

УДК 621.315.592
© 1990

ВЛИЯНИЕ Ge И ИЗБЫТОЧНОГО Si НА СПЕКТР ЭПР ДОНОРНЫХ СОСТОЯНИЙ АЗОТА В 6HSiC

Е. Н. Калабухова, С. Н. Лукин, Б. Д. Шанина, Е. Н. Мохов

Исследован спектр ЭПР азота в твердом растворе $6HSi_{1-x}CGe_x$ ($x=0.01, 0.001$) и в эпитаксиальных слоях (ЭС) 6HSiC с повышенным содержанием Si на частоте $\nu=142$ ГГц при $T=4.2$ К. В 6HSiC : Ge и ЭС 6HSiC обнаружены соответственно два и три отщепленных от кубических позиций спектра ЭПР азота, при этом только один из них (третий) в ЭС 6HSiC отличается от спектров ЭПР кубических позиций азота меньшей по величине изотропной константой $СТС A=7.5$ Э. Это свидетельствует о наличии в ЭС с повышенным содержанием Si протяженных дефектов — микрокластеров, — вблизи границ которых происходит нарушение аксиальной симметрии первой углеродной сферы окружения донора.

Как известно, изовалентные примеси IV группы, а также избыточный сверхстехиометрический кремний играют существенную роль в политипизме SiC [1]. При этом примеси Ge, Sn, Pb, вводимые в состав паровой фазы, способствуют образованию политипа 4H, а присутствие избыточного Si стабилизирует кубический β SiC. Влияние этих примесей на политипизм, а также на люминесцентные и оптические свойства SiC связывается с изменением в их присутствии соотношения Si : C в выращиваемых образцах [2-4]. Предполагается, что в избытке паров Si растут слои с повышенной, а в атмосфере, содержащей Ge, Sn, Pb, — с пониженной концентрацией углеродных вакансий, образующих устойчивые ассоциаты или микрокластеры. В этой связи представляет интерес изучение особенностей спектров ЭПР образцов SiC, содержащих изовалентные примеси и избыточный кремний.

Исследовались кристаллы SiC политипа 6H, выращенные из газовой фазы сублимационным «сэндвич-методом» [5]. Образцы 6HSiC, легированные Ge, выращивались при температуре $T_g=2500\div 2600$ °C. Уровень легирования Ge устанавливался в них с помощью нейтронно-активационного анализа [6] и составлял $(2\div 3)\cdot 10^{20}$ см⁻³. Образцы с повышенным содержанием Si получали путем наращивания на подложках 6HSiC эпитаксиальных слоев (ЭС) SiC в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) при $T_g=1900\div 2000$ °C. В этих условиях состав паровой фазы характеризуется значительным отклонением от стехиометрического в сторону избытка Si [2]. Высокая скорость роста ЭС SiC ($v_g=200\div 500$ мкм/ч) также способствовала неравновесному захвату избыточного Si вследствие больших времен релаксации процессов, связанных с переходом через фазовую границу [3]. Перед измерением параметров ЭС подложка удалялась.

Все изучаемые кристаллы имели *n*-тип проводимости ввиду наличия в них азота, концентрация которого составляла $10^{16}\text{--}10^{18}$ см⁻³. Исследование спектров ЭПР азота проведено на радиоспектрометре ЭПР 5-04M 2-мм диапазона длин волн при температуре 4.2 К с высокочастотной модуляцией поля 100 ГГц. Регистрировалась первая производная поглощения. Полученные результаты сравнивались с ранее изученными спектрами ЭПР азота, наблюдаемыми в обычных образцах 6HSiC, выращенных методом Лели, на частоте $\nu=142$ ГГц при $T=4.2$ К [7-9], который был интер-

претироваан как принадлежащий трем неэквивалентным позициям азота в $6HSiC$, причем компоненты спектра I_2, I_3 с изотропными константами сверхтонкой структуры (СТС) $A_2=A_3=12$ Э относились к кубическим

