

Переходные и редкоземельные элементы в широкозонных полупроводниках SiC и GaN: последние исследования ЭПР

© П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, В.А. Храмцов

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

Работа посвящена исследованиям электронного парамагнитного резонанса ионов переходных элементов в SiC и GaN и эрбия в 6H-SiC. Представлены данные по ионам Sc^{2+} и акцепторам скандия, по ионам хрома, молибдена в разных зарядовых состояниях в SiC. Изучены никель и марганец в номинально чистом GaN, выращенном сублимационным сэндвич-методом. Впервые исследован ЭПР эрбия в 6H-SiC. Эрбий идентифицирован по сверхтонкой структуре спектров ЭПР. Обсуждаются возможные модели эрбиевых центров в карбиде кремния. Наблюдалась интенсивная люминесценция ионов эрбия при комнатной температуре.

Широкозонные полупроводники SiC и GaN с большой энергией химической связи являются одними из самых перспективных материалов опто- и микроэлектроники, а также электроники высоких частот и мощностей. В ближайшем будущем на основе GaN ожидаются революционные изменения в технике записи информации. Важной проблемой является легирование SiC и GaN примесями переходных элементов, вводящих глубокие уровни в полупроводник, и создание полуизолирующих слоев этих материалов. Основным и наиболее информативным методом исследования структуры дефектов на атомном уровне является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Настоящая работа посвящена использованию метода ЭПР для исследования ряда примесных центров переходных и редкоземельных элементов в SiC.

1. Ионы переходных элементов в SiC

1.1. Скандий. В кристаллах 6H-SiC:Sc обнаружены два типа спектров ЭПР, принадлежащих скандию, которые были приписаны авторами акцепторам скандия и ионам Sc^{2+} [1]. При температурах около 40 К наблюдались сигналы акцепторов скандия Sc_a (HT), (здесь HT — high temperature) и сигналы ионов Sc^{2+} ($3d^1$, $S = 1/2$). Те и другие имеют аксиальную симметрию относительно c -оси и могут быть описаны спиновым гамильтонианом (СГ)

$$H = \mu_B \mathbf{BgS} + \mathbf{SAI}, \quad (1)$$

где S , I — электронный и ядерный спины, μ_B — магнетон Бора, \mathbf{A} — тензор сверхтонкой (СТ) структуры. Ось z параллельна c -оси кристалла. Примесь Sc была идентифицирована по СТ структуре спектров от взаимодействия с изотопом ^{45}Sc ($I = 7/2$). Параметры для Sc_a (HT): $g_{\parallel} = 2.0016$, $g_{\perp} = 2.0011$; $A_{\parallel} = 10.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 22.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; для Sc^{2+} : $g_{\parallel} = 2.0047$, $g_{\perp} = 2.002$, $A_{\parallel} = 44.6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 8.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. При понижении температуры до 4 К эти спектры исчезают, и появляется по крайней мере два разных сигнала

акцепторов Sc с более низкой симметрией, обозначенные Sc_a (LT) и Sc_{a1} (LT) (здесь LT — low temperature). Параметры Sc_{a1} (LT): $g_x = 2.001$, $g_y = 2.016$, $g_z = 2.008$; $A_x = 15.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_y = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_z = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Сигналы Sc_a (LT) не исследовались детально, но качественно их локальные оси направлены вдоль связей Si-C, не сонаправленных с осью c . Низкая симметрия низкотемпературных сигналов Sc может быть обусловлена перераспределением спиновой плотности и, возможно, нецентральной позицией атома скандия. Альтернативная возможность — более сложная структура дефекта (комплекс с вакансией углерода и т.п.).

1.2. Хром. В кристаллах 6H-SiC:Cr найдены сигналы ЭПР от ионов хрома в зарядовых состояниях Cr^{3+} ($3d^3$, $S = 3/2$) [2] и Cr^{2+} ($3d^4$, $S = 2$). Хром идентифицирован по СТ структуре спектров от ядер ^{53}Cr ($I = 3/2$). В решетке 6H-SiC можно выделить три кристаллографически неэквивалентные позиции — гексагональную (h) и две квазикубические ($k1$ и $k2$). Наблюдались сигналы Cr^{3+} в двух неэквивалентных положениях в решетке (по-видимому, $k1$ и $k2$). СТ структура надежно зафиксирована только в ориентации $B \parallel c$, для позиций $k1$: $A_{\parallel} = 8.67 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ и $k2$: $A_{\parallel} = 9.11 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Сигналы Cr^{3+} могут быть описаны СГ

$$H = g_{\parallel} \mu_B B_z S_z + g_{\perp} \mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D [S_z^2 - 1/3 S(S+1)] + \mathbf{SAI}, \quad (2)$$

где D описывает тонкую структуру. Поскольку расщепление в нулевом поле $D \gg g \mu_B B$, то наблюдается только переход $M_s = \pm 1/2$ внутри кramerсова дублета, который описывается эффективным спином $S' = 1/2$ и гамильтонианом (1) с эффективными g -факторами. Эффективные значения g -факторов: $g'_{\parallel} = 4.0, 4.02$; $g'_{\perp} = 1.97, 1.96$ для $k1$ и $k2$ -позиций соответственно. Можно показать, что экспериментальные величины g' связаны с истинными значениями g -фактора так: $g'_{\parallel} = g_{\parallel}$, $g'_{\perp} = 2g_{\perp} [1 - 3/16 (h\nu/2D)^2]$. Наши оценки показывают, что величина $D > 40 \text{ GHz}$.

