

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫЙ РЕЗОНАНС АКЦЕПТОРОВ ГЛУБОКОГО БОРА В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

П.Г.Баранов¹⁾, Е.Н.Мохов, А.Хофштэттер*, А.Шарманн*²⁾

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
194021 С.-Петербург, Россия

* *J. Physics Institute, University of Giessen
D-35392 Giessen, Germany*

Поступила в редакцию 19 апреля 1996 г.

Наблюдались спектры двойного электронно-ядерного резонанса акцепторов глубокого бора в карбиде кремния. Найдены константы квадрупольного и сверхтонкого взаимодействий. Обнаружено резкое уменьшение квадрупольного взаимодействия и подавление анизотропной части сверхтонкого взаимодействия по сравнению с акцепторами мелкого бора. Наблюдаемые эффекты объяснены движением дырки внутри акцептора глубокого бора.

PACS: 61.72.Ji, 76.70.Dx

Бор создает в запрещенной зоне карбида кремния SiC два акцепторных уровня, соответствующие двум типам дефектов, связанных с бором: бор с мелким уровнем (мелкий бор) с энергией активации 0.35–0.39 эВ и бор с глубоким уровнем (глубокий бор) с энергией активации 0.55–0.75 эВ [1]. В настоящее время одной из центральных проблем по исследованию дефектов в SiC, определяющих применение последнего в высокотемпературной микроэлектронике, является выяснение микроструктуры глубокого бора. Основными методами исследования структуры дефектов на микроскопическом уровне являются электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР).

Микроструктурная модель мелкого бора в значительной степени определена на основании исследований ЭПР [2, 3] и ДЭЯР [4]. Общепринято, что бор замещает кремний в регулярном узле решетки. При этом спиновая плотность, как показано в [3], примерно на 40% локализована на одном из четырех атомов углерода, находящихся в ближайшем окружении бора. Методы ЭПР и ДЭЯР позволяют разделять различные позиции бора в SiC. В кристалле 6H-SiC имеются одна гексагональная (*h*) и две квази-кубические (*k*) кристаллографически неэквивалентные позиции, если рассматривать вторые координационные сферы. Наиболее принципиальным результатом, полученным методами ЭПР и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) в SiC, является обнаружение резкого отличия свойств мелких акцепторов бора по сравнению со свойствами других акцепторов элементов группы III: алюминия и галлия [5–9]. Последние могут быть описаны в приближении эффективной массы, тогда как для мелкого бора такое приближение не применимо. В связи с этим в [10, 11] нами был сделан вывод о смещении бора в нецентральной (*off-center*) положение в узле кремния из-за малого атомного радиуса бора по сравнению с кремнием в результате "химической пересвязи" (*chemical*

¹⁾ e-mail: baranov@tesla.ioffe.rssi.ru

²⁾ Почетный член Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе

rebonding [12,13]). При этом вместо sp^3 -гибридизации для центрального положения примеси, которое реализуется для мелкого алюминия и галлия, в случае мелкого бора образуется плоская молекула BC_3 с sp^2 -гибридизацией. Смещение бора из узла Si происходит в направлениях Si-C: вдоль гексагональной оси (c -оси) для h -позиции бора и по одному из шести остальных эквивалентных направлений для каждой из k -позиций бора. Подобная модель для h -позиции мелкого бора обсуждалась в [4], исходя из исследований спектров ДЭЯР.

Глубокий бор ранее был исследован методом фотолюминесценции [14] и емкостными методами [15,16]. Впервые магнитный резонанс глубокого бора был зарегистрирован по изменению интенсивности полосы люминесценции, связанной с глубоким бором, в кристаллах $6H-SiC$ и $4H-SiC$ в [17,18,8,9]. Низкая разрешающая способность метода ОДМР не позволила зарегистрировать сверхтонкую (СТ) структуру бора и однозначно доказать принадлежность указанных спектров бору. Спектры ЭПР глубокого бора в кристаллах $6H-SiC$ были обнаружены и изучены в работах [19-21,10], то есть через 33 года после наблюдения ЭПР мелкого бора [2].

В настоящей работе изложены первые результаты по исследованию методом ДЭЯР глубокого бора в $6H-SiC$. Примеси (природный бор, а также изотопы бора ^{10}B или ^{11}B) вводились путем диффузии в образцы $6H-SiC$ n -типа проводимости, выращенные методом Лели или сублимационным сэндвич-методом [22].

