

УДК 621.315.592

© 1993

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Е. Н. Калабухова, С. Н. Лукин, О. Т. Сергеев

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) высокого разрешения ($\nu = 140$ ГГц) проведено сравнительное исследование порошкообразных образцов, приготовленных из монокристаллов $6H\text{SiC}$, технического порошка, синтезируемого в промышленности, и порошка из покрытия, полученного в лабораторных условиях. Анализ вида спектра ЭПР позволяет сделать вывод о политипном и примесном составе порошка, концентрации в нем основной примеси и степени его компенсации. Показано, что лабораторное покрытие позволяет создать хорошие условия для получения высококачественных с контролируемым примесным составом эпитаксиальных пленок кремния при использовании технологических изделий с покрытием из карбида кремния.

Высокая жаростойкость и химическая инертность карбида кремния обуславливают его широкое применение в качестве конструкционного защитного и огнеупорного материала в металлургии, машиностроении, химическом машиностроении [1]. В последние годы значительный интерес к покрытиям из карбида кремния проявляет и электронная промышленность, поскольку такие покрытия, например, графитовых пирамид, используемых при эпитаксиальном наращивании пленок кремния на кремний, не только увеличивают срок их службы, но и существенно повышают качество получаемых пленок.

Известные методы получения карбида кремния и способы нанесения покрытий из этого материала, отличающиеся по технологии, приводят к синтезу карбида кремния в подавляющей степени политипа $6H$. Из других политипов наиболее вероятным является синтез политипов $3C$ и $4H$. Поэтому всестороннее исследование материалов покрытий требует изучения как минимум трех упомянутых политипов карбида кремния. Для выяснения направления дальнейшего совершенствования технологии представляется важным изучить такие характеристики получаемых покрытий, как политипный состав, примесный состав, концентрация примесей, степень компенсации и т. п. Для решения такой задачи предпринято исследование методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) высокого разрешения порошка технического SiC , получаемого в промышленности, и порошка из покрытия, полученного в лабораторных условиях на основе чистых исходных материалов. Для интерпретации наблюдаемых спектров ЭПР предварительно тщательно изучены спектры донорной примеси азота, являющейся одной из основных примесей SiC , в монокристаллах и в порошкообразных образцах, приготовленных из этих монокристаллов.

Эксперименты проводились на радиоспектрометре ЭПР 2-мм диапазона при $T = 4.2$ К. Большая частота СВЧ поля при наличии постоянного магнитного поля до 7.4 Тл, получаемого сверхпроводящей магнитной системой с высокой 10^{-5} В·см⁻³ однородностью, позволила проводить исследования спектров ЭПР с чрезвычайно высоким разрешением по g -фактору.

Относительные измерения величин g -факторов неизвестных спектров могут быть произведены с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ (при ширине линии поглощения 5 Гс).

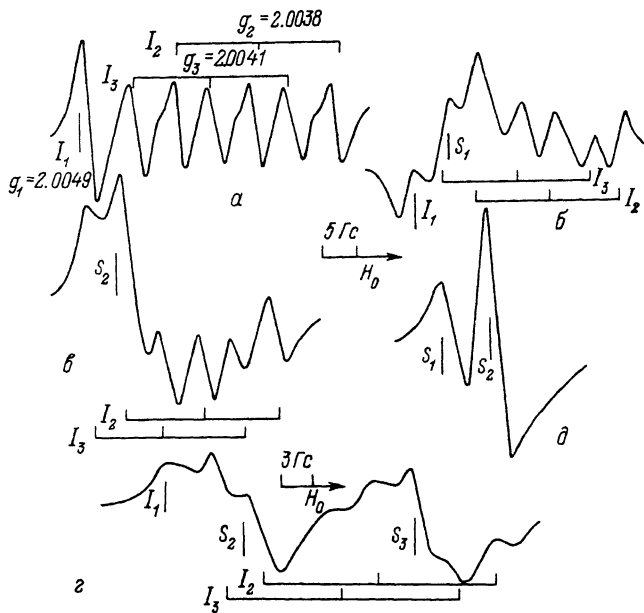


Рис. 1. Спектры ЭПР донорного азота в монокристаллах 6HSiC.

H_0 «с, $T = 4.2$ К, $\nu = 140$ ГГц. Концентрация некомпенсированного азота ($N_D - N_A$): а — $2 \cdot 10^{16}$, б — з — $(3+7) \cdot 10^{17}$, д — $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$.

Использованные технические решения позволили реализовать высокую чувствительность радиоспектрометра при исследовании монокристаллических образцов объемом 10^{-4} см 3 ($5 \cdot 10^8$ спин/Гс) [2].