Таблица 1. Параметры ионов Mn и Ni в GaN [4]

Ион	g_{\parallel}	g_{\perp}	$ D $, 10^{-4}cm^{-1}	A , 10^{-4}cm^{-1}	Примечание
$\text{Mn}^{2+} (3d^5)$	1.999	1.999	240	70	$S = 5/2$
$\text{Ni}^{3+} (3d^7)$	2.10	$\cong 4.2$	$\geq 1.5 \cdot 10^4$		$S' = 1/2$
	2.10	$\cong 2.1$			$S = 3/2$

Таблица 2. Параметры центров эрбия в 6H-SiC:Er

Спектр	g_x	g_y	g_z	A_x , 10^{-4}cm^{-1}	A_y , 10^{-4}cm^{-1}	A_z , 10^{-4}cm^{-1}
LS_1	12.2	3.35	1.5	450	124	55
LS_2	10.6	6.16	1.26	390	227	46
LS_3	9.25	7.2	1.45	353	276	53
Ax_2	8.28	8.28	1.07	290	290	38
Ax_3	8.07	8.07	1.16	285	285	41

Помимо СТ взаимодействия с ядром ^{53}Cr , обнаружено СТ взаимодействие с ядрами ближайших соседей Cr^{3+} в решетке [2]. Эти взаимодействия можно объяснить, если предположить, что атом хрома сдвинут из узла кремния вдоль оси c .

Сигнал двухвалентного хрома $\text{Cr}^{2+} (3d^4, S = 2)$, который наблюдался только в кристаллах, выращенных на C стороне SiC, может быть описан СГ (2). Параметры следующие: $g_{\parallel} = 1.987$, $g_{\perp} = 1.942$, $A \cong 15 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$, $|D| = 1.285 \text{cm}^{-1}$.

1.3. Молибден. В кристаллах 6H-SiC наблюдали сигналы ионов молибдена в двух зарядовых состояниях: Mo^{4+} и Mo^{3+} . СТ структура спектров от взаимодействия со спинами ядер изотопов $^{95}\text{Mo} (I = 5/2)$ и $^{97}\text{Mo} (I = 5/2)$ позволила однозначно определить примесь [3]. В кристаллах слабого n -типа видны сигналы $\text{Mo}^{4+} (3d^2, S = 1)$ в положениях $k1$ и $k2$, а в кристаллах сильного n -типа — только сигналы от позиции $k2$, т.е. разные положения примеси Mo^{4+} в решетке дают уровни с сильно различающимися положениями в запрещенной зоне. Положения линий могут быть описаны спиновым гамильтонианом (2). Параметры $g_{\parallel} = 1.977$, 1.975 ; $g_{\perp} = 1.976$, 1.977 ; $|D| = 1018 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ $1108 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ для $k1$ и $k2$ -позиций соответственно. Сигналы ионов $\text{Mo}^{3+} (4d^3, S = 3/2)$ наблюдались в кристаллах n -типа. Параметры $g_{\parallel} = 1.945$; $g_{\perp} = 1.969$; $|D| > 2 \text{cm}^{-1}$. Кроме того, обнаружен сигнал ионов $\text{Mo}^{5+} (4d^1)$, который может быть описан СГ (1) при $S = 1/2$; его параметры — $g_{\parallel} = 1.9679$; $g_{\perp} = 1.9747$ [3]. Сигналы Mo не наблюдаются в кристаллах p -типа, и возможно, что в этом случае равновесным является непарамагнитное состояние $\text{Mo}^{6+} (4d^0)$.

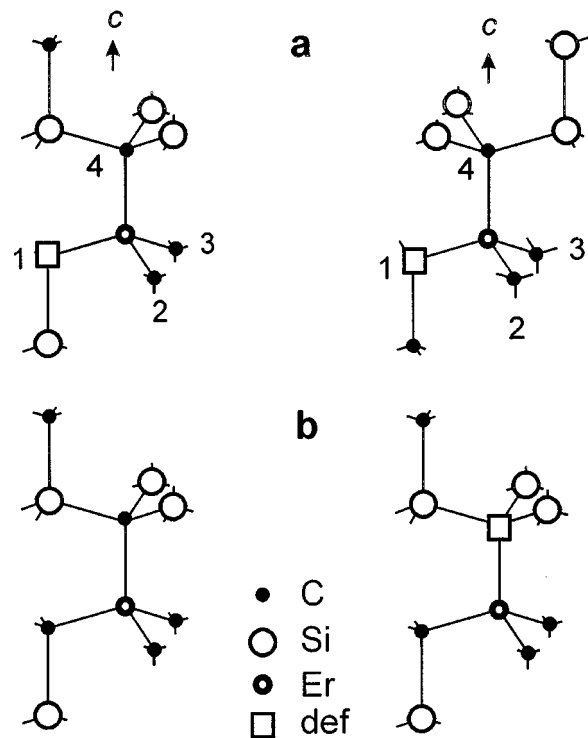
2. Mn и Ni в GaN

В номинально чистых кристаллах GaN, выращенных сублимационным сэндвич-методом, найдены сигналы ЭПР марганца и никеля [4]. Примесь марганца

