

©1995 г.

## ЕМКОСТНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ

*В.С.Балландович, Е.Н.Могов\**

Санкт-Петербургский электротехнический университет,  
197376, Санкт-Петербург, Россия

\*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,  
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 11 июля 1994 г. Принята к печати 26 июля 1994 г.)

Емкостными методами исследованы монокристаллы Лели и эпитаксиальные слои  $6H$ -SiC  $n$ -типа, компенсированные бором путем диффузии. С помощью нестационарной спектроскопии глубоких уровней наблюдались два акцепторных центра типа  $B$  и  $D$ , создаваемых бором в карбиде кремния. Энергия активации центров, оцененная по спектрам фотоемкости, составила  $\approx 0.35$  эВ для  $B$ -центра и  $\approx 0.75$  эВ для  $D$ -центра. Суммарная концентрация центров была сопоставима с концентрацией внедренных атомов бора, в то время как их относительные концентрации сильно зависели от технологии выращивания кристаллов и уровня исходного легирования донорной примесью (азотом). Отмечается однозначное соответствие между относительной концентрацией наблюдаемых центров и люминесцентными свойствами образцов. Установлено, что эффективная высокотемпературная люминесценция наблюдается в образцах, в которых  $D$ -центры преобладают. Показано, что термический отжиг при температуре выше  $2300^\circ\text{C}$  приводит к резкому уменьшению концентрации  $D$ -центров.

Бор является распространенной акцепторной примесью в карбиде кремния. В отличие от других элементов III<sup>a</sup> группы он создает в запрещенной зоне SiC два уровня, соответствующих двум различным центрам. Энергетически более мелкий центр с энергией активации  $E_a = 0.35-0.39$  эВ обычно обнаруживается при электрических измерениях в кристаллах, легированных бором в процессе роста [1], а также в слабо компенсированных диффузионных слоях  $p$ -типа [2]. Согласно результатам измерений электронного парамагнитного резонанса, этим центром является изолированный атом бора, замещающий кремний в решетке SiC [3,4]. Второй центр, связанный с бором, первоначально был обнаружен по спектрам люминесценции, измеренным при низкой температуре [5,6], анализ которых показал, что в излучательных переходах участвуют акцепторы с энергией ионизации  $\approx 0.7$  эВ. Структура этого центра окончательно не установлена. На основании результатов люминесцентных исследований высказываются предположения, что им является бор, замещающий углерод в решетке SiC,

или более сложный комплекс, состоящий из атома бора и собственно дефекта [7], предположительно углеродной вакансии [2,8]. С помощью эффекта Холла глубокое энергетическое состояние бора наблюдалось только в сильно компенсированных слоях  $p$ -SiC, полученных путем диффузии бора в монокристаллы  $n$ -типа с концентрацией некомпенсированных доноров  $N_d - N_a > 1.6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  [2]. Это состояние привлекает к себе повышенный интерес прежде всего потому, что оно ответственно за высокотемпературную люминесценцию (ВТЛ), максимум излучения которой для  $6H$ -SiC лежит в желтой области спектра ( $E_m = 2.05\text{--}2.15 \text{ эВ}$ ) [9,10]. Обычно ВТЛ наблюдается только в кристаллах  $n$ -типа, причем ее интенсивность сильно зависит от условий роста кристаллов, способа легирования бором, концентрации донорной примеси (азота) и ряда других факторов [2,7,8]. Так, например, при одинаковом количестве внедренных акцепторов эффективность ВТЛ кристаллов Лели, компенсированных бором в процессе роста, значительно ниже эффективности ВТЛ аналогичных кристаллов, компенсированных бором в процессе диффузии. При диффузионном легировании бором максимальная эффективность излучательной рекомбинации наблюдается в кристаллах с  $N_d - N_a = (1.5\text{--}3.0) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В образцах с  $N_d - N_a < 10^{18} \text{ см}^{-3}$  высокотемпературная люминесценция, как правило, отсутствует. Напротив, в эпитаксиальных слоях, выращенных сублимацией в вакууме при температурах ниже  $200^\circ \text{C}$ , высокая эффективность ВТЛ сохраняется и при значительно меньшей концентрации донорной примеси вплоть до  $N_d - N_a = (3\text{--}5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  [8]. Однако последующая высокотемпературная обработка эпитаксиальных слоев приводит к частичному или даже полному тушению ВТЛ, приближая их по свойствам к кристаллам Лели.

