

АКЦЕПТОР СКАНДИЙ В 6H-SiC

Балландович В. С.

Емкостными методами с использованием поверхностно-барьерных структур исследовались глубокие центры в эпитаксиальных слоях n -6H-SiC, компенсированных Sc. Методом DLTS обнаружены глубокие уровни (ГУ) $E_p + 0.26$ эВ, обусловленные фоновой примесью, и акцепторные уровни, связанные со Sc. Отмечается сильная зависимость скорости термоэмиссии дырок с ГУ Sc от напряженности электрического поля в слое объемного заряда. Энергия ионизации Sc, определенная по спектрам DLTS, с учетом поправки на эффект Пула—Френкеля составляет ≈ 0.52 эВ. В интервале энергий 0.5—2.0 и 2.5—3.0 эВ измерены соответственно спектры фотоионизации и фотонейтрализации ГУ Sc. Энергия ионизации Sc, согласно фотоемкостным измерениям, составляет ≈ 0.55 эВ. Из кинетики изменения емкости вследствие перезарядки ГУ Sc при $T < 160$ К оценены сечения захвата дырок: $\sigma_p \approx 10^{-13}$ и электронов $\sigma_n < 10^{-20}$ см². Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с результатами люминесцентных исследований.

Скандий в карбиде кремния представляет интерес как активатор высокотемпературной люминесценции (Л). Введение этого акцептора в 6H-SiC, легированный азотом, приводит к появлению широкой полосы излучения, лежащей в наиболее удобной для восприятия глазом желто-зеленой области оптического спектра [1]. Можно полагать [2], что основными каналами излучательной рекомбинации в n -SiC<Sc> являются переходы в донорно-акцепторных парах и переходы зона проводимости—акцептор, аналогично тому как это имеет место в случае легирования SiC B, Al, Ga. Первоначально энергия ионизации Sc в SiC оценивалась как 0.24 эВ [3]. Эта величина была получена из совместных измерений температурных зависимостей фотопроводимости и фотолюминесценции и представляется явно заниженной, если принять во внимание спектральное положение связанной со скандием Л. В [4] был сделан вывод, что в оптических переходах участвует акцепторный уровень с глубиной залегания 0.5—0.6 эВ. Близкие к этому значению результаты были получены авторами [5], которые исследовали электрические и люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев карбида кремния, легированного Sc. Указанная работа к настоящему времени является единственным сообщением, в котором приводятся результаты определения энергии активации Sc с помощью эффекта Холла. Этот факт — следствие определенных трудностей в получении материала p -типа электропроводности, связанных с малой растворимостью Sc в карбиде кремния [6]. Этой же причиной, по-видимому, объясняется отсутствие спектров поглощения SiC<Sc>. В [7] были сообщены предварительные результаты исследования Sc в SiC методами емкостной спектроскопии глубоких уровней. Цель настоящей работы — более подробное изложение этих результатов, а также сравнение их с результатами люминесцентных исследований.

Исследовались эпитаксиальные слои карбида кремния политипной модификации 6H, легированные азотом и компенсированные Sc в процессе роста, выращенные в лаборатории ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Слои выращивались сублимационным «сэндвич»-методом [8] в открытой системе [9], в вакууме при давлении $P = 10^{-4}$ Па, в температурном диапазоне 1650—2050 °С. Скандий помещался непосредственно в зону роста. Слои обладали электропроводностью n -типа. Концентрация некомпенсированных доноров, рассчитанная из вольт-фарядных

характеристик, в различных образцах лежала в пределах $(3 \div 30) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При 300 К во всех образцах наблюдалась характерная для Sc в $6H\text{-SiC}$ желто-зеленая люминесценция.