Спектры ЭПР кристалла $6H-SiC$, в который была проведена диффузия ^{11}B , показаны на рис.1. Спектры зарегистрированы в диапазоне 3 см при разных ориентациях магнитного поля относительно c -оси кристалла при температуре 4.5 К. Низкополевая часть спектра ЭПР, обозначенная на рис.1 символом dB , принадлежит глубокому бору, а высокополевая часть (sB) принадлежит мелкому бору [19-21,10,11]. Спектр ЭПР глубокого бора для ориентации $B \parallel c$ представляет собой три перекрывающиеся неразрешенные линии, принадлежащие h -позиции бора (крайняя и менее интенсивная линия со стороны низких магнитных полей) и двум k -позициям (неразрешенная линия большей интенсивности, представляющая собой две слегка сдвинутые друг относительно друга линии). Для углов θ между 20° и 60° в спектрах ЭПР разрешается СТ структура, обусловленная взаимодействием неспаренного электрона с ядром бора ^{11}B . Природный бор содержит два стабильных изотопа ^{10}B (содержание 19.8%) и ^{11}B (80.2%), имеющих ядерные спины I , равные 3 и 3/2, соответственно. Ядерный g -фактор g_I изотопа ^{11}B в три раза больше g_I изотопа ^{10}B . В настоящей работе представлены результаты по исследованию ДЭЯР в кристаллах $6H-SiC$ с примесью изотопа ^{11}B . Для $\theta > 60^\circ$ разрешенная структура снова исчезает и интенсивность сигналов ЭПР глубокого бора существенно уменьшается. Спектры ЭПР глубокого бора с повышением температуры сдвигаются в область более высоких магнитных полей, приближаются к сигналам ЭПР мелкого бора [20,21,11] и исчезают при температуре выше 20 К.

Спектры ЭПР и ДЭЯР могут быть проанализированы с помощью следующего спинового гамильтониана

$$H = \mu_B B g S + S A I + I Q I - g_I \mu_N B I, \quad (1)$$

где электронный и ядерный (для ^{11}B) спины равны $S = 1/2$ и $I = 3/2$, соответственно; g и A - тензорные величины, характеризующие электронный g -фактор и СТ взаимодействие с ядром ^{11}B ; μ_B - магнетон Бора, Q - тензор

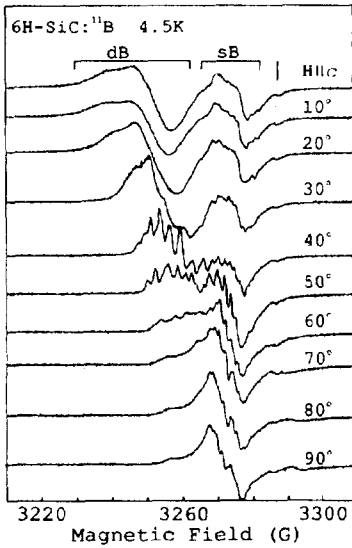


Рис.1. Ориентационная зависимость спектров ЭПР глубокого бора в кристалле 6H-SiC: ^{11}B , зарегистрированная в X-диапазоне (9.3 ГГц) при температуре 4.5 К. Вращение производилось в плоскости $(11\bar{2}0)$ кристалла. Вертикальной меткой показана высокопольная компонента СТ структуры азота

квадрупольного взаимодействия (КВ) с ядром ^{11}B . Для систем, у которых тензор КВ Q имеет аксиальную симметрию, выражение для КВ сводится к $Q[I_z^2 - 1/3I(I+1)]$, где Q – константа КВ, которое пропорционально произведению ядерного квадрупольного момента и градиента электрического поля на ядре, то есть характеризует распределение заряда. В то же время, СВ является мерой спиновой плотности и определяется только распределением неспаренного электрона на ядрах.

При $T = 4.5 \text{ K}$ $g_{\parallel} \cong 2.03$ и $g_{\perp} \cong 2.01$ для h -позиции; $g_{\parallel} \cong 2.023, 2.02$ и $g_{\perp} \cong 2.0, 1.99$ для двух k -позиций [11].

