

## Отжиг глубоких центров бора в карбиде кремния

© В.С. Балландович, Е.Н. Мохов<sup>†</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 апреля 2001 г. Принята к печати 25 мая 2001 г.)

Исследовано влияние отжига на эффективность высокотемпературной люминесценции в образцах  $6H$ -SiC, выращенных в различных условиях и легированных бором. Часть образцов была подвергнута радиационному облучению. Показано, что эффективность высокотемпературной люминесценции определяется содержанием в образцах глубоких центров бора, выявляемых емкостной спектроскопией как  $D$ -центры. Высокотемпературная обработка приводит к распаду  $D$ -центров, являющихся комплексами  $B_{Si}-V_C$ , при этом часть атомов бора переходит в электрически неактивное состояние. Установлено, что глубокие центры бора термически стабильны до  $\approx 1500^\circ\text{C}$ . Сохранение этих центров до более высоких температур (вплоть до  $2600^\circ\text{C}$ ) обусловлено присутствием в кристаллах SiC кластеров, являющихся источниками неравновесных углеродных вакансий. Подобные кластеры содержат кристаллы, выращенные в избытке кремния или облученные высокоэнергетическими частицами. Этим объясняется существенная зависимость как концентрации  $D$ -центров, так и температур их отжига от условий приготовления образца.

### Введение

Бор — элемент III группы образует в SiC два акцепторных центра [1,2]. Один из них, имеющий энергию ионизации 0.3–0.39 эВ, обычно наблюдается при измерении эффекта Холла в материале  $p$ -типа. Другое более глубокое энергетическое состояние бора, первоначально было обнаружено в образцах  $n$ -SiC, легированных бором методом диффузии [3]. Это состояние является активатором высокотемпературной люминесценции (ВТЛ) с максимумом излучения в диапазоне энергий 2.0–2.2 эВ для политипа  $6H$ -SiC. Анализ спектров борной люминесценции, проведенный в работе [4], позволил установить, что ВТЛ обусловлена излучательными переходами в донорно-акцепторных парах и (зона проводимости)–акцептор, с энергией ионизации последнего  $\approx 0.7$  эВ. Глубокое акцепторное состояние с энергией ионизации 0.55–0.6 эВ наблюдалось при измерении эффекта Холла в образцах  $p$ -SiC, диффузионно-легированных бором [2,5]. Аналогичный глубокий центр, связанный с бором ( $D$ -центр), был выявлен емкостной спектроскопией глубоких уровней как в  $n$ - [6,7], так и в  $p$ -SiC [8].

Измерения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) в образцах SiC(B), обогащенных изотопом  $^{13}\text{C}$ , позволили установить природу центров, инициируемых введением бора в SiC. Оказалось, что мелкий акцепторный центр в SiC(B) создает атом бора, замещающий кремний в регулярном узле решетки [9], а за глубокий центр ответствен примесно-дефектный комплекс, состоящий из атома бора и углеродной вакансии ( $B_{Si}-V_C$ ), ориентированный вдоль оси  $C$  кристалла [10].

Факторы, влияющие на формирование глубоких центров бора, изучены достаточно подробно. Установлено, что относительная доля этих центров существенно зависит от условий роста кристаллов и способа легиро-

вания [1,2,11], концентрации донорной примеси [12] и радиационного воздействия [1].

Значительно менее известно о термической стабильности глубокого бора. Между тем, поскольку  $D$ -центры являются примесно-дефектными комплексами, следует ожидать их распад при термическом отжиге. Изучению данного вопроса посвящена настоящая работа. В ней будут представлены результаты исследования эффективности ВТЛ и данные емкостных измерений для облученных и не облученных образцов SiC политипа  $6H$  различного происхождения, легированных бором при росте или методом диффузии. Показано, что термическая стабильность центров глубокого бора чрезвычайно сильно зависит от условий роста, легирования и дозы облучения. Влияние этих факторов объясняется характером их воздействия на структуру точечных дефектов в исследуемых образцах SiC.

### Методика эксперимента

Исследовались образцы SiC политипа  $6H$   $n$ -типа проводимости, выращенные методами сублимации и легированные азотом и бором. В зависимости от условий приготовления они относились к одной из трех групп:

1) кристаллы, выращенные методом Лели при температуре  $T_g \approx 2550$ – $2600^\circ\text{C}$  в условиях, близких к стехиометрическим, и легированные бором при росте или методом диффузии ( $L$ -образцы);

2) кристаллы или эпитаксиальные слои SiC, выращенные сублимационным сэндвич-методом (ССМ) [13] в интервале температур  $T_g \approx 1800$ – $2050^\circ\text{C}$  при существенном избытке паров кремния ( $S$ -образцы);

3) кристаллы SiC первой и второй группы, облученные реакторными нейтронами или быстрыми электронами ( $I$ -образцы). Доза облучения ( $\Phi_n$ ) составляла  $10^{17}$ – $10^{21}$  см $^{-2}$ .