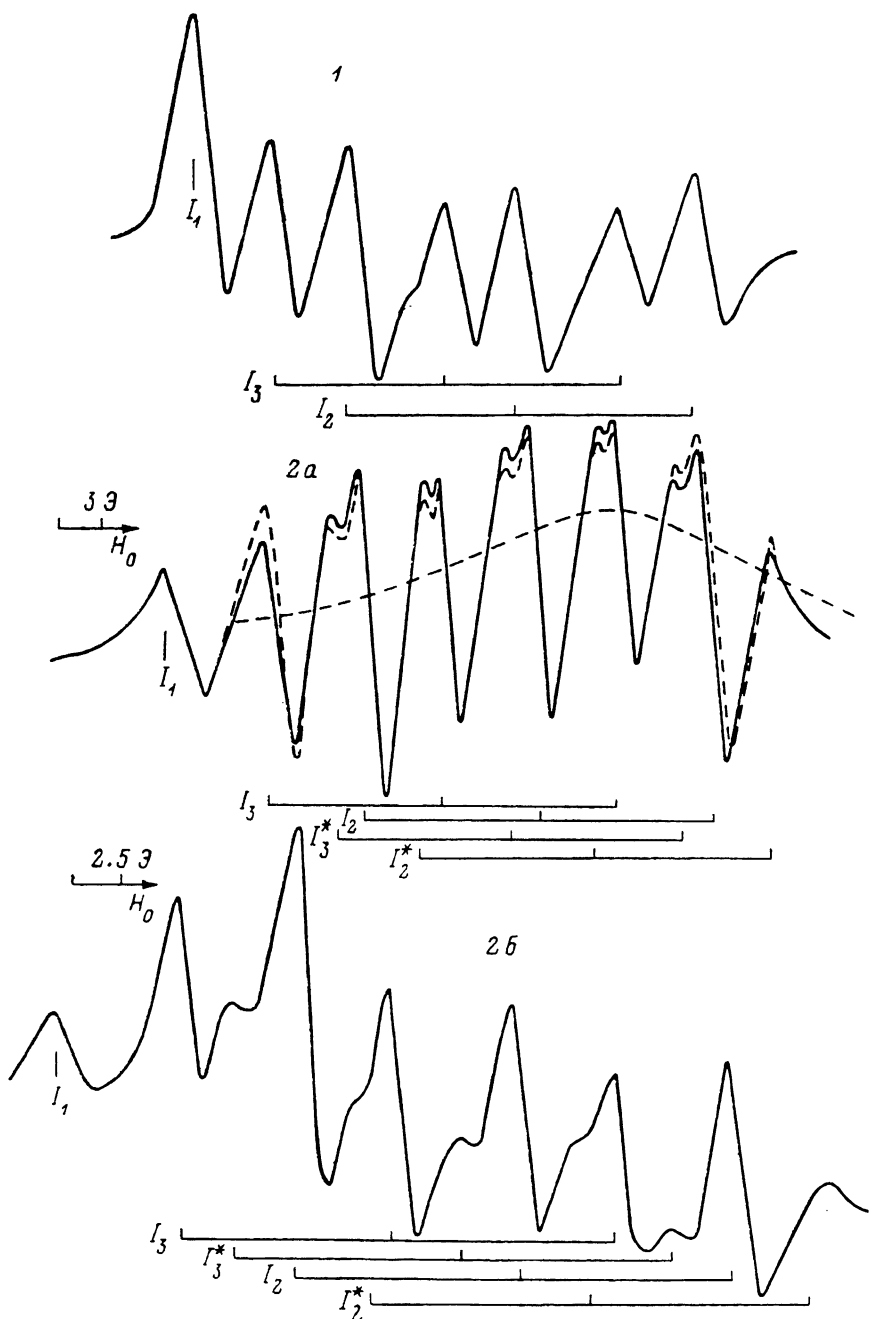


Рис. 1. Вид спектра ЭПР азота в $6HSiC$ (1), в $6HSi_{1-x}CGe_x$ при $x=0.01$ (2а), 0.001 (2б) и его огибающей (3).

Штриховая линии — расчетный спектр. $(N_D - N_A) \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. $H_0 \parallel c$, $\nu = 140 \text{ ГГц}$. $T = 4.2 \text{ К}$.

позициям азота, а одиночная линия с анизотропной шириной — гексагональной позиции.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР азота в образцах $6HSiC$, выращенных методом Лелли, и в $6HSi_{1-x}CGe_x$ с $x=0.01$ (2а) и 0.001 (2б) при ориентации магнитного поля параллельно главной оси кристалла ($H_0 \parallel c$).