Исследованные в настоящей работе покрытия получены прямым синтезом SiC из паров кремния и углерода в квазизамкнутом объеме на поверхности изделия из графита.

Покрытие получается в две стадии: вначале в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па при температуре 2000 °С, а затем в атмосфере аргона марки ОСЧ с давлением 1 атм. В качестве исходных материалов использован высокоомный кремний с содержанием примесей не более 10^{16} см $^{-3}$ и графит марки МТ—ОСЧ.

После нанесения покрытия на изделие часть его отделялась и графитовая основа сжигалась в токе кислорода. Оставшееся покрытие протравливалось в смеси кислот HF + 4HNO $_3$, а затем промывалось в дистиллированной воде.

Монокристаллические образцы выращивались методом Лели и содержали примесь некомпенсированного азота 10^{16} — 10^{19} см $^{-3}$.

Образцы p -типа, выращенные методом Лели, содержали примесь бора в концентрации 10^{17} — 10^{18} см $^{-3}$.

В образцах 6HSiC с концентрацией азота от $2 \cdot 10^{16}$ до $7 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ и различной степенью компенсации спектр ЭПР состоит из двух триплетов линий сверхтонкой структуры (СТС) I_2 , I_3 от ядра азота ^{14}N , соответствующих двум неэквивалентным кубическим позициям азота, и одиночной линии I_1 с анизотропной шириной, соответствующей гексагональной позиции азота (рис. 1, а) [3]. При этом появление в спектре ЭПР линии I_1 и ее интенсивность зависят от степени компенсации исследуемого образца [4].

С повышением концентрации азота n_N наблюдаемый спектр модифицируется. Как видно из рис. 1, б, в, при увеличении n_N до $5 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$ на фоне спектра одиночных центров появляется дополнительная относительно широкая линия S . Аналогичная S -линия наблюдается при повышенных концентрациях азота и в

$4HSiC$ [5]. Положение S -линии не соответствует ни центру тяжести спектров ЭПР от кубических и гексагональной позиции азота, ни центру тяжести одного из этих спектров. S -линия имеет асимметричную форму и анизотропный g -тензор. Ее интенсивность значительно больше суммарной интенсивности линии поглощения изолированных атомов азота.

В различных образцах $6HSiC$ наблюдаются три типа S -линий, отличающихся по величине резонансного поля: $g_1 = 2.0045 \pm 0.0002$, $g_2 = 2.0042 + 0.0002$, $g_3 = 2.0039 + 0.0002$ при $H_0 \parallel c$ (рис. 1, б—д). При $H_0 \perp c$ во всех исследованных образцах $g = 2.0031 \pm 0.0002$.

Проведенное в [5] исследование температурного характера поведения S -линии для более простого случая в $4HSiC$ показало, что с увеличением концентрации азота происходит прыжковое движение донорного электрона между парамагнитным азотом в кубической позиции и непарамагнитным (ионизованным) азотом в гексагональной позиции с вероятностями $W_{\kappa\kappa}$ ($\gamma \rightarrow \kappa$) и $W_{\kappa\gamma}$ ($\kappa \rightarrow \gamma$).

В политипе $6HSiC$ число позиций азота три: две кубические и одна гексагональная. В этом случае число различных каналов прыжкового обмена увеличивается и положение S -линии будет определяться степенью компенсации образца, соотношением глубин залегания энергетических уровней в запрещенной зоне, соответствующих гексагональной и кубическим позициям азота. Из проведенного в [4] исследования распределения парамагнитного азота по неэквивалентным позициям в $6HSiC$ следует, что большая часть атомов азота в гексагональной позиции находится в ионизованном состоянии. Поэтому наибольшую вероятность имеет обмен донорным электроном между одной из кубических позиций азота и гексагональной с вероятностями $W_{\kappa_2\gamma}$ ($\kappa_2 \rightarrow \gamma$) и $W_{\kappa_3\gamma}$ ($\kappa_3 \rightarrow \gamma$).