Концентрация нескомпенсированных доноров ( $N_d - N_a$ ) в образцах по данным  $C-V$ -измерений или найденная

<sup>†</sup> E-mail: mokhov@pop.ioffe.rssi.ru;  
mokhov@rednet.ru

методом локального пробоя [14] изменялась от  $2 \cdot 10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация бора определялась с помощью нейтронно-активационного анализа методом трековой авторадиграфии [2] и находилась в пределах  $2 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

При изучении термической стабильности  $D$ -центров образцы разрезались на несколько частей, которые затем подвергались изохронному 10-минутному отжигу в атмосфере  $\text{Ag}$  в интервале температур  $1200 - 2500^\circ\text{C}$ .

Влияние термической обработки на концентрацию  $D$ -центров отслеживалось по изменению эффективности высокотемпературной борной люминесценции. Для возбуждения последней образцы облучались ультрафиолетовым светом ( $\lambda = 365 \text{ нм}$ ) от ртутной лампы высокого давления с интенсивностью  $J = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ . Облучение проводилось со стороны углеродной грани. Люминесцентное излучение выводилось через противоположную грань кристалла, для чего образец закреплялся на держателе, имеющем сквозное отверстие диаметром 1 мм, перед щелью монохроматора. Интенсивность ВТЛ оценивалась путем измерения сигнала в максимуме полосы излучения ( $\lambda = 580 \text{ нм}$ ) при комнатной температуре.

Нестационарная спектроскопия глубоких уровней (DLTS) использовалась для исследования акцепторных центров в компенсированных бором слоях  $n\text{-SiC}$ . Измерения проводились на барьерах Шоттки, сформированных путем напыления полупрозрачных пленок  $\text{Cr}$  на  $(000\bar{1})$   $C$  грани. Слой  $p$ -типа, возникающий на поверхности образцов в результате диффузии, предварительно удалялся путем кратковременного травления в расплаве щелочи. Время и температура травления выбирались с таким расчетом, чтобы вскрытая поверхность находилась как можно ближе к границе диффузионного  $p$ - $n$ -перехода. Подобная технология уже использовалась нами при исследовании акцепторных центров бора в  $\text{SiC}$  в работе [12]. В упомянутой работе спектры DLTS как до, так и после высокотемпературной обработки измерялись на одном и том же образце, т.е. вскрытие  $p$ - $n$ -перехода проводилось до отжига. Такое решение гарантировало, что сравниваемые результаты относятся к одной и той же пространственной области образца. Однако сама поверхность образца в процессе отжига подвергалась эрозии. Кроме того, при температуре отжига  $2000 - 2500^\circ\text{C}$  возможна обратная диффузия бора из приповерхностного слоя, размеры которого могут быть сопоставимы с областью объемного заряда диода Шоттки. Для того чтобы исключить оба этих фактора, в настоящей работе  $p$ -слой удалялся после высокотемпературной обработки образцов, а все измерения проводились на различных частях, вырезанных из одного кристалла.

Кроме барьеров Шоттки для исследования акцепторных центров бора использовались эпитаксиальные  $p^+ - n$ -структуры, база которых компенсировалась бором методом диффузии.

Спектры DLTS исследуемых образцов регистрировались в интервале температур  $80 - 350^\circ\text{C}$ . Заполнение глубоких акцепторных центров дырками осуществлялось

облучением барьеров Шоттки импульсами ультрафиолетового лазера. В случае  $p^+ - n$ -структур использовались импульсы прямого смещения продолжительностью 1 мс.

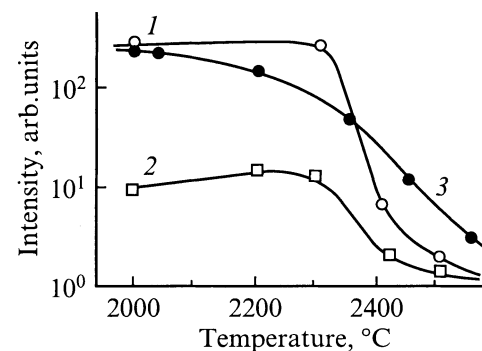
## Экспериментальные результаты

Как показали измерения, эффективность ВТЛ исследуемых образцов существенным образом зависит от способа их приготовления.

В  $L$ -образцах, легированных бором при росте, ВТЛ практически отсутствует, хотя они и содержат бор на уровне  $(3 - 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В таких образцах ВТЛ возникает либо после повторного легирования их бором путем диффузии, либо после облучения их частицами высоких энергий и последующего отжига. При этом диффузия бора приводит к возникновению эффективной ВТЛ лишь в образцах с концентрацией азота  $N_d > 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Образцы с меньшим содержанием азота не люминесцируют при комнатной температуре. При радиационном облучении зависимость интенсивности люминесценции от концентрации доноров не столь значительна. Весьма интенсивная люминесценция наблюдается в образцах с  $(N_d - N_a) < 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , в которых при диффузионном легировании ВТЛ отсутствует.

В отличие от кристаллов Лели  $S$ -образцы изначально имеют характерную борную ВТЛ, интенсивность которой усиливается при диффузионном легировании бором. При этом соизмеримая по эффективности с монокристаллами Лели люминесценция в  $S$ -образцах наблюдается при весьма низком содержании доноров, ниже  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Отметим также, что при одинаковой концентрации примеси бора эффективность люминесценции в  $S$ -образцах выше, чем в  $L$ -кристаллах.