На рис.2 показаны спектры ДЭЯР, зарегистрированные в кристалле 6H-SiC с примесью изотопа ^{11}B в ориентации $\text{B} \parallel c$. Спектры регистрировались при "посадке" магнитного поля на разные участки линий ЭПР глубокого бора. В нижней части рисунка показан сигнал ЭПР глубокого бора и цифрами указаны магнитные поля, в которых регистрировались сигналы ДЭЯР. В спектре ДЭЯР видны два триплета, центральные линии которых расположены в области частот 7.5 и 9.1 МГц. Соотношение интенсивностей линий в каждом триплете существенно зависит от магнитного поля, в котором зарегистрирован сигнал ДЭЯР. Подобное поведение характерно для квадрупольных триплетов в системах с ядерным спином $I = 3/2$, когда магнитное поле соответствует разным компонентам СТ структуры. При насыщении отдельно каждой из компонент СТ структуры проявляются только по два перехода ДЭЯР. В спектре ЭПР глубокого бора ^{11}B для направлений магнитного поля, близких к направлению c -оси, компоненты СТ структуры не разрешены как для h -позиции бора, так и для двух k -позиций, при этом линии ЭПР представляют собой огибающие этих компонент.

Кроме того, видно, что для высокопольного триплета частоты переходов несколько смещаются при изменении магнитного поля (это смещение существенно больше, чем ожидаемое из-за изменения зеемановской энергии). Изменяя магнитное поле, мы возбуждаем переходы ЭПР в разных компонентах СТ структуры либо преимущественно для h -позиции, либо для одной из k -позиций.

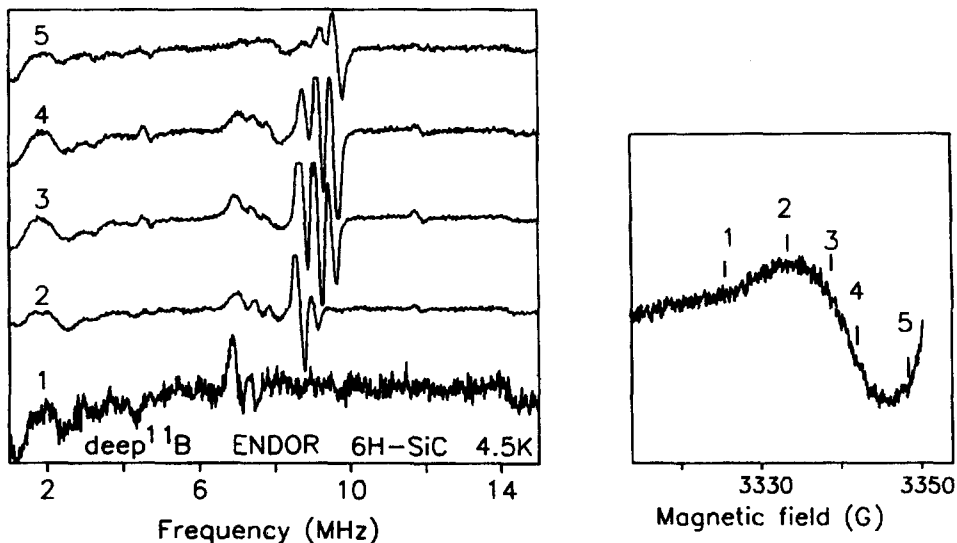


Рис.2. Спектры ДЭЯР, зарегистрированные в кристалле 6H-SiC с примесью изотопа ^{11}B в ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ в различных точках магнитного поля в области неразрешенных сигналов ЭПР глубокого бора. В нижней части показан сигнал ЭПР глубокого бора и цифрами указаны точки, в которых регистрировались сигналы ДЭЯР. Температура регистрации 4.5K, частота 9.5ГГц

В самой низкополевой точке 1 видны только две линии от квадрупольного триплета для h -позиции (неразрешенная широкая линия с центром 2.1 МГц также относится к h -позиции), тогда как в точке 5 наблюдаются две наиболее интенсивные линии для одной из двух k -позиций.

На рис.3 представлена угловая зависимость спектра ДЭЯР, зарегистрированная в точке магнитного поля, соответствующей середине наиболее интенсивной линии ЭПР глубокого бора для данной ориентации. Отличительной особенностью угловой зависимости является чрезвычайно интенсивный сигнал ДЭЯР для ориентации магнитного поля, параллельной c -оси, и резкое падение интенсивности при изменении ориентации с последующим исчезновением сигнала для углов θ , превышающих 25° . Также обращает на себя внимание слабая ориентационная зависимость положений линий ДЭЯР от угла.