С увеличением степени компенсации образцов число парамагнитных атомов азота в кубических позициях азота уже также значительно отличается друг от друга [4]. Это приводит к тому, что прыжковое движение донорного электрона может происходить и между двумя кубическими позициями азота с вероятностями $W_{\kappa_2\kappa_3}$ ($\kappa_2 \leftrightarrow \kappa_3$). Наблюдаемые три типа S -обменных линий в $6HSiC$ с различными значениями g -фактора обусловлены различными типами комбинаций вероятностей прыжкового движения электрона между тремя неэквивалентными позициями азота. В первом из описанных случаев в спектре ЭПР должна наблюдаться S_1 -линия с g -фактором $g_1 = 2.0045$, соответствующим среднему значению g -фактора от двух «обменных» S -линий, обусловленных прыжковым движением электрона с вероятностями $W_{\kappa_2\gamma}$, $W_{\kappa_3\gamma}$

$$W_{\kappa\gamma} [(\kappa_2 \rightarrow \gamma) \leftrightarrow (\kappa_3 \rightarrow \gamma)].$$

В случае, когда прыжковое движение электрона происходит и между кубическими позициями азота, в спектре ЭПР появляется S_2 -линия с $g_2 = 2.0043$, соответствующим среднему значению g -фактора S_1 - и S_3 -линий, обусловленных соответственно вероятностями $W_{\kappa\gamma}$ и $W_{\kappa_2\kappa_3}$.

Но, кроме того, как это видно из рис. 1, г, в $6HSiC$ прыжковый обмен между двумя кубическими позициями азота с вероятностью $W_{\kappa_2\kappa_3}$ может выделяться в отдельный канал прыжкового обмена и давать свою обменную S_3 -линию с $g_3 = 2.0039$. Не исключено также существование в кристалле $6HSiC$ одновременно двух типов обменного движения электрона с вероятностями $W_{\kappa_2\kappa_3}$ и $W_{\kappa\gamma, \kappa_2\kappa_3}$ или $W_{\kappa\gamma}$ и $W_{\kappa\gamma, \kappa_2\kappa_3}$. Действительно, как видно из рис. 1, в спектре ЭПР азота могут одновременно наблюдаться как S_1 - и S_2 -обменные линии (д), так и S_2 - и S_3 -обменные линии (з).

Таким образом, в $6HSiC$ различные комбинации типов прыжкового движения донорного электрона между парамагнитными и ионизованными состояниями

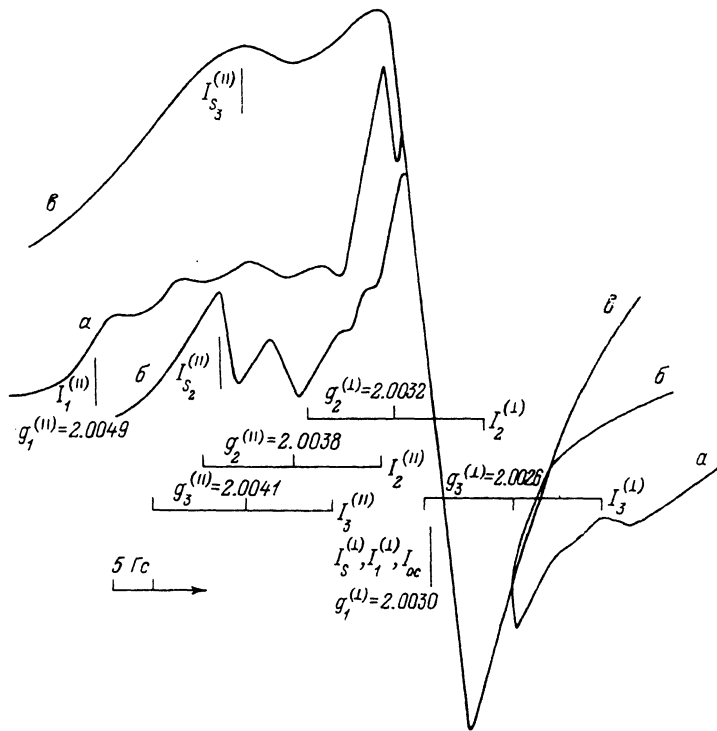


Рис. 2. Спектр ЭПР порошков, приготовленных из монокристаллов $6H\text{SiC}$. $T = 4.2 \text{ K}$, $\nu = 140 \text{ ГГц}$. Концентрация нескомпенсированного азота ($N_D - N_A$): а — $2 \cdot 10^{16}$; б, в — $(5+7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Приведенные значения g -факторов спектров ЭПР азота в $6H\text{SiC}$ относятся к рис. 2, а.

атомов азота, находящихся в неэквивалентных позициях, приводят к появлению в спектре ЭПР одной или двух одновременно «обменных» S_i -линий в зависимости от степени компенсации образцов. Дальнейшее увеличение концентрации азота до 10^{18} см^{-3} приводит к исчезновению СТС спектра ЭПР азота и появлению суженной одиночной S -обменной линии.