Эффективность ВТЛ в образцах  $\text{SiC}$ , легированных бором, существенно изменяется в процессе дальнейшей термообработки. На рис. 1 кривыми 1 и 2 соответственно представлены зависимости интенсивности ВТЛ от температуры отжига для диффузионно-легированного бором



**Рис. 1.** Зависимость интенсивности борной ВТЛ от температуры отжига для  $L$ - (1) и  $S$ - (2, 3) образцов  $6H\text{-SiC}$  с различной концентрацией доноров  $N_d$  и акцепторов  $N_a$ ,  $\text{см}^{-3}$ . 1 —  $N_d = 3 \cdot 10^{18}$ ,  $N_a = 2.5 \cdot 10^{18}$ ; 2 —  $N_d = 5 \cdot 10^{17}$ ,  $N_a = 1 \cdot 10^{17}$ ; 3 —  $N_d = 5 \cdot 10^{17}$ ,  $N_a = 2.5 \cdot 10^{17}$ .

Концентрации нескомпенсированных доноров  $N_d - N_a$  и акцепторных центров бора В и D в диффузионно-легированном S-образце до и после высокотемпературного отжига ( $T = 2350^\circ\text{C}$ )

Параметр	После диффузии	После отжига
$N_d - N_a$ (300 К)*, $\text{см}^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{16}$	$4.2 \cdot 10^{17}$
В-центры, $\text{см}^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{17}$	$(1.0-1.2) \cdot 10^{17}$
D-центры, $\text{см}^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{17}$	$(0.2-0.3) \cdot 10^{17}$

Примечание.\* В исходном образце  $N_d - N_a = 5.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

образца Лели и S-образца, компенсированного бором в процессе роста. Кривая 3 на рис. 1 измерена на том же S-образце после того, как он был повторно легирован бором методом диффузии.

Высокотемпературный отжиг образцов во всех случаях приводит к уменьшению эффективности борной ВТЛ, однако характер температурной зависимости для образцов различных типов заметно отличается. Для L-образцов наблюдается резкое снижение интенсивности ВТЛ в температурном диапазоне  $2300-2400^\circ\text{C}$ . В S-образцах уменьшение эффективности ВТЛ происходит более медленно, вследствие чего в этих образцах люминесценция сохраняется до более высоких температур отжига. Такая существенно более слабая зависимость интенсивности ВТЛ от температуры отжига характерна для всех исследованных нами S-образцов, несмотря на различную концентрацию в них примесей бора и азота.

Люминесцентные свойства отожженных образцов могут быть восстановлены путем повторной диффузии бора (рис. 1, кривая 3). При этом отжиг по крайней мере до температур  $2300^\circ\text{C}$  оставляет без изменения все различия между L- и S-образцами. Лишь отжиг при  $T \approx 2600^\circ\text{C}$  приводит к необратимому изменению люминесцентных свойств L-образцов, делая их аналогичными по свойствам с кристаллами Лели [11]. Это означает, что повторная диффузия бора в образцы с  $N_d < 10^{18} \text{ см}^{-3}$  уже не приводит к возникновению в них ВТД. Особо отметим, что температура, при которой происходят необратимые изменения люминесцентных свойств L-образцов, близка к температуре роста кристаллов SiC методом Лели.

Нестационарная спектроскопия глубоких уровней показывает, что уменьшение эффективности ВТЛ под воздействием высокотемпературного отжига обусловлено разрушением D-центров. На рис. 2 кривыми 1 и 2 соответственно представлены спектры DLTS диффузионно-легированного бором S-образца до и после отжига при температуре  $2350^\circ\text{C}$ . Каждый из спектров нормирован относительно высоты наиболее интенсивного пика. Концентрации глубоких и мелких акцепторных центров бора в этом образце, рассчитанные на основании емкостных измерений, приведены в таблице. Как видно из рис. 2, до высокотемпературной обработки в образце доминируют D-центры, которым на спектрах DLTS соответствует пик в области 280 К (кривая 1). Такая ситуация харак-

терна для всех легированных бором L- и S-образцов, обладающих эффективной ВТЛ [12]. Высокотемпературная обработка как L-, так и S-образцов наряду с уменьшением эффективности ВТЛ приводит к резкому снижению количества D-центров (кривая 2) так, что их концентрация после отжига становится меньше концентрации центров "мелкого" бора — В-центров. Последним на спектрах DLTS соответствует пик в области 130 К. Жесткая взаимосвязь между эффективностью ВТЛ и концентрацией D-центров свидетельствует о том, что именно они являются активаторами высокотемпературной борной люминесценции в SiC.

Уменьшение интенсивности ВТЛ под воздействием высокотемпературной обработки наблюдается также в образцах SiC, облученных частицами высоких энергий. Для этой группы образцов одним из основных факторов, определяющих температуру начала отжига ВТЛ, является доза облучения.