Как видно из этого рисунка, в твердом растворе $6HSiC : Ge$ наблюдаются два дополнительных спектра ЭПР азота I_2^* и I_3^* , причем интенсивности дополнительных спектров ЭПР азота I_i пропорциональны концентрации германия. На рис. 1 спектр, обозначенный штрихами, был смоделирован на машине для $6HSi_{1-x}CGe_x$ ($x=0.01$). Спектр представляет собой сумму гауссовых линий с одинаковой шириной. Оказалось, что при $x=0.01$ интенсивности линий дополнительных спектров составляют 40 % интенсивности линий соответствующих им основных спектров азота I_i ($i=2, 3$). Кроме того, нужно отметить, что в твердом растворе $6HSiC : Ge$ на спектр ЭПР азота накладывается широкая линия лоренцевой формы (спектр 3 на рис. 1). Появление двух дополнительных спектров ЭПР азота в твердом растворе $SiC : Ge$ говорит о наличии двух типов центров азота, в окрестности которых находятся атомы Ge.

Величины расщеплений между пиками сверхтонких компонент спектров I_2^* , I_3^* совпадают со сверхтонкими расщеплениями спектров I_2 , I_3 . Этот факт является доводом в пользу того, что оба спектра относятся к азоту в кубической позиции. Для спектров I_2^* и I_3^* наблюдаются сдвиги g -факторов относительно g -факторов соответствующих им спектров I_2 и I_3 . Параметры спектров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР азота в твердом растворе $6HSiC : Ge$ и ЭС $6HSiC$

I_i	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \Delta H, \vartheta$
$6HSiC : Ge$			
I_1	2.0049 ± 0.0001	2.0031 ± 0.0003	$\Delta H_{\parallel} = 2.5$ $\Delta H_{\perp} = 1.6$ 12 ± 0.2
I_2	2.0038 ± 0.0001	2.0032 ± 0.0001	12 ± 0.2
I_3	2.0041 ± 0.0001	2.0027 ± 0.0001	12 ± 0.2
I_2^*	2.0036 ± 0.0001	2.0032 ± 0.0001	12 ± 0.2
I_3^*	2.0039 ± 0.0001	2.0027 ± 0.0001	12 ± 0.2
ЭС $6HSiC$			
I_1	2.0049 ± 0.0001	2.0031 ± 0.0003	$\Delta H_{\parallel} = 2.5$ $\Delta H_{\perp} = 1.6$ 12 ± 0.2
I_2	2.0038 ± 0.0001	2.0032 ± 0.0001	12 ± 0.2
I_3	2.0041 ± 0.0001	2.0027 ± 0.0001	12 ± 0.2
I^*	2.0044 ± 0.0001	2.0029 ± 0.0003	7.5 ± 0.2
I_2^*	2.0036 ± 0.0001	2.0032 ± 0.0001	12 ± 0.2
I_3^*	2.0039 ± 0.0001	2.0027 ± 0.0001	12 ± 0.2

Примечание. ΔH — ширина линии ЭПР. Приведены данные с относительной точностью измерения g -фактора, характеризующей разрешающую способность спектрометра.

Рассмотрим характер распределения Ge по узлам решетки карбида кремния. Будем исходить из предположения, что Ge замещает атомы Si. Поскольку S-подобная часть волновой функции донора сосредоточена главным образом на узлах углерода [16], то присутствие атомов Ge не влияет на величину сверхтонкой константы, если он не занимает узлы кремния, ближайšie к азоту. Вероятность Ge занимать узлы в первой кремниевой сфере окружения азота при концентрации 0.01 и 0.001 % мала, и мы не будем учитывать такие центры. Ближайšie к азоту кремниевые плоскости находятся на расстояниях $d, 3d, 5d, 7d$ от атомов азота по оси c ,

Распределение кремниевых узлов на группы атомов, равноудаленных от донора

	Сфера				
	I	II	III	IV	V
n_i	(11)	(11); (31); (51)	(13); (52); (71)	(32); (53); (72)	(33); (73)
$R_{n_i}, \text{Å}$	1.88	3.6	4.7	5.6	6.4
$R_{n_i}^{-3}, \text{Å}^{-3}$	0.15	0.022	0.01	0.0055	0.0040
N	3	12	12	15	12

