоих центров, при этом величина максимального  $g$ -фактора  $g_z$  уменьшается при переходе в ряду от  $\gamma_1$  до  $\gamma_3$ .

В предположении, что параметры сигналов ЭПР должны отличаться для дефектов, образующихся в разных позициях решетки SiC, мы должны выбрать одно из двух возможных объяснений.

Первое естественное объяснение заключается в том, что центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  соответствуют разным положениям дефекта в кристалле: имеются в виду позиции  $k$  и  $h$  в 4H-SiC и позиции  $k_1$ ,  $k_2$  и  $h$  в 6H-SiC. Поскольку в кристалле 4H-SiC, в котором имеются только 2 различные позиции в кристаллической решетке, наблюдаются спектры ЭПР трех типов, следует исключить предположение,

что центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  соответствуют разным позициям в решетке.

Таким образом, можно предположить, что наблюдаются сигналы ЭПР только для одной позиции решетки, а центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  соответствуют низкотемпературному и высокотемпературным состояниям одного и того же центра (например, с разными искажениями симметрии центра, вызванными эффектом Яна–Теллера). Повышение температуры приводит к некоторой перестройке структуры центра, при которой ориентации главных осей центра изменяются на несколько градусов и симметрия понижается, хотя общая анизотропия в виде разности максимального и минимального значений  $g$ -фактора уменьшается. Естественно предположить, что образование дефектов под действием  $\gamma$ -облучения равновероятно для разных позиций в кристалле, поэтому наличие спектра ЭПР только одного центра может быть обусловлено относительным положением уровня этого дефекта (для парамагнитного состояния) относительно уровня Ферми. Следует подчеркнуть, что  $\gamma$ -облучение не привело к заметным изменениям в спектрах ЭПР уровней акцепторов А1 и В (что существенно отличает  $\gamma$ -облучение от разрушительных облучений других типов, при которых, как правило, уровень Ферми замыкается на радиационные дефекты), т.е., весьма вероятно, что положение уровня Ферми практически не изменилось после  $\gamma$ -облучения. Таким образом, уровень обнаруженного дефекта близок к уровню Ферми кристаллов 4H- и 6H-SiC  $p$ -типа, активированных алюминием.

На данной стадии исследований возможны только предварительные соображения о структуре центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Хорошо известно, что  $\gamma$ -облучение приводит к появлению вторичных быстрых электронов в кристалле и эти электроны создают дефекты в кристаллической решетке облученных образцов. В соответствии с энергией использованных в настоящей работе  $\gamma$ -лучей (1.12 МэВ), средняя энергия вторичных электронов невелика и составляет примерно 500 кэВ, т.е. порядка пороговой энергии образования дефектов в SiC.

В отличие от Si, где процесс образования дефектов при облучении хорошо изучен [1], в SiC этот процесс значительно сложнее из-за наличия двух подрешеток — Si и C. Соответственно значительно больше и количество возможных собственных дефектов. Первичными дефектами, образующимися под действием облучения, являются френкелевские пары в подрешетках Si и C, т.е. ⟨вакансия кремния ( $V_{Si}$ )⟩–⟨межузельный атом кремния ( $Si_i$ )⟩ и ⟨вакансия углерода ( $V_C$ )⟩–⟨межузельный атом углерода ( $C_i$ )⟩. Естественно считать, что порог образования френкелевских пар в подрешетке Si выше по сравнению с подрешеткой C из-за различия в массах этих атомов. Энергия образования близких френкелевских пар в подрешетке C находится в пределах 100–150 кэВ для подрешетки C и 220–300 кэВ для подрешетки Si [10]. При более высоких энергиях облучения должны создаваться пространственно разделенные вакансии и междузельные атомы. В отличие от Si, где первичные

дефекты нестабильны при комнатной температуре [1] и стабильными являются только комплексы, образующиеся при захвате первичных дефектов примесями или другими дефектами, в SiC вакансии Si и C, по-видимому, стабильны при комнатной температуре и образование комплексов из вакансий проходит при более высоких температурах. Тем не менее нам не известны какие-либо свидетельства того, что междузельные атомы кремния  $Si_i$  и углерода  $C_i$  не могут двигаться при комнатной температуре, при которой проводилось  $\gamma$ -облучение.

Насколько нам известно, имеется только несколько работ, в которых кристаллы SiC облучались быстрыми электронами с энергиями вблизи порога смещения атомов основной решетки. В работе [19], в которой исследовались кристаллы 6H-SiC, подвергнутые облучению электронами с энергией 400 кэВ, наблюдались две новые безфонные линии люминесценции  $G_1$  и  $G_2$  с энергиями 2.547 и 2.528 эВ соответственно. На одной из них ( $G_1$ ) было обнаружено зеемановское расщепление в магнитном поле.