На рис. 3 показано влияние отжига на интенсивность ВТЛ для L-образцов 6H-SiC, облученных быстрыми электронами или реакторными нейтронами. Представленные

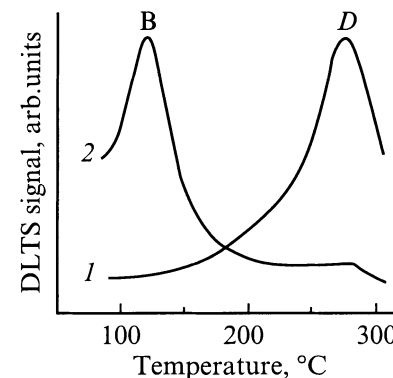


Рис. 2. Спектры DLTS компенсированного бором S-образца n-SiC (6H) до (1) и после (2) отжига при  $T = 2350^\circ\text{C}$ . Окно дискриминации  $\tau_m = 21.7 \text{ мс}$ .

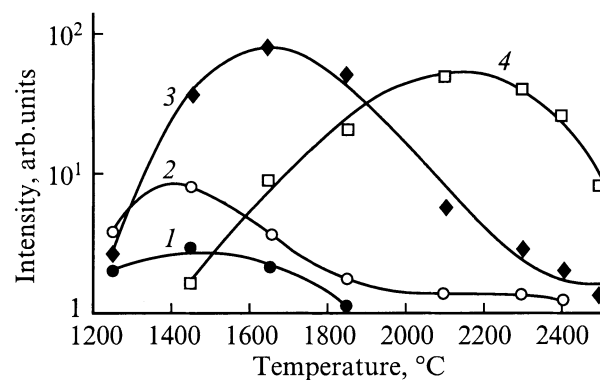
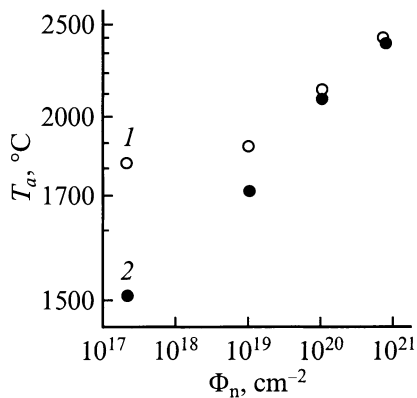


Рис. 3. Зависимость интенсивности борной ВТЛ от температуры отжига для L-образцов 6H-SiC, облученных быстрыми электронами (1) и реакторными нейтронами (2, 3, 4). Доза облучения  $\Phi, \text{см}^{-2}$ : 1 —  $1 \cdot 10^{18}$ , 2 —  $2 \cdot 10^{17}$ , 3 —  $1 \cdot 10^{19}$ ; 4 —  $1 \cdot 10^{20}$ .



**Рис. 4.** Зависимость температуры начала отжига центров ВТЛ от потока реакторных нейтронов для *S*- (1) и *L*- (2) образцов 6H-SiC с концентрацией доноров  $N_d$  и акцепторов  $N_a$ ,  $\text{см}^{-3}$ . 1 —  $N_d = 5.4 \cdot 10^{17}$ ,  $N_a = 1 \cdot 10^{17}$ ; 2 —  $N_d = 5.8 \cdot 10^{17}$ ,  $N_a = 1.2 \cdot 10^{17}$ .

зависимости имеют характерный вид кривых с максимумом. Рост интенсивности ВТЛ в облученных кристаллах по мере увеличения температуры отжига, очевидно, обусловлен отжигом центров безызлучательной рекомбинации, в то время как последующий ее спад связан уже с развалом самих люминесцентно активных центров.

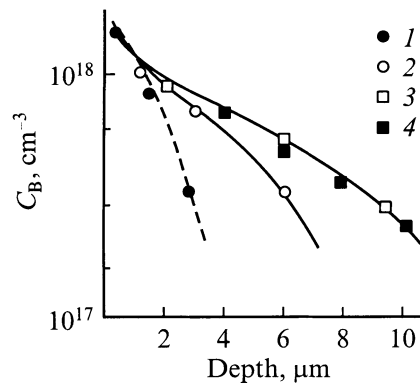
При дозах потока нейтронов  $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$  интенсивность ВТЛ в *L*-образцах начинает падать уже при температурах  $T_a \approx 1500 - 1600^\circ\text{C}$  (рис. 3, кривая 2). Примерно при тех же температурах происходит отжиг ВТЛ в кристаллах SiC, облученных быстрыми электронами (рис. 3, кривая 1). С повышением дозы облучения температура отжига ВТЛ резко возрастает. При дозе облучения нейтронами  $\Phi_n \approx 10^{19} \text{ см}^{-2}$  центры ВТЛ стабильны до температур  $1800^\circ\text{C}$ , а при  $\Phi_n \approx 10^{20} \text{ см}^{-2}$  тушение ВТЛ начинается только при температуре  $\approx 2100^\circ\text{C}$ . При дозах порядка  $10^{21} \text{ см}^{-2}$  ВТЛ еще сохраняется в образцах, отожженных при максимально возможной для твердого SiC температуре  $T \approx 2600^\circ\text{C}$ . Из рис. 3 видно, что с ростом дозы облучения наряду с увеличением температуры начала отжига ВТЛ наблюдается рост ее интенсивности.