где $d=0.63 \text{ Å}$ [11]. Атом Ge, замещающий узел кремния на оси c , проходящий через донор, не дает вклада в сдвиг g -фактора в параллельной ориентации магнитного поля ($H_0 \parallel c$). Действительно, пусть $V(R)$ — потенциал возмущения, обусловленный атомом Ge, сидящим в точке R (начало координат на доноре). Тогда сдвиг g -фактора донорного электрона в ориентации $H_0 \parallel c$, определяется изменением орбитального движения до-

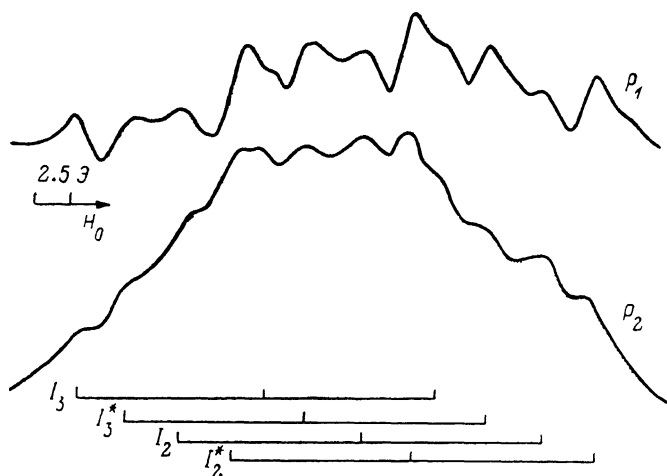


Рис. 2. Вид огибающей спектра ЭПР азота в $6HSiC:Ge$ при различном уровне СВЧ мощности. $P_1 < P_2$.

норного электрона с волновым вектором k_0 в минимуме зоны проводимости под действием градиента потенциала $V(R)$

$$\Delta g_{\parallel} \sim |\langle \psi_0 | [\nabla V(R) \times k_0]_{\parallel} | \psi' \rangle | / (E' - E_0). \quad (1)$$

Из (1) видно, что в Δg_{\parallel} вносят вклад только x, y проекции градиента потенциала. Поэтому следует рассмотреть все возможные варианты замещения узлов кремния атомом Ge. Если рассматривать последовательно все ближайшие сферы окружения вокруг оси c по кремниевым плоскостям, то анализ показывает, что узлы Si следующим образом разбиваются на равноудаленные от донора группы кремниевых узлов. Пусть R_{n_i} характеризуется двумя индексами: $n=1, 3, 5, 7$ нумерует ближайшие к донору кремниевые плоскости; i нумерует ближайшие к оси c окружности на кремниевой плоскости, проходящие через равноудаленные узлы Si.

В табл. 2 представлены распределение кремниевых узлов на группы атомов, равноудаленных от донора, а также величины $R_{n_i}^{-3}$, поскольку сдвиг g -фактора, обусловленный точечным дефектом на расстоянии R , пропорционален R^{-3} [12] и N — числу равноудаленных узлов. Более удаленные сферы дают незначительный вклад в сдвиг g -фактора.

Все доноры, в ближайшей окрестности которых 54 узла не заняты ни одним атомом Ge, дают спектр ЭПР, который наблюдается в образцах без Ge. Концентрация таких центров равна $(1-x)^{53}=0.58$. Вклад оставшихся 42 % доноров распределен в спектре ЭПР следующим образом. Если один из 27 узлов с расстоянием от донора 5.6 и 6.4 Å (табл. 2) будет занят атомом Ge, то такие доноры имеют близкие по величине сдвиги g -фактора и определяют наблюдаемые дополнительные отщепленные спектры ЭПР азота I_2^* и I_3^* . При замещении одного из 12 атомов Si атомом Ge на расстоянии 4.7 Å донор дает вклад 8 % в спектр ЭПР со сдвигом g -фактора, примерно вдвое большим, чем сдвиг спектров I_2^* и I_3^* относительно I_2 , I_3 . При замещении Ge одного из 12 атомов Si на расстоянии 3.6 Å донор дает вклад 10 % в спектр ЭПР со сдвигом g -фактора, в четыре раза большим, и, наконец, 3 %-ный вклад в дальние хвосты спектра ЭПР дают доноры, имеющие атом Ge в одном из трех ближайших узлов кремниевой плоскости на расстоянии d от донора. Ввиду того что мы имеем спектр высокого разрешения и что каждая отщепленная компонента упирана из-за присутствия Ge в более далеких сферах, все малоинтенсивные вклады (3, 8 и 10 %) дают широкую огибающую спектра ЭПР, неоднородно-уширенную за счет разброса g -фактора. Эта огибающая наблюдается (рис. 1, спектр 3). С ростом мощности СВЧ спектр ЭПР ведет себя в соответствии с теорией Портиса, так что весь спектр растет по интенсивности и приобретает лоренцеву форму огибающей спектра ЭПР (рис. 2).