Оба центра, связанных с бором, можно одновременно наблюдать, используя емкостные методы. Первые результаты емкостных исследований глубоких центров в кристаллах  $6H$ -SiC, легированных бором, были опубликованы в работах [11,12]. Авторы этих работ обнаружили два акцепторных центра, один из которых присутствовал и в исходных кристаллах, другой, более глубокий, появлялся только после диффузионного введения бора. Впоследствии [13,14] они были классифицированы как  $B$ - и  $D$ -центр соответственно. Значительная зависимость эффективности люминесценции от способа выращивания кристаллов, условий их последующей обработки и уровня легирования азотом позволяет предположить, что концентрация  $B$ - и  $D$ -центров также зависит от этих факторов. Экспериментальному изучению этого вопроса посвящена настоящая работа.

Измерения проводились на монокристаллах Лели и эпитаксиальных слоях  $6H$ -SiC  $n$ -типа, легированных азотом и компенсированных путем диффузии бора. Эпитаксиальные слои выращивались сублимационным сэндвич-методом в вакууме [15] при температурах  $1700\text{--}1750^\circ \text{C}$ . Концентрация некомпенсированного азота в образцах контролировалась с помощью вольт-фарадных ( $C$ - $V$ ) измерений. Специально были отобраны кристаллы Лели с концентрацией  $N_d - N_a$ , лежащей в пределах  $4 \cdot 10^{17}\text{--}4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Эпитаксиальные слои имели  $N_d - N_a < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Диффузия бора проводилась при температуре  $1900^\circ \text{C}$  в течение 30 мин. Образующийся в результате диффузии

слой  $p$ -типа удалялся травлением в расплаве щелочи, и на поверхности образца со стороны грани (0001)С путем напыления хрома в вакууме формировался полупрозрачный барьер Шоттки диаметром 500 мкм. Омические контакты большой площади предварительно напылялись на противоположную грань образца. Сформированные таким образом структуры позволяют проводить емкостные измерения в температурном интервале 80–600 К, тем самым выгодно отличаясь от диффузионных  $p$ - $n$ -переходов или барьеров Шоттки на  $p$ -SiC(Al), использованных в [13] и [14] соответственно, которые не позволяли проводить измерения методом нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) ниже 200 К из-за высокого сопротивления образцов.

Аппаратура для проведения емкостных измерений была аналогична описанной в работе [16]. Метод вольт-фарадных характеристик применялся для расчета пространственного распределения примесей в образцах до и после диффузии бора. Сопоставление полученных данных позволяло оценить концентрацию внедренных акцепторов  $N_a$ . Результаты расчетов приведены в табл. 1. Метод DLTS использовался для выявления дырочных ловушек и определения их параметров. Заполнение глубоких центров дырками осуществлялось импульсами ультрафиолетового лазера. Типичные спектры DLTS, измеренные в монокристаллах Лели и эпитаксиальных слоев после их компенсации бором, представлены на рис. 1. При построении спектров каждая кривая нормировалась относительно большего пика.