На рис. 4 представлены зависимости температуры начала отжига ВТЛ от дозы облучения реакторными нейтронами для *S*- и *L*-образцов (кривые 1 и 2 соответственно), имеющих примерно одинаковую концентрацию как донорной, так и акцепторной примеси. Оба образца были легированы бором в процессе роста. В соответствии с уже сказанным до облучения ВТЛ в *L*-образце полностью отсутствовала, в то время как *S*-образец имел интенсивную люминесценцию. После облучения и последующего отжига ВТЛ наблюдалась в обоих образцах. Измерения показывают, что при дозе облучения  $\Phi_n = 10^{17} \text{ см}^{-2}$  эффективность ВТЛ в *S*-образце существенно выше, а температура начала ее отжига на  $250 - 300^\circ\text{C}$  больше, чем в *L*-образце. Отмеченные различия характерны для всех *L*- и *S*-образцов при малых дозах облучения. С ростом дозы облучения эти различия между *L*- и

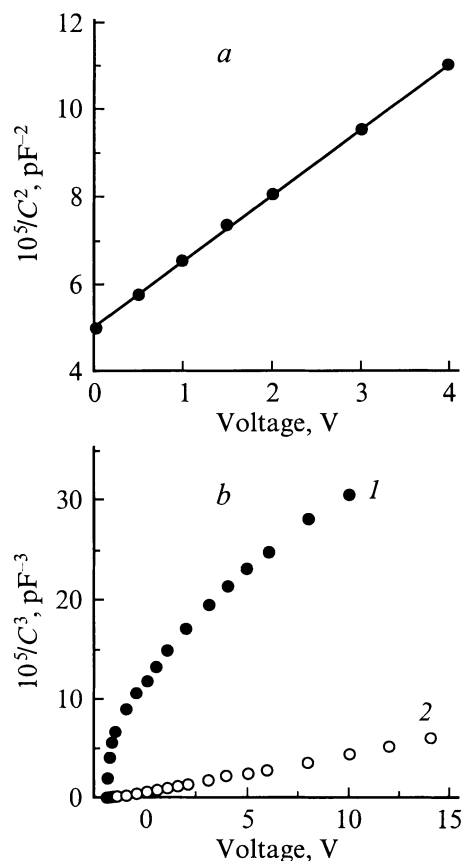
*S*-образцами нивелируются, и при дозах  $\Phi_n > 10^{19} \text{ см}^{-2}$  как интенсивность ВТЛ, так и температура ее отжига у образцов различного типа оказываются близкими.

Результаты по отжигу ВТЛ в облученных образцах свидетельствуют о том, что трансформация *D*-центров начинается уже при  $T \approx 1500^\circ\text{C}$  если нет факторов, препятствующих этому процессу. Энергия связи комплекса, оцененная по результатам люминесцентных исследований, составляет  $2.5 \text{ эВ}$ . Было естественно ожидать, что развал глубокого акцепторного состояния бора будет приводить к появлению дополнительных *B*-центров. Однако, по данным емкостных измерений, полученным ранее [12] и в настоящей работе, отжиг *D*-центров сопровождается уменьшением общей концентрации акцепторов в образце, при этом концентрация *B*-центров если и увеличится, то весьма незначительно. Это позволяет предположить, что в процессе отжига часть атомов бора переходит в электрически неактивное состояние. Возможно, это связано с образованием более сложных структурных групп, включающих атом бора.

О том, что бор частично может находиться в электрически неактивном состоянии, свидетельствуют и результаты исследования SiC, диффузионно-легированного изотопом бора  $^{10}\text{B}$ . На рис. 5 представлены диффузионные распределения изотопа бора  $^{10}\text{B}$  в *S*- и *L*-образцах со сравнительно низкой концентрацией азота ( $N_d < 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), полученные методом трековой автордиографии [2,11]. В данном методе используется ядерная реакция  $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ , в результате чего учитывается полная концентрация атомов изотопа  $^{10}\text{B}$ , внедренных в кристалл в процессе диффузии. Эти зависимости сравнивались с распределениями акцепторов в тех же образцах, измеренными методом локального пробоя [14] при послойном стравливании диффузионного слоя. Сравнение показало, что в *S*-кристаллах распределение акцепторов соответствует распределению атомов бора, в то время как в *L*-образцах концентрационный профиль акцепторов является существенно более крутым.



**Рис. 5.** Диффузионные распределения изотопа бора  $^{10}\text{B}$  (2, 3) и акцепторов бора (1, 4) в *L*- (1, 2) и *S*- (3, 4) образцах *n*-SiC (6H), легированных азотом с концентрацией доноров  $N_d$ ,  $\text{см}^{-3}$ :  $5.0 \cdot 10^{17}$  (1, 2),  $5.5 \cdot 10^{17}$  (3, 4). Температура диффузии  $1850^\circ\text{C}$ , время диффузии 2 ч.



**Рис. 6.** Вольт-фарадные характеристики  $p^+-n$ -SiC диодных структур: *a* — контрольная структура; *b* — структура с компенсированной бором базой до (*1*) и после (*2*) отжига при  $2350^\circ\text{C}$  ( $t = 5$  мин).