В очень элегантных исследованиях, выполненных в работе [10], обнаружены спектры ЭПР нескольких типов дефектов, в том числе френкелевских пар в подрешетке Si в кристаллах 6H-SiC  $p$ -типа, подвергнутых облучению электронами с энергиями 300–350 кэВ.

Нам не удалось зарегистрировать какие-либо известные сигналы ЭПР радиационных дефектов в  $\gamma$ -облученных кристаллах. Однако из этого нельзя сделать однозначный вывод, что они не образуются под действием  $\gamma$ -облучения, поскольку интенсивность этих спектров ЭПР может быть слишком мала, или парамагнитные состояния известных дефектов не видны из-за определенного положения уровня Ферми.

Разрушение центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  при температуре  $\sim 160^\circ\text{C}$  свидетельствует о том, что эти дефекты скорее всего образуются в подрешетке углерода, что соответствует низким энергиям облучения, при которых более вероятно образование удаленных пар: вакансии углерода  $V_C$  и междузельный атом углерода  $C_i$ . Поскольку атомы  $C_i$ , вероятно, подвижны при комнатной температуре, они могут захватываться примесями. Таким образом, в результате могут образоваться  $V_C$  в каком-либо зарядовом состоянии и комплексы с примесями. Основной примесью, присутствующей в кристаллах, является Al. Процесс образования комплексов с Al под воздействием ионизирующего излучения хорошо изучен в Si [20], где междузельный атом Si выбивает атом Al из узла решетки с образованием парамагнитного центра, представляющего собой междузельный атом Al (подобные атомы наблюдались и для других элементов III группы). Возможно также, при определенных условиях, образование в Si парамагнитного комплекса из вакансии и элемента III группы [21]. Поскольку атом Al в SiC занимает позицию Si при подобном процессе может образовываться сложный комплекс, включающий атом углерода на месте кремния  $C_{Si}$  или дефект перестановки (antisite) и междузельный Al.

Сначала обсудим возможную связь спектров ЭПР, обнаруженных в настоящей работе, с вакансиями углерода. Сравним вакансию в кремнии  $V_{Si}$  с вакансией углерода  $V_C$  в SiC, поскольку в обоих случаях электроны находятся на орбиталях кремния. В кремнии наблюдалось 2 парамагнитных состояния вакансий  $V_{Si}^+$  и  $V_{Si}^-$ , в обоих случаях  $S = 1/2$ ,  $g$ -фактор сильно анизотропен и имеют следующие величины для  $V_{Si}^+$ :  $g_z = 2.0151$ ,  $g_x = 2.0028$ ,  $g_y = 2.0038$ ; для  $V_{Si}^-$ :  $g_z = 2.0087$ ,  $g_x = g_y = 1.9989$  [1]. В SiC имеется информация только об одном зарядовом состоянии углеродной вакансии  $V_C^+$  [2,6], где также наблюдалась анизотропия  $g$ -факторов с наибольшей величиной вдоль оси  $\langle 111 \rangle$ . Теоретические расчеты предсказывают значительный эффект Яна-Теллера для вакансий углерода, который усиливается с увеличением отрицательного заряда на вакансии [22]. Подобный эффект прослеживается и для вакансий в кремнии, что приводит к значительному увеличению анизотропии  $g$ -фактора, при этом, согласно расчетам, в SiC эффект Яна-Теллера существенно больше, чем в кремнии [22]. Можно предположить, что усиление эффекта Яна-Теллера приводит к усилению анизотропии  $g$ -фактора для отрицательно заряженного состояния  $V_C^-$ , и, следовательно, наблюдавшиеся в настоящей работе сигналы могут быть связаны с  $V_C^-$ . Важная информация может быть получена на основании исследования СТ взаимодействия, однако из-за сравнительно низкой интенсивности сигналов ЭПР удалось наблюдать СТ структуру только в узком диапазоне ориентаций, величина которых частично поддерживает предположение, что спектры ЭПР новых центров связаны с вакансией углерода. Тем не менее на основании имеющихся данных трудно объяснить столь значительные увеличения  $g_z$  по сравнению с чисто спиновым  $g$ -фактором ( $\Delta g \sim 0.04$ , см. таблицу) без участия примеси.