При анализе спектров ДЭЯР следует иметь в виду, что спектры ЭПР анизотропны, и неизбежно накладываются два эффекта, один из которых связан именно с зависимостью положения линии ДЭЯР от угла θ , а второй – с возбуждением разных СТ компонент при сдвиге линий ЭПР. Из анализа спектров ДЭЯР для глубокого бора (^{11}B) в 6H-SiC с использованием спинового гамильтониана (1) найдено, что константы КВ Q составляют 0.2 МГц для h - и 0.19 МГц для k -позиций бора. Константа СТ взаимодействия оказалась практически изотропной для h -позиции с величиной $A_s = 5.8$ МГц, $A_p \approx 0$; для двух k -позиций бора: 1) $A_s = 6.1$ МГц, $A_p \approx 1.5$ МГц; 2) $A_s = 6.2$ МГц, $A_p \approx 1.5$ МГц. Используются обозначения $A_s = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$ для изотропной части константы СТ взаимодействия и $A_p = (A_{\parallel} - A_{\perp})/3$ – для анизотропной части. Параллельная ориентация соответствует $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ и перпендикулярная – $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$. Точность определения констант СТ взаимодействия была достаточно низкой (порядка 0.1 МГц), так как спектры ДЭЯР могли наблюдаться только в узком

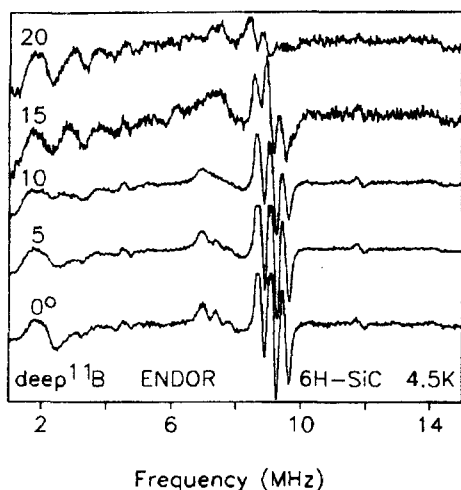


Рис.3. Ориентационная зависимость спектра ДЭЯР, зарегистрированная при "посадке" магнитного поля в центре наиболее интенсивной линии ЭПР глубокого бора. Вращение производилось в плоскости $(11\bar{2}0)$ кристалла. Цифрами указаны углы θ в градусах между направлением магнитного поля и c -осью кристалла. Условия регистрации те же, что и на рис.2

диапазоне углов θ . Видны также дополнительные практически изотропные линии со стороны высоких и низких частот от основных триплетов, связанные, по-видимому, со СТ взаимодействиями с кремнием. Для их анализа (как и для окончательного выяснения модели мелкого бора) необходимы исследования ДЭЯР на более высоких частотах ЭПР и в кристаллах, обогащенных изотопом ^{13}C .

Для мелкого бора константа КВ Q равна 0.75 МГц [4], константа СТ взаимодействия резко анизотропна и имеет противоположные знаки для ориентаций магнитного поля вдоль и перпендикулярно локальной оси z для мелкого бора. В настоящей работе обнаружено, что для глубокого бора константа КВ Q примерно в четыре раза меньше константы Q для мелкого бора, кроме того, анизотропная часть константы СТ взаимодействия подавлена либо практически полностью для h -позиции бора, либо частично для k -позиций.

В [20,21] на основании исследований ЭПР была предложена модель центров глубокого бора в виде примесного атома бора, замещающего кремний, находящейся в ближайшем окружении вакансии углерода, то есть $\text{B}_{\text{Si}} - \nu_{\text{C}}$ комплекс. Подобная модель в [10,11] была распространена и на акцепторы глубокого алюминия и глубокого галлия. Как уже упоминалось, необычным в спектрах ЭПР глубокого бора (как и в спектрах ЭПР глубокого алюминия и галлия [11]) является исчезновение разрешенной СТ структуры при ориентации магнитного поля, параллельной c -оси. Этот эффект был объяснен в работе [11] наличием дырки, локализованной на одном из трех ближайших к примеси бора (алюминия, галлия) атомов углерода, причем при температурах эксперимента ($\sim 4\text{K}$) дырка могла прыгать между тремя эквивалентными положениями углерода в плоскости, перпендикулярной c -оси. Подобные эффекты наблюдались для А-центров в кристаллах ZnS [24], правда, при более высоких температурах.

Результаты настоящей работы подтверждают предложенные нами ранее модели. Малая величина константы КВ по сравнению с мелким бором свидетельствует о существенном перераспределении зарядовой плотности по сравнению с мелким бором и, по-видимому, усреднении этой плотности из-за движения дырки. Следует отметить, что чрезвычайно малая константа КВ наблюдалась

для близкой по структуре пары алюминий – вакансии в кремнии [25]. Движение дырки приводит также к усреднению константы СТ взаимодействия и резкому уменьшению ее анизотропной части.