Предварительные измерения показали, что во всех исходных образцах SiC имеется некоторое количество  $B$ -центров, обусловленных неконтролируемыми атомами бора, основным поставщиком которых является графитовая арматура печей роста. Этим центрам на спек-

**Таблица 1.** Список исследованных образцов, концентрация нескомпенсированных доноров до и после диффузии бора, концентрации внедренных акцепторов,  $B$ - и  $D$ -центров, полученные из измерений  $C$ - $V$  и DLTS

Образец	Метод выращивания	$N_d - N_a, \text{см}^{-3}$		$N_a, \text{см}^{-3}$	$N_T, \text{см}^{-3}$	
		до диффузии	после диффузии		$B$ -центры	$D$ -центры
Л1	Лели	$4.0 \cdot 10^{18}$	$1.0 \cdot 10^{18}$	$3.0 \cdot 10^{18}$	$0.1 \cdot 10^{18}$	$0.7 \cdot 10^{18}$
Л2	Лели	$2.0 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^{17}$	$1.9 \cdot 10^{18}$	$2.4 \cdot 10^{17}$	$6.6 \cdot 10^{17}$
Л3	Лели	$1.0 \cdot 10^{18}$	$3.2 \cdot 10^{17}$	$6.8 \cdot 10^{17}$	$4.1 \cdot 10^{17}$	$5.0 \cdot 10^{16}$
Л4	Лели	$9.0 \cdot 10^{17}$	$5.0 \cdot 10^{16}$	$8.5 \cdot 10^{17}$	$2.4 \cdot 10^{17}$	$8.5 \cdot 10^{16}$
Л5	Лели	$7.0 \cdot 10^{17}$	$6.0 \cdot 10^{17}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	$3.5 \cdot 10^{16}$	—
Л6	Лели	$4.7 \cdot 10^{17}$	$2.5 \cdot 10^{17}$	$2.2 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{17}$	—
Л7	Лели	$4.1 \cdot 10^{17}$	$4.1 \cdot 10^{17}$	—	$0.6 \cdot 10^{17}$	—
Э1	Эпитаксиальный	$6.0 \cdot 10^{17}$	$1.8 \cdot 10^{17}$	$4.2 \cdot 10^{17}$	$0.4 \cdot 10^{17}$	$2.0 \cdot 10^{17}$
Э2	Эпитаксиальный	$5.0 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{17}$	$3.4 \cdot 10^{17}$	$0.2 \cdot 10^{17}$	$3.4 \cdot 10^{17}$
Э3	Эпитаксиальный	$2.3 \cdot 10^{17}$	$3.0 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{17}$	$0.2 \cdot 10^{17}$	$1.6 \cdot 10^{17}$

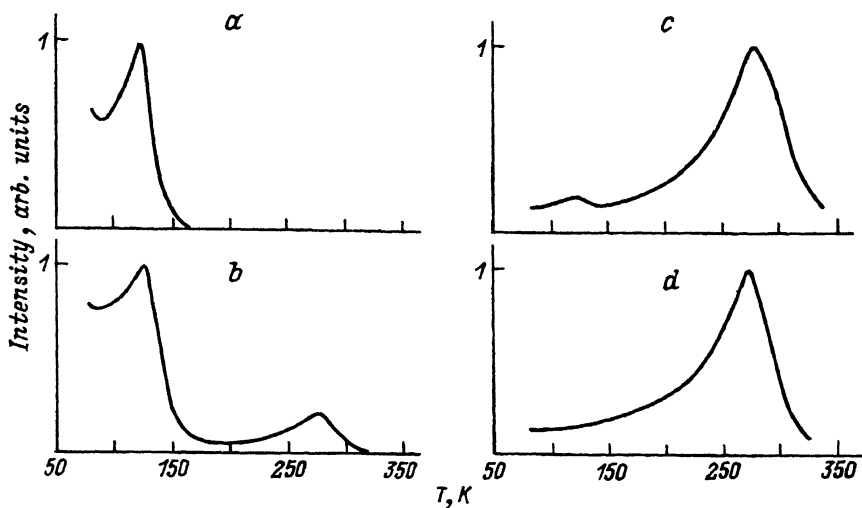


Рис. 1. Спектры DLTS компенсированных бором монокристаллов Лели (*a, b, c*) и эпитаксиального слоя (*d*)  $n$ -6H-SiC,  $\tau^{-1} = 46.1 \text{ c}^{-1}$ .  
*a* — образец Л6, *b* — образец Л3, *c* — образец Л2, *d* — образец Э2.