Емкостные измерения проводились на поверхностно-барьерных структурах, которые формировались путем напыления в вакууме полупрозрачной пленки хрома через маску с отверстиями диаметром 500 мкм. Параметры глубоких центров исследовались с помощью емкостного спектрометра, собранного на базе моста емкостей Е8-2. Частота питания моста 20 кГц, амплитуда питающего сигнала 75 мВ. Нестационарная спектроскопия глубоких уровней (DLTS)

применялась для определения скорости термической эмиссии e^{τ} и энергии ионизации E^{τ} . Запись спектров DLTS осуществлялась методом синхронного усилителя. Заполнение глубоких уровней (ГУ) дырками при записи спектров DLTS производилось с помощью импульсного азотного лазера ЛГИ-21. Релаксация емкости ре-

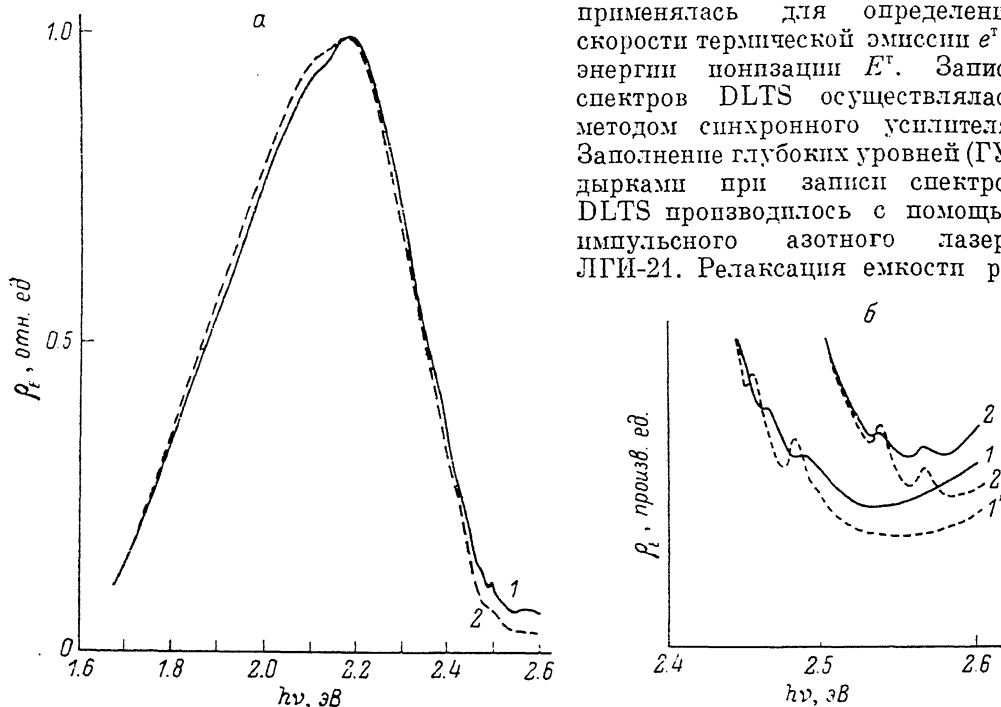


Рис. 1. Спектры низкотемпературной люминесценции эпитаксиальных слоев $n\text{-}6H\text{-SiC}\langle\text{Sc}\rangle$. а) Т, К: 1 — 4.2, 2 — 77. б) 1, 2 — объемное возбуждение $G_0 = 10^{20} \text{ см}^{-3}$; 1', 2' — $0.01 G_0$. Т, К: 1, 1' — 4.2, 2, 2' — 77.