Рассмотрим теперь преобразование описанных спектров при переходе от монокристаллического к порошковому (поликристаллическому) карбиду кремния (рис. 2).

Известно, что в спектре ЭПР порошка с аксиальной симметрией одновременно должны наблюдаться линии от параллельной и перпендикулярной ориентации кристалла в магнитном поле с соотношением интенсивностей $I_{\perp} : I_{\parallel} \sim 3 : 1$.

На рис. 2 приведен спектр ЭПР порошка, полученного измельчением монокристалла $6H\text{SiC}$, с концентрацией азота от $2 \cdot 10^{16}$ до $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Как видно из рис. 2, а, при ($N_D - N_A$) $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в спектре наблюдаются линии СТС азота как от параллельной, так и перпендикулярной ориентации кристалла. Кроме того, на весь спектр накладывается дополнительная линия от оборванных связей на поверхности неокисленного порошка SiC I_{oc} с $g = 2.0030 \pm 0.0002$ [6].

С увеличением концентрации азота до $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ СТС размывается и превалирующим становится спектр обменной S -линии с наложенной на нее линией от оборванных связей (рис. 2, в), причем, как это наблюдалось в монокристаллах, параметры S -линии в спектрах порошков также отражают сложность формирования процесса прыжкового движения донорного электрона в

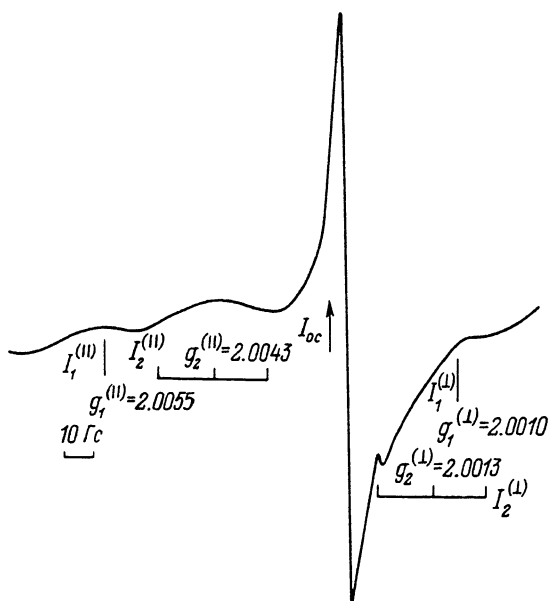


Рис. 3. Спектр ЭПР порошка, приготовленного из монокристалла $4HSiC$.

$T = 4.2 \text{ K}$, $\nu = 140 \text{ ГГц}$.

$6HSiC$, описанного выше. Так, на рис. 2, а в качестве примера приведен спектр порошков, у которых S -обменная линия имеет значение $g_{\parallel} = 2.0043$ (рис. 2, б), $g_{\perp} = 2.0039$ (рис. 2, в) и $g_{\perp} = 2.0030$, что свидетельствует о том, что степень компенсации исследуемых порошков различна и ее можно оценить соответственно как $(N_D - N_A) \sim 5 \cdot 10^{17}$ и $(N_D - N_A) \sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 3 приведен вид спектра ЭПР порошка, полученного из монокристалла $4HSiC$ с примесью азота. На фоне широкой интенсивной линии от оборванных связей с $g = 2.0025$ наблюдается

«размытый» спектр ЭПР линий СТС от параллельной и перпендикулярной ориентаций кристалла, параметры которого совпадают с параметрами спектра ЭПР азота в монокристалле $4HSiC$ (рис. 3).

Здесь следует заметить, что распределение примеси в реальном образце всегда неоднородно. В данном случае наблюдение одновременно спектра ЭПР от одиночных атомов азота и S -линии от обменно-связанных атомов азота отражает реальное распределение примеси в исследуемом образце.

Таким образом, по параметрам и виду спектра ЭПР можно проводить контроль технологического покрытия по однородности распределения в нем примесей, степени компенсации и его политипному составу.

Кроме того, известно, что карбид кремния n -типа часто бывает «загрязнен» акцепторной примесью бора. С целью контроля покрытий по примесному составу и определения его чистоты нами исследован порошок SiC p -типа. На рис. 4 приведен вид спектра ЭПР порошка, полученного из монокристалла $6HSiC$, легированного бором, с концентрацией 10^{18} см^{-3} . В спектре ЭПР порошка наблюдаются две линии поглощения I_1^B с $g_1 = 2.0069$, I_2^B с $g_2 = 2.0059$ и широкая линия I_3^B с $g_3 = 2.0020 \div 2.0026$. Указанные значения g -факторов соответствуют значениям g -факторов спектров ЭПР бора в гексагональной I_{Γ}^B и кубических позициях I_{K_1, K_2}^B при ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно главной оси кристалла с $[111]$, как показано на рис. 4.