трах DLTS соответствует пик в области 130 К. В отобранных образцах концентрация неконтролируемых  $B$ -центров составляла 3–5% от концентрации основной легирующей примеси. Диффузия бора приводила к значительному увеличению концентрации  $B$ -центров, а также к появлению  $D$ -центров, которым на спектрах DLTS соответствовал пик в области 280 К. Относительная концентрация  $D$ - и  $B$ -центров сильно зависела от способа выращивания и уровня легирования исходных образцов. Спектры, представленные на рис. 1, иллюстрируют характер этой зависимости. В монокристаллах Лели с первоначальной концентрацией нескомпенсированных доноров меньше  $\approx 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  наблюдались только  $B$ -центры. Диффузия бора в монокристаллы с  $N_d - N_a \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$  приводила к возникновению как  $D$ -, так и  $B$ -центров, однако концентрация последних была, как правило, выше. Напротив,  $D$ -центры доминировали в образцах с  $N_d - N_a > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . В отличие от монокристаллов Лели диффузия бора в эпитаксиальные слои с  $N_d - N_a < 10^{16} \text{ см}^{-3}$  приводила к преимущественному образованию  $D$ -центров. Отмеченная закономерность хорошо согласуется с различием люминесцентных свойств образцов. А именно, в кристаллах Лели, в которых  $D$ -центры отсутствуют, ВТЛ не наблюдается; кристаллы с  $N_d - N_a \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в которых появляются  $D$ -центры, начинают слабо люминесцировать при комнатной температуре; наконец, как образцы Лели, так и эпитаксиальные слои, в которых преобладают  $D$ -центры, имеют интенсивную ВТЛ. Полученные результаты подтверждают вывод об участии  $D$ -центров в высокотемпературной люминесценции, связанной с примесью бора.

Концентрация глубоких центров оценивалась по высоте пиков DLTS в том случае, когда амплитуда емкостной релаксации была значительно меньше емкости структуры. В сильно компенсированных образцах измерялись вольт-фарадные характеристики до и после заполнения ловушек дырками. Измерения проводились при температурах 80 и 169 К.

В первом случае определялась суммарная концентрация глубоких центров. Во втором — только концентрация  $D$ -центров, поскольку при 160 К  $B$ -центры быстро опустошаются за счет термической эмиссии дырок в валентную зону. Результаты расчетов приведены в двух последних столбцах табл. 1. Как показывают измерения, суммарная концентрация  $B$ - и  $D$ -центров по крайней мере сопоставима по порядку величины с концентрацией внедренных атомов бора. Имеющиеся между этими величинами различия, на наш взгляд, объясняются частичным заполнением центров при их оптической перезарядке.

В работе [14] был сделан вывод о том, что  $D$ -центр становится нейтральным после эмиссии дырки, т.е. ведет себя подобно донору. Этот вывод находится в явном противоречии с результатами наших измерений. В самом деле, образование как  $B$ -, так и  $D$ -центров приводит к компенсации образцов, в то время как заполнение их дырками приближает концентрацию некомпенсированных доноров к исходной. Таким образом, как  $B$ -, так и  $D$ -центры являются акцепторами и становятся отрицательно заряженными после эмиссии дырки.