Таким образом, весьма разумно также предположить, что центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  образуются в результате захвата первичных дефектов ( $C_i$ ) в процессе их диффузии примесными атомами Al, концентрация которого в исследованных кристаллах весьма велика. Наличие Al в составе комплекса может объяснить большой сдвиг  $g$ -фактора по отношению к  $g$ -фактору свободного электрона. Однако в спектре ЭПР не наблюдалась СТ структура от Al, имеющего 100% изотопа с ядерным спином  $I = 5/2$  (если подобное взаимодействие имеет место, то оно дает вклад только в ширину линии, т.е. его величина меньше 0.05 мТл), что делает весьма сомнительным наличие Al в составе комплекса. Известны сигналы ЭПР центров Al и В с глубокими уровнями в запрещенной зоне, представляющие, согласно предложенной модели, нейтральный комплекс примеси в узле кремния с вакансией углерода, расположенной в соседнем узле вдоль оси  $c$  [14]. В этих центрах СТ взаимодействие с Al (В) слабое, так как на примеси нет прямой спиновой плотности, однако существенно больше (порядка 1 мТл для Al), чем верхний предел для взаимодействия с примесью, полученный из ширины линий ЭПР центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Таким образом, в этих центрах примесь может играть

только косвенную роль, подобно той, что играет бор в комплексе бор-вакансия в Si [21], где СТ взаимодействия с примесью не наблюдалось. Исследованные спектры ЭПР не исключают возможное вхождение в комплекс межузельного углерода или дефекта перестановки  $C_{Si}$ , поскольку СТ взаимодействие с одиночным атомом С при наблюдаемых интенсивностях сигналов ЭПР зарегистрировать не представляется возможным из-за малой концентрации изотопа  $^{13}C$ .

## 5. Заключение

В кристаллах SiC впервые наблюдались парамагнитные дефекты, образовавшиеся под действием  $\gamma$ -облучения. В  $\gamma$ -облученных кристаллах 4H-SiC и 6H-SiC  $p$ -типа, активированных алюминием, методом ЭПР обнаружено 3 типа дефектов, которые обозначены в настоящей работе как  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$ . Эти центры имеют близкие параметры спинового гамильтониана с электронным спином  $S = 1/2$  и характеризуются значительной анизотропией  $g$ -факторов; отклонение  $g$ -факторов от  $g$ -фактора свободного электрона достигает величины  $\sim 0.04$ . Центры  $\gamma_1$  имеют симметрию, близкую к аксиальной относительно локальной оси  $z$ , ориентированной примерно вдоль одного из направлений связи Si-C, не совпадающей с осью  $c$ . Центры  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  имеют более низкую симметрию, хотя направление вдоль указанных связей также достаточно сильно выражено, при этом величина максимального  $g$ -фактора  $g_z$  уменьшается в ряду от  $\gamma_1$  до  $\gamma_3$ . Интенсивности сигналов ЭПР центров  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  зависят от температуры, сигнал  $\gamma_1$  был виден при низких температурах 3.5–15 К, тогда как сигналы  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  наблюдались при более высоких температурах 10–35 и 18–50 К соответственно. Таким образом, имеются сравнительно узкие диапазоны температур, в которых пары спектров могут наблюдаться одновременно, при этом сигналы ЭПР этих центров перед исчезновением при повышении температуры существенно уширяются. Для некоторых ориентаций кристалла обнаружено сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона центра  $\gamma_1$  с ядрами изотопа  $^{29}Si$ . Центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  разрушаются при одной и той же температуре 160°C, и сделан вывод, что сигналы ЭПР этих центров принадлежат дефектам, образующимся в подрешетке С под действием  $\gamma$ -облучения. Предполагается, что центры  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  и  $\gamma_3$  имеют общую природу и принадлежат низкотемпературной ( $\gamma_1$ ) и высокотемпературным ( $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ ) модификациям одного и того же центра. Обсуждаются модели дефекта в виде отрицательно заряженной вакансии углерода или комплекса, включающего примесный атом Al и атом С, занимающий кремниевую или межузельную позицию.

Авторы благодарны В.В. Емцеву и Д.В. Полоскину за предоставленную возможность  $\gamma$ -облучения кристаллов SiC и за полезные обсуждения, а также И.О. Черноглазовой за проведение ряда измерений и расчетов.

Работа частично поддержана РФФИ по гранту № 00-02-16950.