Из этого следует, что в  $L$ -образцах с  $N_d < 10^{18} \text{ см}^{-3}$  часть внедренных атомов бора не проявляет себя в качестве акцепторной примеси. Отметим, что различие между концентрацией акцепторов и полной концентрацией атомов бора особенно велико в той области кристалла, в которой концентрация внедренных атомов бора меньше концентрации доноров ( $C_B < N_d$ ). Возможно, именно этой причиной объясняется отсутствие ВТЛ в слабо легированных азотом образцах Лели после диффузии в них бора.

Термическая обработка образцов, легированных бором, оказывает воздействие не только на их люминесцентные свойства. Высокотемпературный отжиг диодной структуры с компенсированной бором базой может изменить концентрационный профиль акцепторной примеси в области  $p$ - $n$ -перехода. Так, на рис. 6 представлены вольт-фарадные характеристики трех  $p$ - $n$ -структур, изготовленных из одного образца, состоящего из легированного алюминием  $p^+$ -эпитаксиального слоя, выращенного на подложке Лели с концентрацией доноров  $N_d = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Образец был разрезан на три части, одна из которых оставалась контрольной, а в две другие была проведена диффузия бора. В свою очередь

одна из легированных бором частей была подвергнута 5-минутному отжигу при температуре  $2350^\circ\text{C}$ . Затем на основе всех трех частей были сформированы меза-структуры, имеющие Al-контакт диаметром 300 мкм к  $p^+$ -слою и Ni-контакт большой площади к  $n$ -подложке. Вольт-фарадные характеристики структур, подвергнутых диффузии бора и диффузии-отжигу, представлены на рис. 6, *b* кривыми 1 и 2 соответственно. Для сравнения на рис. 6, *a* показана вольт-фарадная характеристика контрольной структуры.

Как видно, вольт-фарадная характеристика контрольной структуры в координатах  $1/C^2-V$  представляет собой линейную зависимость, характерную для  $p^+-n$ -переходов с однородно легированной базой. Наклон этой характеристики определяется концентрацией доноров в  $n$ -подложке  $N_d = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Диффузия бора в исходный образец приводит к многократному уменьшению емкости  $p^+-n$ -структуры, при этом величина емкости слабо зависит от обратного напряжения, приложенного к образцу (рис. 6, *b*, кривая 1).

Из общей теории известно, что при использовании измерительного моста, работающего по параллельной схеме замещения, уменьшение эквивалентной емкости образца может быть связано с ростом последовательного сопротивления в измерительной цепи. Однако в нашем случае мы не наблюдали частотной дисперсии емкости, присущей диоду с высокоомной базой.

Отмеченные особенности характерны для поведения  $p-i-n$ -структуры, что в свою очередь свидетельствует о наличии в окрестностях  $p^+-n$ -перехода протяженной сильно компенсированной области. DLTS-измерения показывают, что возникновение этой области связано с диффузионным введением  $D$ -центров в  $n$ -подложку исходного образца. Последующий высокотемпературный отжиг образца приводит к разрушению  $D$ -центров, при этом емкость структуры вновь увеличивается (рис. 6, *b*, кривая 2). Последнее означает, что отжиг  $D$ -центров приводит к росту концентрации нескомпенсированных доноров в базе диода. Этот результат согласуется с выводом о том, что часть связанных с бором акцепторных центров в процессе отжига переходит в электрически неактивное состояние. Вольт-фарадная характеристика отожженного образца соответствует  $C-V$ -характеристике  $p-n$ -перехода с линейным распределением примеси в базе, что типично для диффузионных структур.

## Обсуждение результатов

Результаты исследования показывают, что  $D$ -центры или бор-вакансионные комплексы  $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$  термически нестабильны при температурах выше  $1500^\circ\text{C}$ . Данное обстоятельство позволяет объяснить столь существенную зависимость свойств образцов SiC, легированных бором, от условий их роста. Принимая во внимание структуру  $D$ -центров, можно утверждать, что вероятность их

образования и сохранения будет во многом зависеть от количества и типа собственных дефектов в каждом конкретном образце. В самом деле при высокой температуре роста кристаллов SiC методом Лели ( $\approx 2600^\circ\text{C}$ ) происходит выравнивание парциальных давлений кремния и углерода в паровой фазе, что способствует уменьшению содержания углеродных вакансий, обусловленных отклонением от стехиометрии [15,16]. В то же время эта температура существенно превышает температуру диссоциации ассоциатов и кластеров, включающих в себя как собственные дефекты, так и примесные атомы [15]. Обе эти причины приводят к тому, что в кристаллах Лели, легированных бором в процессе роста, образуются только В-центры, представляющие собой изолированные атомы бора в подрешетке кремния.

Облучение монокристаллов Лели частицами высоких энергий приводит к генерации собственных дефектов вакансионного типа. Взаимодействие последних с атомами бора обуславливает образование в образцах *D*-центров, что регистрируется по появлению ВТЛ. С ростом дозы облучения количество радиационных дефектов будет возрастать. Это в свою очередь будет приводить к образованию большего количества *D*-центров и росту эффективности ВТЛ, что и наблюдается на опыте (рис. 3).