В настоящее время нет единого мнения по поводу энергетического положения  $D$ -центров. Так, авторы работы [13] полагают, что  $D$ -центры образуют два глубоких уровня с энергиями  $E_v + 0.63$  эВ и  $E_v + 0.73$  эВ. В работе [14] эти центры связываются с одиночным уровнем  $E_v + 0.58$  эВ. Что касается  $B$ -центров, то их энергия активации определялась частотным методом и составила 0.24 и 0.30 эВ без учета и с учетом поправки на эффект Пула-Френкеля соответственно. В нашем случае энергия активации термической эмиссии дырок, определенная из графиков Аррениуса без поправки на полевую зависимость, равнялась 0.22 эВ для  $B$ -центров и 0.55 эВ для  $D$ -центров. Однако фотоемкостные измерения (рис. 2) показали, что рост барьерной емкости, обусловленный переходами электронов с уровней  $D$ -центров в зону проводимости, начинается уже при энергии фотонов больше 2.35 эВ. Длинноволновый порог аналогичных переходов для  $B$ -центров лежит при энергии фотонов  $\approx 2.75$  эВ. Спектры фотоемкости, представленные на рис. 2, также позволяют оценить энергетическое положение иссле-

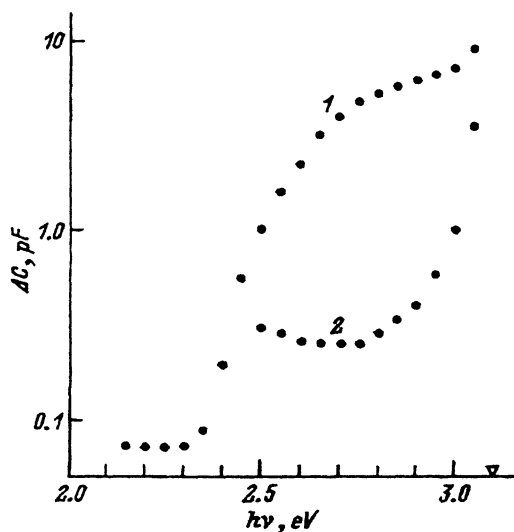


Рис. 2. Спектры фотоемкости компенсированных бором образцов  $n$ -6H-SiC при 80 К.  
1 — образец Л2, 2 — образец Л6.

**Таблица 2.** Концентрация нескомпенсированных доноров в образцах до и после диффузии бора, концентрация нескомпенсированных доноров и концентрация дырочных ловушек после отжига образцов при  $T = 2350^\circ \text{C}$  в течение 5 мин.

Образец	Метод выращивания	$N_d - N_a, \text{см}^{-3}$			$N_T, \text{см}^{-3}$	
		до диффузии	после диффузии	после отжига	<i>B</i> -центры	<i>D</i> -центры
Л4	Лели	$9.0 \cdot 10^{17}$	$5.0 \cdot 10^{16}$	$6.5 \cdot 10^{17}$	$2.1 \cdot 10^{17}$	-
Э1	Эпитаксиальный	$6.0 \cdot 10^{17}$	$1.8 \cdot 10^{16}$	$5.7 \cdot 10^{17}$	$0.7 \cdot 10^{17}$	-

двух уровней по разности между шириной запрещенной зоны  $E_g$  и энергией длинноволнового порога. При 4.2 К экситонная ширина запрещенной зоны  $6H\text{-SiC}$   $E_{ex} = 3.023 \text{ эВ}$  [17], а энергия связи свободного экситона  $E_x = 0.078 \text{ эВ}$  [18]. Полагая, что при 80 К ширина запрещенной зоны  $6H\text{-SiC}$  не слишком отличается от ее значения при 4.2 К ( $E_g = 3.1 \text{ эВ}$ ), находим, что уровни *B*- и *D*-центров расположены соответственно на  $\approx 0.35$  и  $\approx 0.75 \text{ эВ}$  выше потолка валентной зоны. С учетом принятого допущения полученные значения следует считать пределом для глубины залегания соответствующего центра. Они заметно отличаются от результатов измерений DLTS, однако находятся в удовлетворительном соответствии с энергиями ионизации мелкого и глубокого энергетического состояния бора, полученными из гальваномагнитных [1] и люминесцентных [6] исследований.