гистрировалась для оценки сечений захвата электронов σ_n и дырок σ_p , а также при исследовании спектральных зависимостей сечений фотоионизации σ_n^0 и фотонейтрализации σ_n^+ . В последнем случае для оптической перезарядки ловушек использовались монохроматор МДР-3 и ксеноновая лампа либо лампа накаливания. Интенсивность светового потока контролировалась с помощью радиационного термозлемента. Во всем спектральном диапазоне она задавалась постоянной. Образцы освещались со стороны выпрямляющего контакта. Типичные спектры низкотемпературной люминесценции исследуемых слоев показаны на рис. 1. Поскольку до настоящего времени публикации, посвященные анализу связанной со Sc низкотемпературной ЛЛ, в широкой печати отсутствуют, представляется целесообразным привести основные положения работы [5], касающиеся данного вопроса. Как видно, при 4.2 К со стороны коротковолнового края спектра ЛЛ наблюдаются два пика, отстоящих один от другого на величину 25 мэВ (рис. 1, б), которые с увеличением уровня возбуждения уширяются и сдвигаются в сторону больших энергий. При температуре 77 К появляются еще два пика, отстоящих один от другого на такое же расстояние, однако сдвинутые в сторону больших энергий. При увеличении интенсивности возбуждения последние два пика не претерпевают сдвигов. Отмеченные особенности поведения, а также тот факт, что обе пары пиков сдвинуты одна от другой на величину ≈ 80 мэВ, по мнению авторов [5], указывают на то, что первая пара пиков обусловлена бесфононными переходами в донорно-акцепторных

парах мелкий азот—скандий, в то время как вторая пара — бесфононными переходами свободных электронов на акцепторные уровни Sc. Наличие в каждой серии двух бесфононных пиков по аналогии с другими акцепторами [10] объясняется различной глубиной залегания акцепторных уровней, связанных

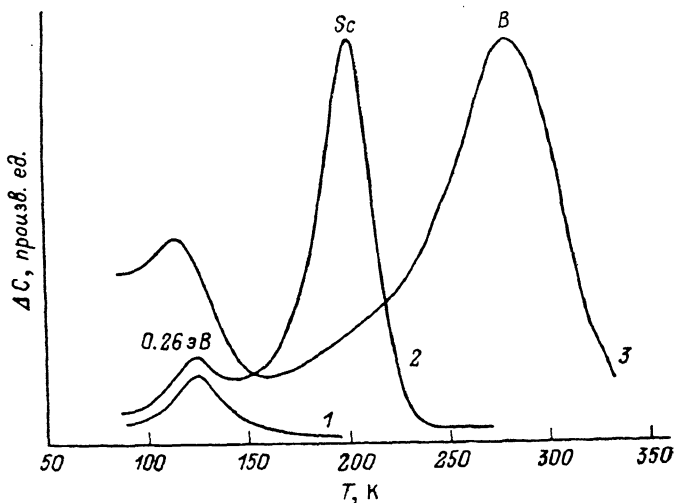


Рис. 2. Спектры DLTS SiC поверхностно-барьерных диодов ($\tau_{\text{max}}^{-1} = 25 \text{ с}^{-1}$).

Эпитаксиальные слои: 1 — n -6H-SiC (нелегированный), 2 — n -6H-SiC<Sc>; 3 — монокристалл n -6H-SiC.

с неэквивалентными положениями Sc в узлах кристаллической решетки SiC. Таким образом, представленные спектры позволяют определить энергию ионизации Sc в 6H-SiC. Исходя из ширины запрещенной зоны 6H-SiC при 77 K $E_g = 3.09 \text{ эВ}$ [4] и энергии излучательных бесфононных переходов, можно заключить, что энергия ионизации равна 0.53 и 0.555 эВ для кубического и гексагонального положений Sc соответственно.

