

Радиоспектроскопия широкозонных полупроводников: SiC и GaN

© П.Г. Баранов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Pavel.Baranov@pop.ioffe.rssi.ru

Доклад на юбилейной конференции ФТИ им. А.Ф.Иоффе "Physics at the Turn of the 21st Century" посвящен последним исследованиям методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основных примесей в широкозонных полупроводниках SiC и GaN, которые весьма вероятно являются наиболее перспективными материалами для микроэлектроники и квантовой полупроводниковой электроники на пороге 21 века.

Карбид кремния находит все большее применение как материал для приборов микроэлектроники, работающих в экстремальных внешних условиях, которых, к сожалению, грядущий век готовит предостаточно. Использование полупроводниковых материалов III–V на основе нитридов обещает решение проблемы полупроводниковых лазеров, работающих в ультрафиолетовом и видимом диапазонах.

Работа состоит из трех основных частей и представляет результаты исследований последних пяти лет, выполненных главным образом в ФТИ, а также в результате сотрудничества с рядом европейских институтов.

В первой части представлены результаты исследования основных акцепторов в SiC элементов III группы (B, Al, Ga), двойного акцептора Be и занимающего несколько особое место Sc.

Вторая часть посвящена исследованию элементов переходных металлов в SiC и GaN, образующих в запрещенной зоне, как правило, ряд глубоких уровней.

В третьей части кратко представлены результаты наших исследований редкоземельных элементов в SiC.

I. ЭПР акцепторов SiC

1. Элементы III группы (B, Al, Ga)

1.1. Элементы III группы с мелкими уровнями. Элементы III группы (B, Al, Ga) являются основными акцепторными примесями в SiC, которые используются для создания материалов *p*-типа. До последних лет считалось, что *B* обладает двумя уровнями: мелким, так называемый мелкий бор (*sh B* — *shallow B*) и глубоким, глубокий бор (*d B* — *deep B*). Что касается Al и Ga, то предполагалось, что эти примеси характеризуются только мелкими уровнями, что делало их более привлекательными для применений. В качестве примера на рис. 1 представлена система различных акцепторных уровней для *6H*-SiC. В кристалле *6H*-SiC имеются одна гексагональная (*h*) и две квазикубические (*k*) кристаллографически-неэквивалентные позиции, если рассматривать вторые координационные сферы. Обращает на себя внимание тот факт, что энергетические уровни мелкого бора глубже, чем мелкого алюминия, хотя логически должна бы наблюдаться обратная картина, как, например, в кремнии, где уровень бора

мельче по сравнению с уровнем алюминия. Акцепторы III группы с мелкими уровнями в SiC были исследованы различными радиоспектроскопическими методами в работах [1–11]. Важным результатом, полученных методами ЭПР и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) в SiC, является обнаружение резкого отличия свойств мелких акцепторов бора от свойств других акцепторов элементов III группы алюминия и галлия: *g*-факторы мелкого алюминия и мелкого галлия характеризуются сильной аксиальной симметрией вдоль гексагональной оси кристалла (в кубическом SiC спектры ЭПР мелкого Al и Ga не наблюдались) и отражают симметрию вершины валентной зоны, т.е. могут быть описаны в приближении эффективной массы. Для мелкого бора такое приближение не применимо, поскольку *g*-фактор в этом случае практически изотропен вблизи *g* = 2.0. Анизотропия спектров ЭПР чрезвычайно мала и при низких температурах симметрия является аксиальной вдоль *c*-оси только для акцепторов мелкого бора в *h*-позициях. В *k*-позициях локальная ось *z* мелкого бора совпадает с остальными направлениями связей Si–C, отличных от оси *c*; для кубического SiC (в котором в отличие от алюминия и галлия наблюдались спектры ЭПР мелкого