При диффузионном легировании SiC бором совместно с атомами бора в глубь кристалла инжектируются углеродные вакансии, генерируемые на поверхности [15]. Поэтому в зоне диффузии также велика вероятность образования *D*-центров.

Кристаллы и эпитаксиальные слои SiC, выращенные сублимационным сэндвич-методом, при температурах на  $500\text{--}800^\circ\text{C}$  ниже, чем в процессе Лели, в условиях сильного обогащения паровой фазы кремнием, изначально имеют повышенное содержание углеродных вакансий [16]. Данное обстоятельство в сочетании с более низкой температурой роста увеличивает вероятность образования *D*-центров во время синтеза SiC методом ССМ. Не удивительно, что в *S*-образцах, легированных бором в процессе роста, наблюдаются как В-, так и *D*-центры. Концентрация углеродных вакансий в *S*-образцах особенно велика, если они выращивались при дополнительном введении в зону роста паров Si. При одинаковой концентрации атомов бора такие образцы обладают наиболее эффективной ВТЛ [11], что свидетельствует о повышенном содержании в них *D*-центров. Подобное влияние соотношения Si/C на концентрацию глубоких и мелких акцепторных центров бора наблюдалось также при выращивании эпитаксиальных слоев 4H-SiC методом CVD [17]. Как было показано в работе [17], в слоях, выращенных при низком отношении Si/C, концентрация мелких акцепторных центров бора была на 2 порядка выше концентрации *D*-центров. В этих слоях наблюдалась только связанная с мелким бором низкотемпературная люминесценция. В то же время слои, выращенные при высоком отношении Si/C, демонстрировали характерную высокотемпературную борную люминесценцию.

Количество и структура собственных дефектов влияют не только на формирование *D*-центров при легировании образцов SiC бором, эти же факторы определяют термическую стабильность *D*-центров при их отжиге. Особенно наглядно это проявляется при исследовании люминесцентных свойств кристаллов, подвергнутых радиационному воздействию. При малых дозах облучения уменьшение интенсивности ВТЛ в таких образцах начинается уже при температуре  $\approx 1500^\circ\text{C}$ . По-видимому, это та минимальная температура, при которой происходит трансформация *D*-центров. С ростом дозы облучения температура начала отжига ВТЛ увеличивается. Для объяснения этого эффекта необходимо учесть, что рост дозы облучения повышает концентрацию вакансионных дефектов в образце, значительная доля которых будет находиться в виде кластеров. Существование подобных кластеров в облученных кристаллах SiC подтверждается результатами исследования этих кристаллов методом позитронной диагностики [18]. На наш взгляд, именно образование вакансионных кластеров обеспечивает повышение термической стабильности *D*-центров. В процессе отжига кластеры частично диссоциируют. При этом они могут являться источниками изолированных вакансий [15], повышенная концентрация которых будет препятствовать разрушению *D*-центров. Этот эффект хорошо известен как освальдово созревание и широко описан в литературе. Поддерживая существование бор-вакансионных комплексов при высоких температурах, кластеры обуславливают также уменьшение кажущейся энергии активации отжига (рис. 4).

Аналогичные процессы имеют место при отжиге не-облученных *S*-образцов, выращенных при умеренных температурах в избытке Si. Разница заключается лишь в механизме образования кластеров. В отличие от классических полупроводниковых материалов кластеры в SiC сохраняют свою активность, т. е. способность к росту или распаду, вплоть до высоких температур, при которых осуществляется рост кристалла или его легирование [15]. Поэтому представляется вполне допустимым, что кластеры могут вводиться в кристалл не только при его облучении частицами высоких энергий, но и при его выращивании. Выше уже отмечалось, что сами условия роста SiC в избытке кремния способствуют повышению концентрации стехиометрических дефектов, в частности углеродных вакансий. В выращенных кристаллах эти вакансии могут существовать только в виде вторичных дефектов или более сложных структурных групп, поскольку моновакансии углерода в карбиде кремния отжигаются уже при температуре  $\approx 150^\circ\text{C}$  [19]. Присутствие вакансионных кластеров в *S*-образцах увеличивает вероятность образования *D*-центров при дополнительном введении бора (например, путем диффузии). Поэтому при одинаковой концентрации бора такие образцы имеют большую по сравнению с кристаллами Лели эффективность ВТЛ. Эта же причина обуславливает повышенную термическую устойчивость *D*-центров в *S*-образцах при их отжиге (рис. 1). Отметим, что в *S*-образцах повышен-

ная стабильность характерна и для другого дефектного комплекса, включающего углеродную вакансию, а именно  $D_1$ -центра [20]. Лишь длительный отжиг  $S$ -образцов при  $T \approx 2600^\circ\text{C}$  приводит к необратимой перестройке стехиометрических собственных дефектов, например за счет их миграции к стокам или увеличения размеров кластеров (вплоть до образования микропор), тем самым приближая их свойства к свойствам кристаллов Лели.