Таким образом, можно сделать вывод, что распределение Ge по узлам кремния в $6HSiC$ носит случайный характер.

Обратимся теперь к результатам исследования спектров ЭПР азота в слоях $6HSiC$, выращенных при избытке Si. На рис. 3 приведен спектр ЭПР азота в ЭС $6H SiC$ при ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно главной оси кристалла ($H_0 \parallel c$, $H_0 \perp c$). Как видно из рис. 3, в таких слоях $SiC\langle Si \rangle$ наблюдаются три дополнительных спектра ЭПР азота I^* , I_2^* , I_3^* . Параметры спектров приведены в табл. 1.

Величины расщеплений между пиками сверхтонких компонент спектров I_2^* , I_3^* совпадают со сверхтонкими расщеплениями азота спектров I_2 , I_3 . Это указывает на то, что оба спектра относятся к азоту в кубической позиции.

Сдвиги g -факторов спектров I_2^* и I_3^* относительно спектров I_2 и I_3 совпадают по величине со сдвигом g -факторов спектров I_2^* и I_3^* в твердом растворе $6HSi_{1-x}C : Ge_x$ ($x=0.01$).

Третий спектр ЭПР азота имеет изотропную константу $СТС A = 7.5 \text{ Э}$, меньшую по величине, чем константа $СТС$ спектров ЭПР от кубических позиций азота.

Величина анизотропии g -фактора спектра I^* совпадает по величине с анизотропией g -фактора спектра I_3 , соответствующего атомам азота, имеющим вторую кремниевую сферу окружения на расстоянии $5d$. Появление спектра ЭПР азота с меньшей константой $СТС$ свидетельствует о наличии в ЭС центров, у которых изменилась симметрия первой углеродной сферы окружения донора. Если предположить, что этот спектр относится к кубической позиции азота, то таких спектров должно было бы наблюдаться два. Если же предположить, что деформация решетки в ЭС уменьшает аксиальное напряжение вдоль оси c в гексагональной позиции азота так, что константа $СТС$ увеличилась, то ее анизотропия при этом должна сохраниться. К такому изменению константы $СТС$ гексагональной позиции могла бы привести деформация одноосного сжатия или растяжения вдоль главной оси кристалла c [13].

Появление же в спектре ЭПР азота одного спектра с меньшей, но изотропной константой свидетельствует о том, что в $SiC : Si$ существуют такие атомы азота в гексагональной позиции, у которых нарушена симметрия первой углеродной сферы окружения — отсутствует элемент симметрии — плоскость зеркального отражения в углеродной подрешетке [9]. В результате нарушается в данной области кристалла специфика зонной струк-

туры гексагонального политипа SiC, в которой нарушение принципа независимости зон приводит к почти антисимметричной волновой функции донора с малой константой сверхтонкого взаимодействия (СТВ) [8]. Теперь подмешивание волновой функции возбужденной «мини-зоны» к основной мало и константа СТВ увеличивается. В кубических позициях симметрия окружения понижается вблизи макродефекта и константа СТВ уменьшается. Неэквивалентность гексагональной и кубической позиции атомов