Как отмечалось выше, высокотемпературная обработка оказывает существенное влияние на эффективность ВТЛ. Для того чтобы выяснить, в какой степени эта обработка сказывается на концентрациях исследуемых центров, несколько образцов после диффузии бора были подвергнуты пятиминутному отжигу при температуре  $2350^\circ \text{C}$ , после чего в них были проведены повторные измерения  $C-V$  и DLTS. Результаты измерений для образцов Л4 и Э1 приведены в табл. 2 и на рис. 3. Во всех случаях высокотемпературная обработка приводила к значительному увеличению концентрации нескомпенсированных доноров и одновременно уменьшению суммарной концентрации дырочных ловушек. Наряду с этим на спектрах DLTS отмечалось полное исчезновение связанного с *D*-центрами пика, сопровождаемое резким уменьшением интенсивности ВТЛ. Наблюдаемые закономерности можно было бы объяснить обратной диффузией бора, которая несомненно имеет место в приповерхностной области образцов при столь высокой температуре. Однако уменьшение интенсивности ВТЛ в объеме образцов, где обратная диффузия отсутствует, позволяет предположить, что высокотемпературная обработка приводит к развалу отвечающего за ВТЛ *D*-центра, при этом не исключено, что в итоге бор переходит в электрически не активное состояние. Данное предположение требует дополнительной проверки.

Таким образом, результаты сравнительных измерений, представленные в данной работе, показывают, что диффузия бора в  $6H\text{-SiC}$  приводит к образованию двух центров захвата дырок акцепторной природы типов *B* и *D*. Суммарная концентрация этих центров соизмерима

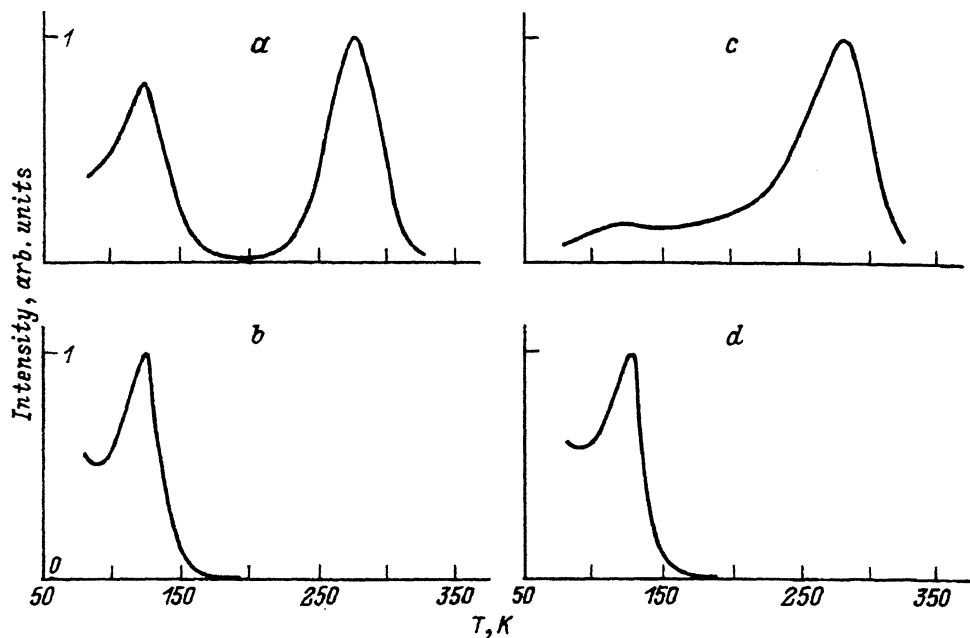


Рис. 3. Спектры DLTS компенсированных бором образцов  $n\text{-}6H\text{-SiC}$  перед (a,c) и после (b,d) отжига при температуре  $2350^\circ\text{C}$  в течение  $t = 5$  мин,  $\tau^{-1} = 46.1 \text{ c}^{-1}$ . a,b — образец Л4, c,d — образец Э1.