В заключение авторы выражают благодарность В.Грачеву за предоставление его программы "R-spectr" для расчетов спектров ДЭЯР.

1. G.Pensl and R.Helbig, *Festkoerperprobleme: Advances in Solid State Physics* **30**, Ed. U.Rössler (Vieweg, Braunschweig), 133 (1990), and references therein.
2. H.H.Woodbury and G.W.Ludwig, *Phys. Rev.* **124**, 1083 (1961).
3. А.Г.Зубатов, И.М.Зарицкий, С.Н.Лукин и др., *ФТТ* **27**, 322 (1985) [A.G.Zubatov, I.M.Zaritskii, S.N.Lukin et al., *Sov. Phys.-Solid State* **27**, 197 (1985)].
4. Т.Л.Петренко, В.В.Тесленко, Е.Н.Мохов, *ФТП* **26**, 1556 (1992) [T.L.Petrenko, V.V.Teslenko, and E.N.Mokhov, *Sov. Phys.-Semicond.* **26**, 874 (1992)].
5. Le Si Dang, K.M.Lee, G.D.Watkins, and W.J.Choyke, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 390 (1980).
6. П.Г.Баранов, В.А.Ветров, Н.Г.Романов, В.И.Соколов, *ФТТ* **27**, 3459 (1985) [P.G.Baranov, V.A.Vetrov, N.G.Romanov, and V.I.Sokolov, *Sov. Phys. Solid State* **27**, 2085 (1985)].
7. J.Schneider and K.Maier, *Physica B* **185**, 199 (1993).
8. P.G.Baranov and N.G.Romanov, *Appl. Magn. Res.* **2**, 361 (1991).
9. P.G.Baranov and N.G.Romanov, *Materials Science Forum* **83-87**, 1207 (1992).
10. П.Г.Баранов и Е.Н.Мохов, *ФТТ* **38**, 147 (1996) [P.G.Baranov and E.N.Mokhov, *Phys. Solid State, St. Petersburg* **38**, N5 (1996)].
11. P.G.Baranov and E.N.Mokhov, *Sol. St. Commun.*, 1996 (to be published).
12. G.Bachelet, G.A.Baraff, and M.Schulter, *Phys. Rev. B* **24**, 4736 (1981).
13. S.T.Pantelides, W.A.Harrison, and F.Yndurain, *Phys. Rev. B* **34**, 6038 (1986).
14. H.Kuwabara and S.Yamada, *Phys. Stat. Sol. (a)* **30**, 739 (1975); M.Ikeda, H.Matsunami, and T.Tanaka, *Phys. Rev. B* **22**, 2842 (1980).
15. W.Suttrop, G.Pensl, and P.Laning, *Appl. Phys. A* **51**, 231 (1990).
16. V.S.Ballandovich and E.N.Mokhov, *Semiconductors* **29**, 187 (1995).
17. Н.Г.Романов, В.А.Ветров, П.Г.Баранов и др., *Письма в ЖТФ* **11**, 1168 (1985) [N.G.Romanov, V.A.Vetrov, P.G.Baranov et al., *Sov. Tech. Phys. Lett.* **11**, 483 (1985)].
18. P.G.Baranov, N.G.Romanov, V.A.Vetrov, and V.G.Oding, *Proc. 20th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors*, 3. Eds. E.M.Anastassakis and J.D.Joannopoulos, Singapore: World Scientific, (1990), p.1855.
19. P.G.Baranov, V.A.Khramtsov, and E.N.Mokhov, *Semicond. Sci. Technol* **9**, 1340 (1994).
20. P.G.Baranov and E.N.Mokhov, *Proc. 6th Intern. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials*, Kyoto, 1995 (to be published).
21. P.G.Baranov and E.N.Mokhov, *Semicond. Sci. Technol.*, 1996 (to be published).
22. Yu.A.Vodakov, E.N.Mokhov, M.G.Ramm and A.D.Roenkov, *Krist. and Techn.* **14**, 729 (1979).
23. Н.П.Баран, В.Я.Братусь, А.А.Бугай и др., *ФТТ* **35**, 3135 (1993) и ссылки в ней [N.P.Baran, V.Ya.Bratus', A.A.Bugai et al., *Phys. Solid State* **35**, 1544 (1993), and references therein].
24. J.Schneider, W.C.Holton, T.L.Estle, and A.Räuber, *Phys. Lett.* **5**, 312 (1963).
25. G.D.Watkins, *Phys. Rev.* **155**, 802 (1967).