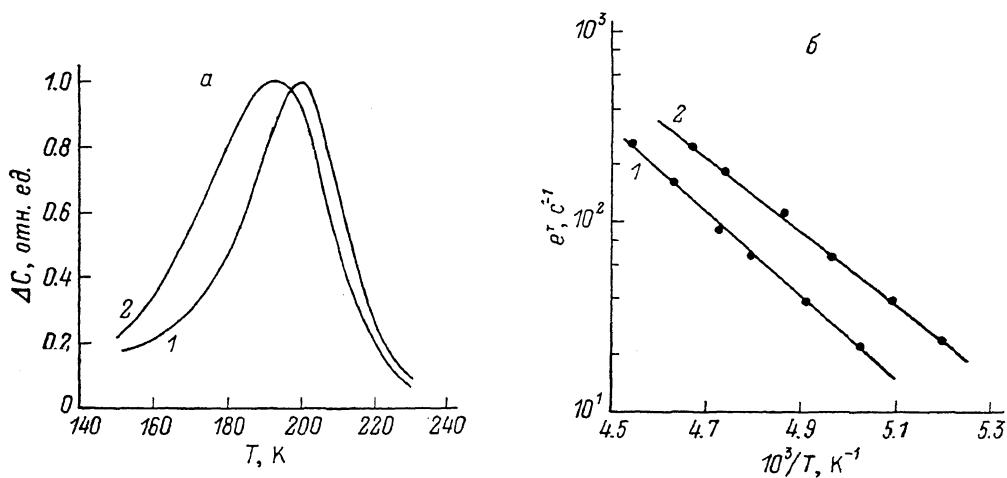


Рис. 3. Влияние поля на скорость термоэмиссии дырок с ГУ Sc.

а — спектры DLTS для $\epsilon_{\text{ср}} \approx 1 \cdot 10^8$ (1) и $\approx 2.6 \cdot 10^8$ В/см (2), $\tau_{\text{max}}^{-1} = 25 \text{ с}^{-1}$, б — графики Аррениуса для $\epsilon_{\text{ср}} \approx 1 \cdot 10^8$ (1) и $\approx 2.6 \cdot 10^8$ В/см (2). E_g эВ: 1 — 0.44, 2 — 0.39.

При исследовании эпитаксиальных слоев 6H-SiC<Sc> методом DLTS обнаружены два типа глубоких центров, образующих ГУ в нижней половине запрещенной зоны (рис. 2). Один из них с энергией активации $(0.26 \pm 0.03) \text{ эВ}$ наблюдается и в спектрах DLTS эпитаксиальных слоев, выращенных по той же технологии, но не компенсированных Sc. Поэтому можно сделать вывод, что эти центры обусловлены фоновой примесью. Введение в материал Sc приводит

к появлению более глубоких дырочных ловушек, с которыми на спектрах DLTS связан пик в области 200 К. Концентрация этих ловушек примерно на порядок больше концентрации центров, обусловленных фоновой примесью. В различных образцах она находилась в пределах $2 \cdot 10^{16} - 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Обычная процедура определения энергии ионизации ГУ заключается в регистрации семейства спектров DLTS, измеренных при различных значениях «окна скорости» τ_{max}^1 , и построении графика Аррениуса $\ln(\tau_{\text{max}}^1) = f(1/T_m)$, где T_m — температура, соответствующая максимуму пика [11]. При измерениях было обнаружено, что форма и положение пиков на спектрах DLTS зависят от напряжения, приложенного к структуре. С ростом напряжения они претер-