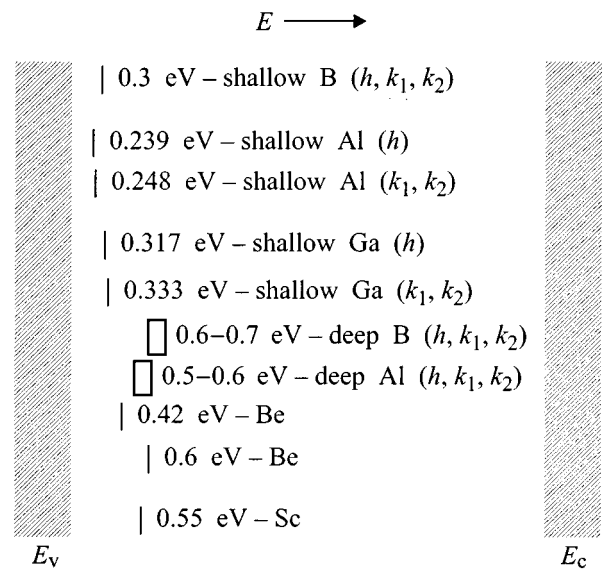


Рис. 1. Схема энергетических уровней основных акцепторов в *6H*-SiC, взятая из работы [11].

бора) ось z совпадает с направлениями $\langle 111 \rangle$ кристалла. При этом во всех случаях $\sim 40\%$ спиновой плотности локализовано на одном из ближайших к бору атомов углерода, расположенного вдоль локальной оси симметрии z мелкого бора. Величина спиновой локализации на атоме бора мала (порядка 1%) и сравнима с подобными величинами для акцепторов алюминия и галлия, однако в последних двух случаях спиновая плотность, по-видимому, распределена равномерно вокруг примеси, главным образом на атомах углерода в соответствии со структурой валентной зоны SiC.

На основании экспериментальных исследований и теоретических расчетов сделан вывод, что акцепторный атом замещает кремний в SiC и решающую роль играет различие в размерах бора, с одной стороны, и алюминия и галлия, с другой. Различие в ионных радиусах между акцептором и кремнием $\Delta R = R(A^{3+}) - R(Si^{4+})$ равно -0.19 , $+0.09$ и $+0.20 \text{ \AA}$ для $A = B, Al$ и Ga соответственно. Выбор ионных радиусов базировался на упрощенном предположении, что кристалл SiC состоит из ионов Si в валентном состоянии Si^{4+} и связывающих электронов. В такой модели акцептор находится в валентном состоянии A^{3+} . Таким образом, физические свойства мелких акцепторов зависят от соотношения между размерами акцептора и кремния. Для бора, радиус которого меньше радиуса кремния, характерно нецентральное (off-centre) положение бора. При этом бор смещается из своего равновесного положения в центре тетраэдра и располагается ближе к центру плоскости, образованной тремя ближайшими атомами углерода. В результате нарушается sp^3 -гибридизация и спиновая плотность перераспределяется на четвертый атом углерода, отстоящий на большем расстоянии от атома бора. Вследствие этого в плоскости образуется треугольная группировка вокруг центрального атома бора типа BC_3 с sp^2 -гибридизацией. Подобные модели реализуются как для гексагональной позиции бора, так и для квазикубических. В последних случаях сдвиги бора происходят вдоль направлений связей Si-C, не совпадающих с осью c . Для Al и Ga, имеющих атомные радиусы больше радиуса Si, реализуются, очевидно, центральное положение примеси и sp^3 -гибридизация и, как следствие, массо-подобные свойства акцепторов. Во всех случаях акцептор (B, Al, Ga) нейтрален, и в случае бора наблюдается неравномерность в распределении спиновой плотности вблизи примеси из-за ее нецентральности. В результате, также уровень мелкого бора становится более глубоким, по нашим оценкам примерно на 0.05 eV , по сравнению с ожидаемым в случае центрального положения примеси. Следует отметить, что подобная ситуация известна в кремнии, где уровень доноров азота глубже по сравнению с фосфором из-за нецентрального положения примеси азота.