Проанализируем теперь технический порошок карбида кремния, полученный в заводских условиях из исходных материалов технической чистоты, с точки зрения содержания в нем основной примеси азота и степени его чистоты.

Как видно из рис. 5, а, вид спектра совпадает с видом спектра ЭПР порошка, приведенного на рис. 2, б, у которого концентрация азота $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. S -линия с $g_{\parallel} = 2.0043$ соответствует прыжковому обмену, когда движение донорного электрона происходит как между кубическими и гексагональной позициями азота с вероятностью $W_{K\Gamma}$, так и между кубическими позициями азота с вероятностью W_{K_2, K_3} . Кроме поглощения

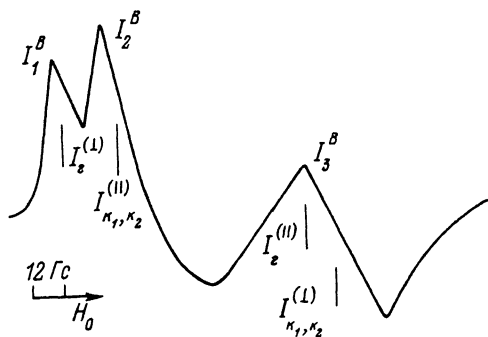


Рис. 4. Спектр ЭПР порошка, приготовленного из монокристалла $6H\text{SiC}$, легированного бором.

$T = 4.2 \text{ K}$, $\nu = 140 \text{ ГГц}$.

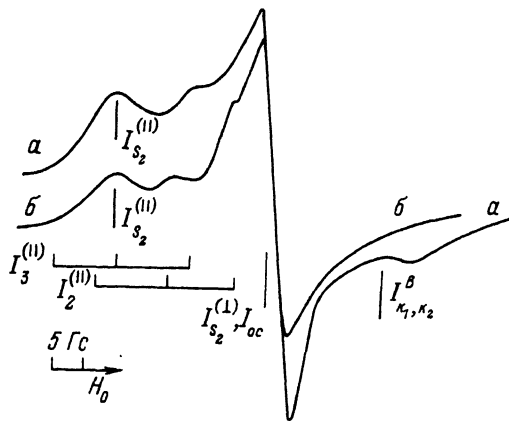


Рис. 5. Спектр ЭПР промышленного порошка карбида кремния (а) и покрытия из карбида кремния, полученного в лабораторных условиях из чистых материалов (б).

$T = 4.2 \text{ K}$, $\nu = 140 \text{ ГГц}$.

от донорной примеси азота, наблюдается поглощение, которое, согласно рис. 4, следует приписать примеси акцепторного бора.

Таким образом, технический порошок SiC может быть охарактеризован как неоднородный по примесному составу материал с большой степенью загрязнения как донорными, так и акцепторными примесями — соответственно азотом и бором.

Существенно иным является спектр порошка, приготовленного из покрытия, полученного в лабораторных условиях из чистых исходных материалов. Как видно из рис. 5, б, поглощения от примеси акцепторного бора не наблюдается. Присутствие донорного азота в покрытии объясняется присутствием газообразного азота в аргоне, являющемся средой при росте покрытия.

Уменьшение содержания азота может быть достигнуто очисткой аргона от газообразного азота. С другой стороны, известно, что коэффициент диффузии азота в SiC при температурах $\sim 1200^\circ \text{C}$ имеет малую величину. Это обстоятельство указывает на то, что полученное покрытие позволит создать хорошие условия для получения высококачественных с контролируемым примесным составом эпитаксиальных пленок кремния при использовании технологических изделий с покрытием из SiC , не служащих источником загрязнения.

Список литературы

- [1] Гнесин Г. Г. Карбид кремния. Киев: Наукова думка, 1988. 112 с.
- [2] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Мохов Е. Н., Шанина Б. Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 50—59.
- [3] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2532—2534.
- [4] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Петренко Т. Л. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2531—2532.
- [5] Калабухова Е. Н., Лукин С. Н., Шанина Б. Д., Артамонов Л. В., Мохов Е. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 818—825.
- [6] Власова Н. В., Казакей Н. Г., Калиниченко А. Н., Литовченко А. С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1987. 718 с.
- [7] Зубатов А. Г., Зарицкий И. М., Лукин С. Н., Мохов Е. Н., Степанов В. Г. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 322—329.