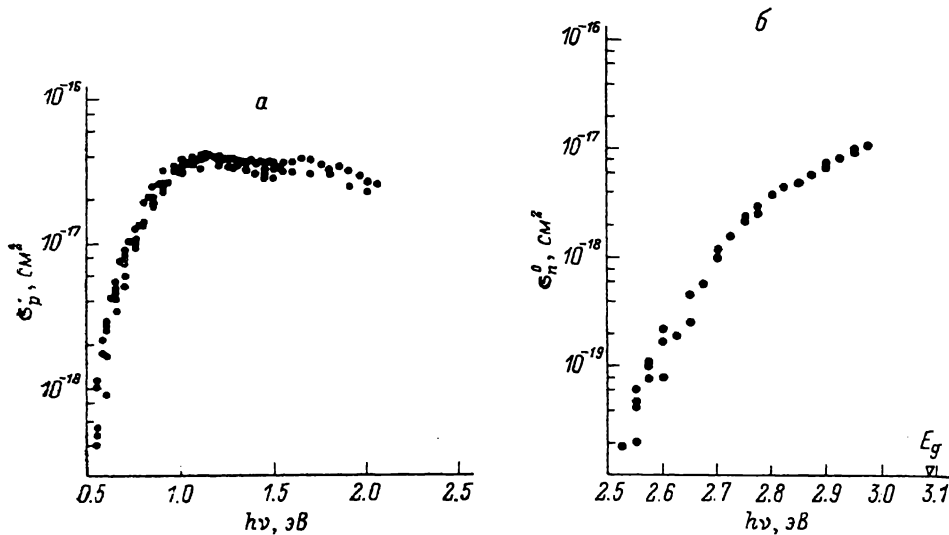


Рис. 4. Спектральные зависимости сечений фотоионизации σ_p^0 (а) и фотонейтрализации σ_n^0 (б) ГУ Sc ($T=80 \text{ K}$).

певали заметное уширение и сдвиг в сторону низких температур (рис. 3, а). Такое поведение свидетельствует о сильной полевой зависимости скорости термоэмиссии дырок с ГУ Sc и объясняется акцепторным типом центра и большой напряженностью электрического поля в тестируемых структурах. (В силу относительно высокой концентрации доноров в эпитаксиальных пленках средняя напряженность электрического поля в слое объемного заряда была $\mathcal{E}_{\text{cp}} > > 10^5 \text{ В/см}$). Данное обстоятельство затрудняет корректное определение энергии ионизации. Влияние поля на скорость термоэмиссии дырок с ГУ Sc показано на рис. 3, б, на котором приведены графики Аррениуса, измеренные при двух значениях \mathcal{E}_{cp} . Видно, что с уменьшением \mathcal{E}_{cp} от $2.6 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^5 \text{ В/см}$ энергия активации ГУ возрастает от 0.39 до 0.44 эВ. Используя эти значения, можно ввести поправку на уменьшение энергии ионизации центра полем объемного заряда. Полагая, что величины уменьшения E^r и \mathcal{E}_{cp} связаны между собой корневой зависимостью, т. е. $\Delta E^r = \beta \mathcal{E}_{\text{cp}}^{1/2}$ [12], получим, что в отсутствие поля $E^r \approx 0.52 \text{ эВ}$. Скорректированное значение E^r находится в удовлетворительном соответствии с результатами исследования Л.

Как известно, имеется большое сходство в поведении высокотемпературной люминесценции карбида кремния n -типа, активированного Sc и В [13]. Для «борной» люминесценции установлено, что она обусловлена излучательными переходами электронов на акцепторный уровень с $E^r \approx 0.7 \text{ эВ}$ [10, 14], причем уровень с близкой энергией активации наблюдался в [15] с помощью методов емкостной спектроскопии. В связи с этим представляет интерес сопоставление результатов DLTS-измерений в обоих люминофорах. На рис. 2 (кривая 3) показан спектр DLTS поверхностно-барьерного диода, сформированного на кристалле Лели n -SiC (6H), активированного В в процессе диффузии. Этот образец использовался ранее при емкостных исследованиях В в карбиде крем-

ния [16]. Сравнивая температурное положение пиков DLTS на кривых 2 и 3, можно заключить, что Sc имеет значительно меньшую энергию активации, чем дырочная ловушка, связанная с В.