с концентрацией внедренных атомов бора, в то время как их относительная концентрация сильно зависит от условий роста кристаллов, уровня легирования азотом и последующей высокотемпературной обработки. Имеет место однозначное соответствие между люминесцентными свойствами образцов и наличием в них  $B\text{-}$  и  $D\text{-}$ центров. Эффективная ВТЛ наблюдается в образцах, у которых относительная концентрация  $D\text{-}$ центров выше.

#### Список литературы

- [1] Г.А. Ломакина. ФТТ, 7, 600 (1965).
- [2] Ю.А. Водаков, Н. Жумаев, В.П. Зверев, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, В.В. Семенов, Ю.Ф. Симахин. ФТП, 11, 373 (1977).
- [3] А.Г. Зубатов, А.М. Зарицкий, С.М. Лукин, Е.Н. Мохов, В.Г. Степанов. ФТТ, 27, 322 (1985).
- [4] J. Reinke, S. Greulich-Weber, L.-M. Spaeth, E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, E.N. Mokhov. *Abstracts of JCSCRM'93* (Washington, 1993) Tu B3.
- [5] H. Kuwabara, S. Yamada. *Phys. St. Sol. (a)*, 30, 739 (1975).
- [6] M. Ikeda, H. Matsunami, T. Tanaka. *Phys. Rev. B*, 22, 2842 (1980).
- [7] S.H. Hagen, A.W.C. Kernenade. *Phys. St. Sol. (a)*, 33, 97 (1976).
- [8] Ю.А. Водаков, Е.Е. Гончаров, Г.А. Ломакина, А.А. Мальцев, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, М.Г. Рамм, Г.Г. Рябова. ФТП, 21, 207 (1987).
- [9] A. Adamiano, R.M. Potter, V.J. Ozarov. *Electrochem. Soc.*, 110, 517 (1963).
- [10] Э.Е. Виолин, Г.Ф. Холуянов. ФТТ, 6, 1696 (1964).
- [11] В.С. Балландович, Г.Н. Виолина, Ю.М. Таиров. ФТП, 15, 498 (1981).
- [12] V.S. Ballandovich, G.N. Violina, Yu.M. Tairov. *Phys. St. Sol. (a)*, 65, 709 (1981).
- [13] М.М. Аникин, А.А. Лебедев, А.А. Сыркин. ФТП, 19, 114 (1985).
- [14] W. Suttrop, G. Pensl, P. Lanig. *Appl. Phys. A*, 51, 231 (1990).

- [15] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, M.G. Ramm, A.D. Roencov. *Krist. Techn.*, **14**, 729 (1979).
- [16] В.С. Балландович. *ФТП*, **25**, 287 (1991).
- [17] W.J. Choyke, L. Patrick. *Phys. Rev.*, **127**, 1868 (1962).
- [18] В.И. Санкин. *ФТТ*, **15**, 1820 (1975).

Редактор Т.А. Полянская

## Capacitance spectroscopy of boron-doped silicon carbide

*V.C. Ballandovich, E.N. Mokhov\**

St.Petersburg Electrotechnical University, 197376 St.Petersburg, Russia

\*A.F.Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.Petersburg, Russia

Results of investigations of the boron-related hole traps in *n*-type 6H-SiC samples compensated with boron during the diffusion are reported. Two deep acceptor levels corresponding to two kinds (*B* and *D*) of boron centers in SiC were detected by the DLTS method. From the photocapacitance measurements the activation energies for centers were estimated to be  $\simeq 0.35$  eV (*B*-center) and  $\simeq 0.75$  eV (*D*-center). The total center concentration was comparable to that of the introduced acceptors, each of them depending strongly on the growth conditions and the donor concentration. There is a good agreement between the DLTS and luminescence efficiency measurements. The exit of *D*-center as a result of the high-temperature annealing of samples was observed.

---