1.2. Элементы III группы с глубокими уровнями. Следующим этапом в изучении акцепторов B, Al и Ga было обнаружение и исследование спектров ЭПР глубокого B, глубокого Al и глубокого Ga. При этом следует отметить, что если наличие уровней

глубокого B было общепризнано и наша задача состояла в поисках спектров ЭПР таких центров, в случае с алюминием и галлием существовало мнение, что эти примеси образуют только мелкие акцепторные уровни. Спектры ЭПР глубокого бора в кристаллах $6H$ -SiC были обнаружены и изучены в работах [5,12–14], т.е. более чем через 30 лет после наблюдения ЭПР мелкого бора [1]. Центр глубокого бора имеет симметрию, близкую к аксиальной. При этом анизотропия g -фактора примерно на порядок больше по сравнению с мелким бором, а локализация электрона на боре так же мала как и в случае мелкого бора.

Спектры ЭПР, подобные спектрам глубокого бора, были обнаружены в кристаллах, активированных галлием и алюминием. Качественно ориентационные зависимости спектров ЭПР для глубокого бора и новых спектров алюминия и галлия близки, только g -факторы g_{\parallel} существенно большие для центров алюминия и галлия, и близки к подобным характеристикам для мелких Al и Ga. Однако во всех случаях для глубоких B, Al и Ga $g_{\perp} \cong 2.0$, т.е. эти центры не могут быть описаны в приближении эффективной массы. Удивительным результатом явилось то, что первое наблюдение глубоких центров, связанных с алюминием и галлием в SiC, были сделаны методами ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Из данных ОДМР [5,11] и их корреляции с результатами ЭПР исследований следует, что глубина уровней глубокого бора составляет $0.6\text{--}0.7 \text{ eV}$, тогда как уровень глубокого алюминия на $\sim 0.1 \text{ eV}$ мельче (рис. 1).

На основании всего комплекса радиоспектроскопических исследований была предложена модель микроструктуры центров глубокого B, глубокого Al и глубокого Ga, представляющая собой пару в виде атома примеси (B, Al, Ga) в позиции кремния и расположенной рядом вакансии углерода. При этом направление "примесь-вакансия" совпадает с c -осью кристалла как для h , так и для k -позиций в гексагональных поли типах SiC и с направлением $\langle 111 \rangle$ в кубическом SiC. В этой модели неспаренный электрон главным образом локализован на вакансии углерода.

Наличие глубоких уровней у всех элементов III группы приводит к процессу самокомпенсации при изготовлении материалов SiC p -типа и требует дальнейшего совершенствования технологического процесса.

2. Акцепторы бериллия и скандия

2.1. Бериллий. Бериллий является двойным акцептором в SiC (рис. 1). Акцепторы Be были исследованы методами ЭПР и ДЭЯР в работах [15,16]. Форма спектров ЭПР бериллия и их ориентационные зависимости существенно зависят от температуры регистрации и претерпевают изменения в области температур выше 10 и 50 K . В области температур ниже 10 K наблюдались спектры ЭПР трех типов центров с симметрией близкой к аксиальной, относящихся к двум квазикубическим и гексагональным позициям бериллия

Примеси элементов переходных металлов в различных зарядовых состояниях, изученных в кристаллах SiC и GaN

SiC

free atom	Sc ($3d^1 4s^2$)	Ti ($3d^2 4s^2$)	V ($3s^3 4s^2$)	Cr ($3d^5 4s^1$)	Mo ($4d^5 5s^1$)	Ta ($5d^3 6s^2$)
A^{2-}	Sc $^{2+}$ ($3d^1$) $S = 1/2$			Cr $^{2+}$ ($3d^4$) $S = 2$		
A^-	Sc $^{3+}$ ($3d^0$) $S = 0$	Ti $^{3+}$ ($3d^1$) $S = 1/2$	V $^{3+}$ ($3d^2$) $S = 1$	Cr $^{3+}$ ($3d^3$) off-centre $S = 3/2$	Mo $^{3+}$ ($4d^3$) $S = 3/2$	Ta $^{3+}$ ($5d^2$)? $S = 1$
A^0	Sc acceptor $S = 1/2$	Ti $^{4+}$ ($3d^0$) $S = 0$	V $^{4+}$ ($3d^1$) $S = 1/2$	Cr $^{4+}$ ($3d^2$) $S = 1$	Mo $^{4+}$ ($4d^2$) $S = 1$	
A^+			V $^{5+}$ ($3d^0$) $S = 0$	Cr $^{5+}$ ($3d^1$) $S = 1/2$	Mo $^{5+}$ ($4d^1$) $S = 1/2$	