На рис. 4 представлены спектральные зависимости сечений фотоионизации и фотонейтрализации Sc, измеренные при 80 К. При измерении σ_p^0 уровни Sc предварительно заполнялись дырками. Обычно это делалось с помощью лазера. Затем образец выдерживался в темноте в течение 4 мин до полного окончания переходных процессов, обусловленных перезарядкой центров на границе слоя объемного заряда, после чего облучался монохроматическим светом с энергией, достаточной для возбуждения электронов из валентной зоны на нейтральные уровни Sc. Величина σ_p^0 определялась из постоянной перезарядки ГУ и интенсивности светового потока. Следует отметить, что перезарядка ГУ хорошо описывается экспоненциальной зависимостью на участке, составляющем $\sim 2/3$ от полной величины изменения емкости, далее процесс замедляется. Несмотря на это, в качестве постоянной переходного процесса бралось время, за которое фотоемкость уменьшалась в e раз. Это время в пределах экспериментальной погрешности совпадало с величиной, отсекаемой на оси абсцисс касательной к переходной кривой $\Delta C(t)$ в момент $t=0$. В ряде случаев для сокращения времени измерений регистрировался только начальный участок переходного процесса, а скорость оптической перезарядки центров определялась по начальному наклону переходной кривой $d(\Delta C)/dt|_{t=0}$. Кроме того, спектры фотоионизации измерялись при освещении барьеров двумя источниками света [17]. В последнем случае для заполнения ловушек дырками использовалась ртутная лампа, из спектра которой с помощью фильтров выделялась линия 365 нм. Экспериментальные точки на рис. 4, а отражают результаты измерений σ_p^0 на нескольких образцах перечисленными выше способами. Спектры калибровались по абсолютной величине при энергии квантов 1.15 эВ. При измерении спектров фотонейтрализации скорость оптической эмиссии электронов с глубоких центров e_n^0 определялась двумя способами: 1) из анализа переходного процесса при использовании соотношения

$$\Delta C_{\infty} = \frac{e_n^0}{e_p^0 + e_n^0} N_r = e_n^0 N_r \tau, \quad (1)$$

где ΔC_{∞} — полное изменение емкости в результате перезарядки ГУ, N_r — концентрация ГУ, τ — постоянная переходного процесса; 2) по начальному наклону переходной кривой. Перед каждым измерением образец облучался интенсивным светом с энергией 1.3 эВ, для того чтобы целиком заполнить уровни Sc электронами. Спектр σ_n^0 калибровался по абсолютной величине при энергии квантов 2.8 эВ. Для этого релаксация емкости измерялась при двух начальных условиях, когда центры целиком заполнены электронами ($n_r = N_r$) и когда центры нейтральны ($n_r = 0$). Величина σ_n^0 рассчитывалась из соотношения

$$\sigma_n^0 = \left[\tau \left(1 + \frac{e_p^0}{e_n^0} \right) \varphi k(h\nu) \right]^{-1} = \left[\tau \left(1 + \frac{\Delta C'_{\infty}}{\Delta C''_{\infty}} \right) \varphi k(h\nu) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где τ — постоянная перезарядки центров, $\Delta C'_{\infty}$, $\Delta C''_{\infty}$ — полное изменение емкостей для начальных условий (1) и (2) соответственно, φ — интенсивность падающего света, $k(h\nu)$ — коэффициент пропускания металлического электрода для данной энергии квантов.

Представленные спектры также позволяют оценить энергетическое положение исследуемых уровней. Как видно, энергия длинноволнового порога спектра фотоионизации приблизительно равна разности между шириной запрещенной зоны и энергией длинноволнового порога спектра фотонейтрализации и составляет ≈ 0.55 эВ, т. е. ионизируемые уровни расположены на ≈ 0.55 эВ выше потолка валентной зоны. Большая ширина спектров указывает на наличие сильного электрон-фононного взаимодействия, влияние которого существенно сказывается и на форме спектров Л. По спектру σ_p^0 , воспользовавшись методикой, изложенной в [18], можно оценить оптическую энергию ионизации уровней E^0 . Полученная из таких оценок величина $E^0 \approx 0.8-0.9$ эВ находится

в соответствии с энергетическим положением максимума высокотемпературной Л в $6H\text{-SiC}\langle\text{Sc}\rangle$. Суммируя сказанное, можно заключить, что результаты фото-емкостных и люминесцентных измерений согласуются между собой.