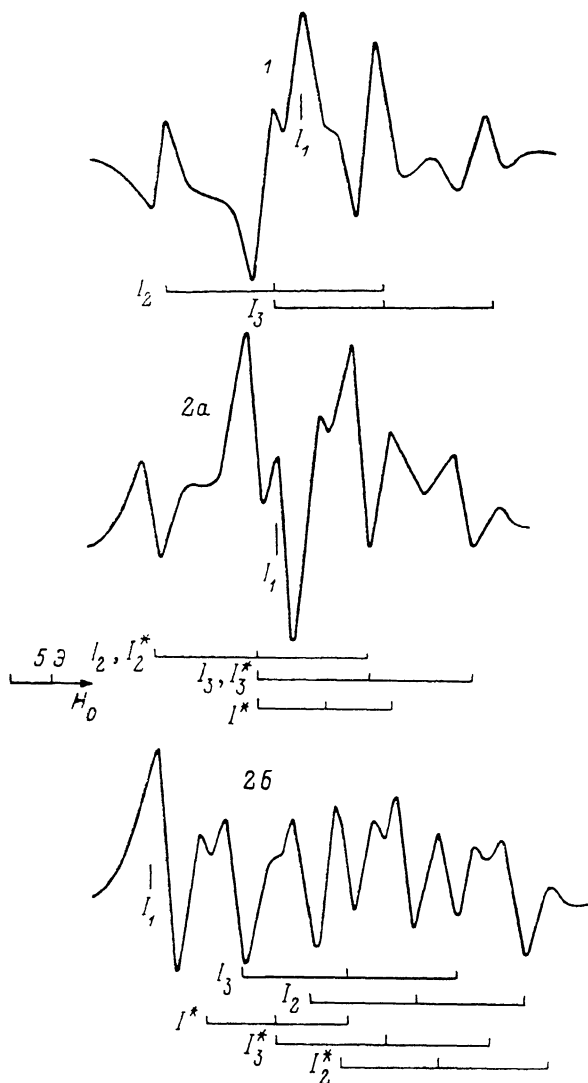


Рис. 3. Вид спектра ЭПР азота в $6HSiC$ (1) и ЭС $6HSiC : Si$ (2).

$T = 4.2$ К. $\nu = 142$ ГГц. $H_0 \perp c$ (1, 2a), $H_0 \parallel c$ (2б).

в решетке теряется, они становятся неразличимыми, и все три позиции донора, попадающие в область деформации решетки, должны давать один и тот же спектр.

Рассмотрим теперь вопрос, какой же характер деформации вызывают искажения решетки в образцах $6HSiC : Si$, которые приводят к наблюдению дополнительных спектров ЭПР азота.

Как видно из рис. 3, интенсивности линий спектров I_i и I_i^* сравнимы по величине и спектры I_i и I_i^* в ЭС $6HSiC$ наблюдаются одновременно, что говорит о локальном характере деформации. Появление же в спектре ЭПР азота спектра I^* с $A = 7.5$ Э говорит о том, что в ЭС $SiC : Si$ локаль-

ная деформация порождена протяженным дефектом (в данном случае — микрокластерами избыточного кремния [2]), вблизи границ которого происходит нарушение симметрии первой углеродной сферы окружения азота.

Сдвиг g -факторов спектров ЭПР от кубических позиций азота обусловлен разбросом случайных напряжений вдали от микрокластера.

В заключение авторы выражают благодарность И. М. Зарицкому за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1377—1383.
- [2] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н. // Широкозонные полупроводники. Махачкала, 1988.
- [3] Левин В. И., Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. // ФТН. 1984. Т. 18. № 7. С. 1194—1198.
- [4] Водаков Ю. А., Гончаров Е. Е., Ломакина Г. А. и др. // ФТН. 1987. Т. 21. № 2. С. 207—211.
- [5] Vodakov Yu. A., Mokhov E. N., Ramm M. G., Roenkov A. D. // Krist. u. Techn. 1979. V. 14. N 6. P. 729—741.
- [6] Мохов Е. Н., Махмудов Б. С., Усманова М. М., Юлдашев Г. Ф. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 6. С. 377—380.
- [7] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 8. С. 2532—2534.
- [8] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Петренко Т. Л. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2531—2532.
- [9] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Мохов Е. Н., Шанила Б. Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 50—59.
- [10] Li J., Liu-Chung P. J. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 2. P. 1130—1137.
- [11] Weltner W. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 6. P. 2469—2483.
- [12] Stoneham A. M. // Rev. Mod. Phys. 1969. V. 41. N 1. P. 82—108.
- [13] Wilson D. K., Feher G. // Phys. Rev. B. 1961. V. 124. N 4. P. 1068—1083.

Институт полупроводников АН УССР

Киев

Донецкий физико-технический институт АН УССР

Донецк

Физико-технический институт

им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Ленинград

Поступило в Редакцию

21 августа 1989 г.