Повышенная концентрация вакансионных дефектов в  $S$ -образцах проявляется при сравнении люминесцентных свойств  $L$ - и  $S$ -образцов, облученных малыми дозами. Как уже отмечалось, при дозе облучения реакторными нейтронами  $\Phi_n = 10^{17} \text{ см}^{-2}$  эффективность ВТЛ в  $S$ -образцах существенно выше, а температура ее отжига на  $250\text{--}300^\circ\text{C}$  больше, чем в  $L$ -образцах (рис. 4). При больших дозах облучения концентрация радиационных дефектов во много раз превосходит концентрацию стехиометрических дефектов как в  $L$ -, так и в  $S$ -образцах, поэтому предыстория образца уже не оказывает влияния на эффективность ВТЛ и температуру отжига  $D$ -центров.

Таким образом, вся совокупность полученных результатов объясняется тем, что центры глубокого бора при температурах выше  $1500^\circ\text{C}$  являются метастабильными, и их сохранение в этой температурной области обусловлено присутствием кластеров собственных дефектов, вводимых в кристаллы SiC при росте, диффузии бора или облучении образцов высокоэнергетическими частицами.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Водакову за участие в обсуждении результатов работы, Е.Е. Гончарову за измерение концентрации бора в образцах.

## Список литературы

- [1] S.H. Hagen, A.W.C. Kernenade. Phys. St. Sol. A, **33**, 97 (1976).
- [2] Ю.А. Водаков, Н. Жумаев, Б.П. Зверев, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, В.В. Семенов, Ю.Ф. Симахин. ФТП, **11**, 373 (1977).
- [3] Э.Е. Виолин, Г.Ф. Холуянов. ФТТ, **6**, 1696 (1964).
- [4] H. Kuwabara, S. Yamada. Phys. St. Sol. A, **30**, 739 (1975).
- [5] А.И. Вейнгер, Ю.А. Водаков, Ю.И. Козлов, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, В.И. Соколов. Письма ЖТФ, **6**, 1319 (1980).
- [6] V.S. Ballandowich, Yu.N. Tairov, G.N. Violina. Phys. St. Sol. A, **65**, 109 (1981).
- [7] М.М. Аникин, А.А. Лебедев, А.Л. Сыркин, А.В. Суворов. ФТП, **19**, 114 (1985).
- [8] W. Suttrop, G. Pensl, P. Lanig. Appl. Phys. A., **51**, 231 (1990).
- [9] А.Г. Зубатов, И.М. Зарицкий, С.Н. Лукин, Е.Н. Мохов, В.Г. Степанов. ФТТ, **27**, 322 (1985).
- [10] A. Van Duijn-Arnold, T. Ikoma, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, E.N. Mokhov, J. Schmidt. Phys. Rev. B., **57**, 1607 (1998).
- [11] Ю.А. Водаков, Г.Г. Гончаров, Г.А. Ломакина, А.А. Мальцев, Е.Н. Мохов, В.Г. Одинг, М.Г. Рамм, Г.Г. Рябова. ФТП, **21**, 207 (1987).
- [12] В.С. Балландович, Е.Н. Мохов. ФТП, **29**, 370 (1995).
- [13] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, G. Ramm, A.D. Roenkov. Krist. und Techn., **14**, 729 (1979).

- [14] Е.И. Радованова, Р.Г. Веренчикова, Ю.А. Водаков. ФТП, **17**, 1115 (1983).
- [15] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov. Inst. Phys. Conf. Ser., N 137, 197 (1994).
- [16] А.И. Гирка, Е.Н. Мохов. ФТТ, **37**, 1855 (1995).
- [17] S.G. Sridhara, L.L. Clemen, R.P. Devaty, W.J. Choyke, D.J. Larkin, H.S. Kong, T. Troffer, G. Pensl. J. Appl. Phys., **83**, 7909 (1998).
- [18] А.И. Гирка, А.Д. Мокрушин, Е.Н. Мохов, В.М. Осадчиев, С.В. Свирида, А.В. Шишкин. ЖЭТФ, **97**, 578 (1990).
- [19] M. Itoh. Phys. St. Sol. B, **202**, 173 (1997).
- [20] Ю.А. Водаков, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов, М.Г. Рамм, В.И. Соколов. ФТП, **20**, 2153 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

## Annealing of deep boron centers in silicon carbide

V.S. Ballandowich, E.N. Mokhov

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** Effect of thermal annealing on the high temperature luminescence efficiency (HTL) in  $6H$ -SiC samples grown in different conditions and doped with boron impurity was investigated. Some of the crystals were irradiated by reactor neutrons or fast electrons. The HTL efficiency was shown to depend on the abundance of deep boron centers discovered by capacitive spectroscopy as  $D$ -centers. High temperature treatment of samples results in decomposition of  $D$ -centers which is identified as  $B_{Si}-V_C$  complexes. Some part of boron centers transform in electrical neutral state. The deep boron centers are shown to be stable at temperature as low as  $1500^\circ\text{C}$ . Conservation of these centers in SiC crystals at higher temperatures (up to  $2600^\circ\text{C}$ ) is caused by presence of clusters which are the sources of nonequilibrium carbon vacancies. The SiC crystals grown in the silicon excess vapor system or irradiated by high energy particles contain such clusters. The dependence of both  $D$ -centers concentrations and their annealing temperatures on the grown and doping conditions may be explained by the presence of different type clusters in the SiC samples.