Для того чтобы получить информацию о сечении захвата дырок σ_p на уровне Sc, исследовалась кинетика нарастания емкости при освещении барьера светом из области фундаментального поглощения ($\lambda=365$ нм). Результаты этих исследований для одного из образцов представлены на рис. 5. Измерения проводились в температурном диапазоне, для которого термоэмиссией носителей с уровня можно пренебречь. Величина σ_p рассчитывалась по соотношению

$$\sigma_p = q(\tau J_\phi)^{-1}, \quad (3)$$

где τ — постоянная изменения емкости вследствие захвата на ГУ фотогенерированных дырок, J_ϕ — плотность фототока. Учитывая то, что средняя напря-

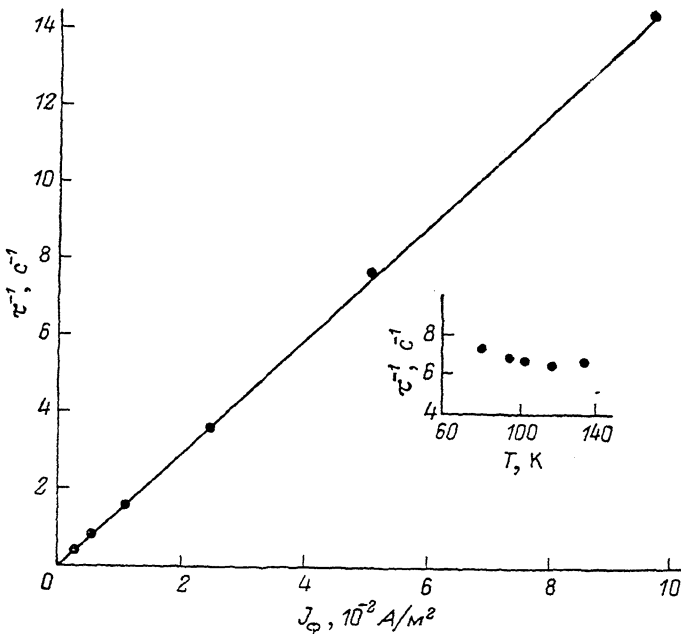


Рис. 5. Зависимость скорости перезарядки ГУ Sc от плотности фототока ($T=80$ К).

На вставке — зависимость скорости перезарядки ГУ Sc от температуры. $J_\phi=5 \cdot 10^{-2}$ А/м².

женность электрического поля в слое объемного заряда тестируемых структур превышает 10^5 В/см, при расчетах подразумевалось равенство тепловой и дрейфовой скоростей носителей заряда. Как показали измерения, в исследуемом интервале сечение захвата дырок на уровне Sc слабо зависит от температуры и составляет величину $\sigma_p \approx 10^{-13}$ см². Необходимо иметь в виду, что вследствие малости диффузионной длины неосновных носителей в карбиде кремния значительная часть фотодырок генерируется непосредственно в слое объемного заряда. Данное обстоятельство может быть источником дополнительной погрешности, поэтому к приведенному значению σ_p следует относиться как к достаточно грубому приближению. Заметим, однако, что оно согласуется с данными работы [19], в которой исследовались переключаемые характеристики $p^+ - \pi - n^+$ -диодов с высокоомным π -слоем p -типа, полученным перекомпенсацией скандием азота. Авторы этой работы также пришли к выводу, что для Sc $\sigma_p > 10^{-14}$ см².