GaN

free atom	Mn ($3d^5 4s^2$)	Fe ($3d^6 4s^2$)	Ni ($3d^8 4s^2$)
A^-	Mn $^{2+}$ ($3d^5$) $S = 5/2$		
A^0		Fe $^{3+}$ ($3d^5$) $S = 5/2$	Ni $^{3+}$ ($4d^7$) $S = 3/2$

Примечание. Считается, что примеси замещают Si (Ga) в этих кристаллах. Подчеркнуты состояния, наблюдавшиеся в кристаллах методом ЭПР.

в 6H-SiC. При температурах выше 50 К симметрия двух центров бериллия, отнесенных нами к квази-кубическим позициям бериллия, ниже аксиальной с осью z , направленной вдоль одной из связей Be–C, не совпадающей с осью c . Предполагается, что из-за малого радиуса по сравнению с кремнием, атом бериллия подобно мелкому бору занимает нецентральное положение в узле кремния, т.е. сдвигается из центра тетраэдра по направлению к центру плоскости трех атомов углерода и удаляется от четвертого атома углерода с наибольшей спиновой плотностью. В отличие от мелкого бора, в котором бор нейтрален, бериллий должен быть отрицательно заряжен.

2.2. Скандий. Скандий может служить некоторым мостом между акцепторами и переходными элементами: с одной стороны, это элемент III группы, с другой стороны, он является первым элементом в группе переходных металлов. Этот факт отражен в таблице, где Sc в нейтральном состоянии (A^0) в замещающем Si положении (четыре валентных электрона участвуют в связях с четырьмя атомами C) является акцептором, а в состоянии A^{2-} имеет один неспаренный d -электрон. Наблюдались спектры ЭПР по крайней мере трех типов акцепторов Sc [15,17]. Эти спектры как и в случаях с акцепторами мелкого В и Ве существенно зависят от температуры. Выше ~ 30 К они имеют аксиальную симметрию, а при низких температурах симметрия понижается. Наряду со спектрами акцепторов Sc, наблюдались сигналы ЭПР, которые нами приписываются ионам Sc $^{2+}$, однако это уже предмет обсуждения следующей главы. Следует добавить, что в спектрах ОДМР в кристаллах SiC с примесью Sc нами наблюдались интенсивные анизотропные сигналы [5], которые по аналогии с примесью Ti [18] могут быть приписаны экситонам, связанным на акцепторах Sc.

II. Элементы переходных металлов в SiC и GaN

Элементы переходных металлов могут входить в виде неконтролируемых примесей в SiC и GaN и при этом создавать глубокие уровни в запрещенной зоне. Каждая примесь, как правило, входит в кристалл в нескольких зарядовых состояниях и оказывает существенное влияние на электрические и оптические характеристики материала. Весьма перспективно контролируемое использование этих примесей для создания полупроводниковых подложек при изготовлении приборных структур. Однако до начала наших работ были обнаружены и исследованы методами ЭПР только титан и ванадий в SiC [19] и железо в GaN [20]. В таблице представлены элементы переходных металлов в различных зарядовых состояниях, исследованных в SiC и GaN к настоящему времени. Подчеркнуты зарядовые состояния, которые наблюдались методом ЭПР [21–24]. В настоящей работе хотелось бы отметить, что все имеющиеся данные хорошо согласуются с предположением, что примесные ионы переходных элементов находятся в замещающем положении на месте кремния в SiC или галлия в GaN. Если в случае GaN такое предположение не оспаривается, то для SiC существуют противоречивые мнения, основанные главным образом на том, что в кремнии переходные элементы чаще занимают междоузельные положения. В качестве примера рассмотрим ион Cr $^{3+}$, для которого спектр ЭПР [21] хорошо объясняется нецентральным (off-center) положением хрома в узле кремния (рис. 2). Наблюдаемая суперсверхтонкая структура может быть хорошо объяснена взаимодействием этого иона с шестью эквивалентными атомами ^{29}Si и тремя эквивалентными атомами ^{29}Si второй координационной