определена по характерной СТ структуре спектров от взаимодействия с ядерным спином изотопа $^{55}\text{Mn} (I = 5/2, 100\%)$. Зарядовое состояние марганца — $\text{Mn}^{2+} (3d^5, S = 5/2)$. Наблюдались сигналы от ионов Ni с угловой зависимостью, характерной для системы с электронным спином $S = 3/2$ в сильном аксиальном кристаллическом поле. Зарядовое состояние никеля — $\text{Ni}^{3+} (3d^7, S = 3/2)$. Спектры Ni можно описать СГ (2) (истинный спин $S = 3/2$), или, так как кристаллическое поле сильное, $D \gg g\mu_B B$, СГ (1) (эффективный спин $S' = 1/2$). Параметры для обоих ионов приведены в табл. 1. Оба иона занимают узлы галлия в решетке GaN.

3. Эрбий в 6H-SiC

Кристаллы 6H-SiC:Er были выращены сублимационным сэндвич-методом и легированы в процессе роста. В кристаллах 6H-SiC:Er наблюдались сигналы ЭПР двух типов — низкой (орторомбической) симметрии (LS — low symmetry) и аксиальные (Ax) [5]. Обнаружена СТ структура сигналов LS , возникающая из-за взаимодействия с ядрами изотопа $^{167}\text{Er} (I = 7/2, 22.8\%)$, эти сигналы авторы приписывают примеси Er^{3+} в трех кристаллографически неэквивалентных позициях в решетке 6H-SiC. Сигналы LS можно описать СГ (1). Параметры см. в табл. 2. Структура низкосимметричных центров эрбия показана на рисунке, часть a в позициях h и k_1 . Характер угловых зависимостей показывает, что ось центра



Модели центров Er^{3+} в 6H-SiC. a — орторомбические центры в h - и k_1 -позициях. b — две модели аксиальных центров (h -позиции).

не совпадает с c -осью кристалла, а отклонена от нее на 70° (110°), и центр (ось z) ориентирован вдоль одной из связей Si–C. Такая ориентация центров показывает, что низкосимметричные центры эрбия представляют собой ион Er^{3+} в позиции кремния в комплексе с другим дефектом (вакансия углерода или кислород) в ближайшей позиции углерода, причем для любой неэквивалентной позиции дефект (см. рисунок, часть *a*) может занимать позиции углерода 1, 2 или 3, но не позицию 4.

В кристаллах $6H\text{-SiC:Er}$ было обнаружено шесть сигналов с аксиальной симметрией относительно гексагональной оси ($A_{x1} - A_{x6}$). Только для двух линий (A_{x2}, A_{x3}) была надежно зарегистрирована СТ структура. Как и в случае низкосимметричных центров, она состоит из восьми линий малой интенсивности и возникает из-за взаимодействия с ядрами ^{167}Er . Аксиальные угловые зависимости центров эрбия могут быть описаны СТ (1) (параметры в табл. 2) и объяснены двумя моделями центров, представленными на рисунке, часть *b* для h -позиции. В первой модели эрбий занимает узлы кремния в регулярной решетке. Во второй модели наряду с ионом Er^{3+} в позиции кремния имеется еще дефект в соседней позиции углерода вдоль оси c . Подчеркнем, что для аксиальных центров ось дефекта параллельна c -оси кристалла для всех неэквивалентных позиций. В кристаллах, в которых наблюдался ЭПР эрбия, была зарегистрирована интенсивная люминесценция на длине волны $1.54 \mu\text{m}$, связанная с ионами эрбия [6].

Таким образом, за последние несколько лет изучен ЭПР примесей нескольких переходных элементов, замещающих кремний в $6H\text{-SiC}$: скандия, молибдена и хрома и акцепторов скандия. Получены первые данные ЭПР по переходным примесям марганца и никеля в нитриде галлия. Впервые изучен ЭПР эрбия в SiC.

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

Список литературы

- [1] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, А.Д. Роенков, В.А. Храмов. ФТТ **39**, 1, 52 (1997).
- [2] P.G. Baranov, V.A. Khramtsov, E.N. Mokhov. *Semicond. Sci. Technol.* **9**, 1340 (1994).
- [3] 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).
- [4] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Solid Stat. Commun.* **101**, 8, 611 (1997).
- [5] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov. *Solid Stat. Commun.* **103**, 5, 291 (1997).
- [6] П.Г. Баранов, И.В. Ильин, Е.Н. Мохов, А.Б. Певцов, В.А. Храмов. ФТТ **41**, 1, 38 (1999).