## Список литературы

- [1] G.D. Watkins. In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (N.Y., Gordon and Breach, 1986) p. 147 and references therein.
- [2] H. Itoh, A. Kawasuso, T. Ohshima, M. Yoshikawa, I. Nishiyama, S. Tanigawa, S. Misawa, H. Okumura, S. Yoshida. *Phys. St. Sol. (a)*, **162**, 173 (1997).
- [3] L.A. de S. Balona. J.H. Loubser. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **3**, 2344 (1970).
- [4] В.С. Вайнер, В.А. Ильин. *ФТТ*, **23**, 3482 (1982); V.S. Vainer, V.A. I'in. *Sov. Phys. Sol. St.*, **23**, 2125 (1982).
- [5] Н.М. Павлов, М.И. Иглицин, М.Г. Косаганова, В.Н. Соломатин. *ФТП*, **9**, 1279 (1975); [N.M. Pavlov, M.I. Iglitsyn, M.G. Kosaganova, V.N. Solomatin. *Sov. Phys. Semicond.*, **9**, 845 (1975)].
- [6] N.T. Son, W.M. Chen, J.L. Lindstrom, B. Monemar, E. Janzen. *Mater. Sci. Forum*, **264–268**, 599 (1998); N.T. Son, P.N. Hai, E. Janzen. *Mater. Sci. Forum*, **353–356**, 499 (2001).
- [7] A. Zywietz, J. Furthmueller, F. Bechsted. *Phys. Rev. B*, **59**, 15166 (1999-I).
- [8] T. Wimbauer, B.K. Meyer, A. Hofstaetter, A. Scharmann, H. Overhof. *Phys. Rev. B*, **56**, 7384 (1997).
- [9] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, I. Vickridge, G. Battistig. *Phys. Rev. B*, **62**, 10126 (2000-I).
- [10] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin, L. Henry, M.F. Barthe, *Phys. Rev. B*, **62**, 10841 (200-II).
- [11] E. Sorman, N.T. Son, W.M. Chen, O. Kordina, C. Hallin, E. Janzen. *Phys. Rev. B*, **61**, 2613 (2000).
- [12] E.N. Mokhov, Yu.A. Vodakov. *Inst. Phys. Conf. Ser. No 155, Ch. 3*, 177 (1997) and references therein.
- [13] L.S. Dang, K.M. Lee, G.D. Watkins. *Phys. Rev. Lett.*, **45** (5), 390 (1980).
- [14] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Sol. St. Commun.*, **100**, 371 (1996).
- [15] A.V. Duijn-Arnold, J. Mol, R. Verberk, J. Schmidt, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. *Phys. Rev. B*, **60**, 15829 (1999-I) and references therein.
- [16] I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. *Mater. Sci. Forum*, **353–356**, 521 (2001).
- [17] B.K. Meyer, A. Hofstaetter, P.G. Baranov. *Mater. Sci. Forum*, **264–268**, 591 (1998).
- [18] В.Г. Грачев. *ЖЭТФ*, **65**, 1029 (1987); *Sov. Phys. JETP*, **65**, 1029 (1987).
- [19] D. Volm, B.K. Meyer, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **339**, 705 (1994).
- [20] G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **1**, 1908 (1970).
- [21] G.D. Watkins. *Phys. Rev. B*, **13**, 2511 (1976).

Редактор Т.А. Полянская

Paramagnetic defects in  $\gamma$ -irradiated silicon carbide crystals

I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, P.G. Baranov

loffe Physicotechnical institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Paramagnetic defects have been first observed in  $\gamma$ -irradiated SiC crystals. Three types of defects (referred to as  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  and  $\gamma_3$ ) were found in 4H-SiC:Al and 6H-SiC:Al *p*-type crystals by the electron paramagnetic resonance technique. All centers have similar spin Hamiltonian parameters, *S* being 1/2, and are characterized by a significant *g*-factor anisotropy. The  $\gamma_1$  center has nearly axial symmetry with respect to the local *z*-axis, which is oriented approximately along one of Si–C bonds which does not coincide with the *c*-axis. The  $\gamma_2$  and  $\gamma_3$  centers have a lower symmetry, though their orientation along these axes is still pronounced. The highest *g*-value [*g<sub>z</sub>*] reduces in a series from  $\gamma_1$  to  $\gamma_3$ . The  $\gamma_1$  signal could be observed at temperatures from 3.5 up to 15 K,  $\gamma_2$  and  $\gamma_3$  signals — at 10–35 K and 18–50 K, respectively. For some orientations of the crystal a hyperfine interaction of  $\gamma_1$  center with  $^{29}\text{Si}$  nuclei was observed. Centers  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  and  $\gamma_3$  could be destroyed above 160°C annealing and probably belong to defects in the C sublattice. Assumption is made that  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  and  $\gamma_3$  centers have a common nature and belong to low-temperature ( $\gamma_1$ ) and high-temperature ( $\gamma_2$  and  $\gamma_3$ ) modifications of the same defect. The models of defects are being discussed.