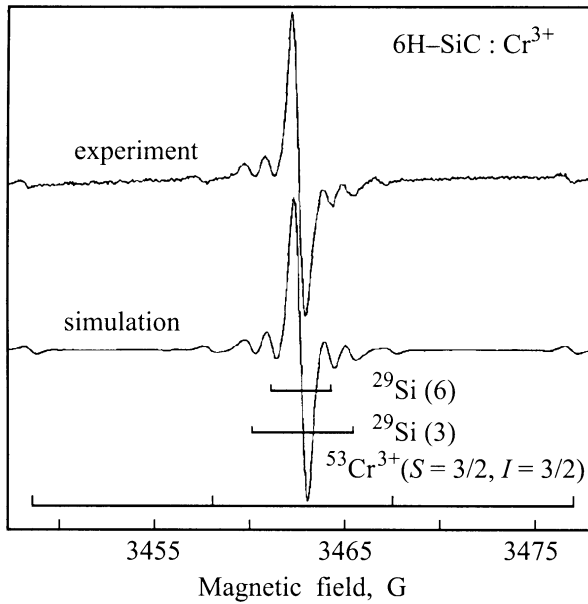


Рис. 2. Спектр ЭПР для одного из квазикубических положений ионов Cr^{3+} в $6H\text{-SiC}$, зарегистрированный на частоте 9.5 GHz при 4.5 K в ориентации магнитного поля, параллельной гексагональной оси кристалла. Внизу показан симулированный спектр, в котором для расчетов использовались следующие параметры (в MHz): константа сверхтонкого взаимодействия с ^{53}Cr равная 26.5, константа суперсверхтонкого взаимодействия с шестью эквивалентными ионами ^{29}Si второй координационной сферы равная 8.4 и константа суперсверхтонкого взаимодействия с тремя эквивалентными ионами ^{29}Si второй координационной сферы равная 14.56.

сферы. Такая ситуация возникает при сдвиге иона хрома вдоль оси c [21]. Для ионов Cr^{2+} (которые наблюдались нами только в кристаллах $6H\text{-SiC}$, выращенных на C -стороне) константа сверхтонкого взаимодействия равна 15.8 G, т. е. в ~ 1.7 раза больше по сравнению с Cr^{3+} , нецентральность не была обнаружена. Нецентральность не наблюдалась и для других ионов переходных элементов. В частности для ионов Mo^{4+} может быть выделена только одна константа суперсверхтонкого взаимодействия с 12 эквивалентными атомами ^{29}Si второй координационной сферы равная 8.2 G (23 MHz).

К опубликованным нами ранее результатам следует добавить, что наряду с ионами хрома в SiC , находящимися в регулярном окружении, наблюдались спектры ЭПР комплексов со спином $S = 3/2$, в состав которых, по-видимому, входит хром с локальными осями, направленными вдоль связей Si-C . Обнаружены также спектры ЭПР, которые могут быть приписаны ионам Ta^{3+} , с константой сверхтонкой структуры порядка 150 G, при этом со спектрами ЭПР коррелируют 5 линий люминесценции в инфракрасной области с длинами волн при 5 K (в eV) 1.074, 1.049, 1.031, 1.011, 0.999 ($6H\text{-SiC}$). Более детальная информация об исследованиях в этой области изложена в нашем докладе [25].

III. Редкоземельные элементы в SiC

В последнее время широкое распространение получили поиски полупроводниковых материалов с примесью редкоземельных элементов для создания оптических приборов. Особое место занимают ионы Er^{3+} , имеющие люминесценцию с длиной волны $1.54 \mu\text{m}$, которая совпадает с окном прозрачности волоконной оптики. Полагаем, что SiC может быть успешно использован для этих целей, поскольку этот материал имеет широкую запрещенную зону, что важно для эффективной люминесценции Er^{3+} , с другой стороны, элементы микроэлектроники на основе $\text{SiC}:\text{Er}$, по-видимому, могут быть непосредственно сопряжены с кремниевыми элементами. Нами решена проблема введения ионов Er^{3+} в объемные кристаллы SiC в процессе выращивания [26]. В этих кристаллах впервые наблюдались интенсивные сигналы ЭПР нескольких типов ионов Er^{3+} . Более детальная информация об исследованиях редкоземельных элементов в SiC изложена в нашем докладе [25].

Работа была частично поддержана РФФИ (грант № 98-02-18241).

Список литературы

- [1] H.H. Woodbury, G.W. Ludwig. Phys. Rev. **124**, 1083 (1961).
- [2] А.Г. Зубатов, И.М. Зарицкий, С.Н. Лукин, Е.Н. Мохов, В.Г. Степанов. ФТТ **27**, 2, 322 (1985).
- [3] Н.П. Баран, В.Я. Братусь, А.А. Бугай, В.С. Вихнин, А.А. Климов, В.М. Максименко, Т.Л. Петренко, В.В. Романенко. ФТТ **35**, 3135 (1993) и ссылки в ней.
- [4] K.M. Lee, Le Si Dang, G.D. Watkins, W.J. Choyke. Phys. Rev. Lett. **45**, 390 (1980).
- [5] П.Г. Баранов, В.А. Ветров, Н.Г. Романов и В.И. Соколов. ФТТ **27**, 3459 (1985); P.G. Baranov, N.G. Romanov. Applied Magnetic Resonance **2**, 361 (1991); P.G. Baranov, N.G. Romanov. Materials Science Forum **83-87**, 1207 (1992).
- [6] J. Reinke, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth. Solid State Commun **96**, 835 (1996).
- [7] T. Matsumoto, O.G. Poluektov, J. Schmidt, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. Phys. Rev. **B55**, 2219 (1997-II).
- [8] Т.Л. Петренко, В.В. Тесленко, Е.Н. Мохов. ФТП **26**, 9, 1556 (1992).
- [9] R. Mueller, M. Feege, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth. Semicond. Sci. Technol. **8**, 1377 (1993).
- [10] Т.Л. Петренко, А.А. Бугай, В.Г. Барышкхар, В.В. Тесленко, В.Д. Хаврюченко. Semicond. Sci. Technol. **9**, 1849 (1994).
- [11] P.G. Baranov. Defect and Diffusion Forum. Journal of the Defect Solid State. Scitec Publication Ltd, Trans Tech Group of Publishers, **148-149**, p. 129-160. (1997), and references therein.
- [12] P.G. Baranov, E.N. Mokhov. Semicond. Sci. Technol. **11**, 489 (1996).
- [13] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. Solid State Commun. **100**, 371 (1996).
- [14] A.v. Duijn-Arnold, T. Ikoma, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, E.N. Mokhov, J. Schmidt. Phys. Rev. **B57**, 1607 (1998-I).
- [15] П.Г. Баранов, Е.Н. Мохов. ФТТ **38**, 5, 147 (1996).

- [16] A. Hofstaetter, B.K. Meyer, A. Scharmann, P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Materials Science Forum* **264–268**, 595 (1998).
- [17] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, А.Д. Роенков, В.А. Храпцов. *ФТТ* **39**, 1, 52 (1997).
- [18] K.M. Lee, Le Si Dang, G.D. Watkins, W.J. Choyke. *Phys. Rev.* **B32**, 2273 (1985).
- [19] K. Maier, H.D. Mueller, J. Schneider. *Materials Science Forum* **83–87**, 1183 (1992).
- [20] K. Maier, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, B. Monemar, I. Akasaki, H. Amano. *Mat. Sci. Forum* **143–147**, 93 (1994).
- [21] P.G. Baranov, V.A. Khramtsov, E.N. Mokhov. *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1340 (1994).
- [22] K.F. Dombrowski, M. Kunzer, U. Kaufmann, J. Schneider, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. *Phys. Rev.* **B54**, 7323 (1996-II).
- [23] J. Baur, M. Kunzer, K.F. Dombrowski, U. Kaufmann, J. Schneider, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. *Inst. Phys. Conf. Ser.* **155**, 12, 933 (1997).
- [24] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Solid State Commun.* **101**, 611 (1997).
- [25] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, В.А. Храпцов. *ФТТ* **41**, 5, (1999).
- [26] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Solid State Commun.* **103**, 291 (1997).