Рекомбинация свободных электронов с дырками, связанными на уровнях Sc, изучалась с помощью следующей процедуры. В температурном интервале, для которого термической перезарядкой ГУ можно пренебречь, ГУ с помощью лазера заполнялись дырками, после чего на образец последовательно подавались импульсы нулевого смещения, т. е. импульсы напряжения, равные

по величине и противоположные по знаку обратному смещению. В промежутке между ними регистрировалось изменение емкости образца, происходящее вследствие захвата электронов на уровни акцепторов в той части слоя объемного заряда, в которой на время подачи импульсов восстанавливается электрическая нейтральность. На основании этих данных строилась зависимость $\Delta C(t) = C(t) - C(\infty)$, где t — суммарная длительность импульсов нулевого смещения. В температурном интервале, для которого термическая перезарядка исследуемых уровней играет заметную роль, после каждого заполнения ловушек дырками на образец подавался только один импульс нулевого смещения длительностью τ_0 . Затем в некоторый фиксированный момент t' (начало отсчета с момента окончания заполнения ГУ) измерялась величина $\Delta C = C(t') - C(\infty)$ как функция τ_0 . Измерения показали, что в области температур, близких к температуре жидкого азота, переходные процессы отличаются большой длительностью

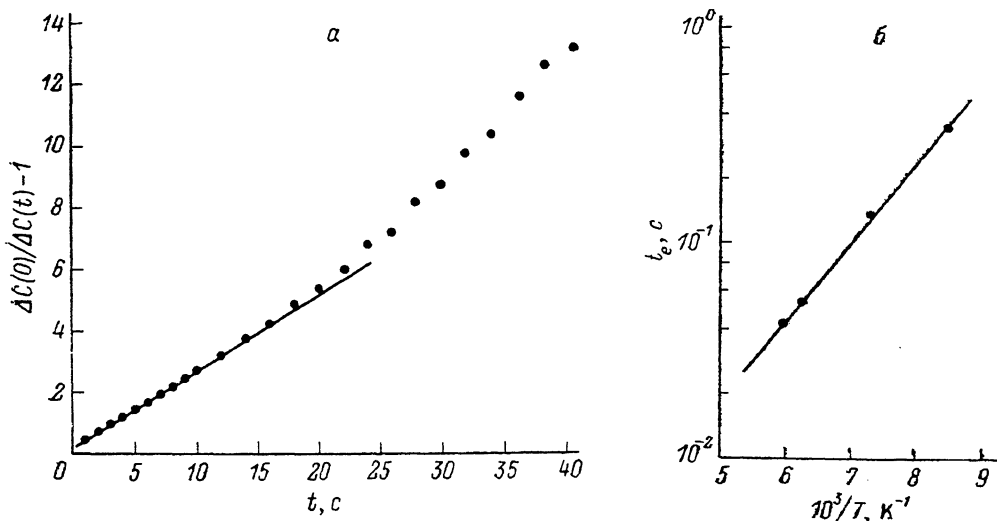


Рис. 6. Захват электронов на ГУ Sc.

a — релаксация емкости образца вследствие захвата электронов на ГУ Sc. $N_D - N_A = 7.7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. $N_T = 4.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $T = 80 \text{ К}$. *б* — зависимость скорости перезарядки ГУ Sc от температуры. $E = 0.074 \text{ эВ}$.

ностью (рис. 6, *a*), при этом изменение емкости подчиняется гиперболическому закону $\Delta C(t) = \Delta C(0)/(a + bt)$. Последнее является вполне естественным, если учесть, что вследствие большой энергии ионизации азота при криогенных температурах концентрация равновесных электронов n_0 в исследуемых образцах значительно меньше концентрации дырок на уровнях Sc и рекомбинация должна носить бимолекулярный характер. В то же время большая длительность релаксационных процессов может свидетельствовать о влиянии на них флуктуаций потенциала, обусловленных неоднородным распределением примесей [20]. С ростом температуры скорость рекомбинации дырок на ГУ возрастает. Изменение емкости остается по-прежнему неэкспоненциальным, однако если охарактеризовать релаксационный процесс временем t_0 , за которое $\Delta C(t)$ уменьшается в e раз от своей первоначальной величины, то это время при $T > 120 \text{ К}$ изменяется с энергией активации, близкой к энергии активации темновой проводимости исследуемых образцов (рис. 6, *б*). Данное обстоятельство позволяет заключить, что в этом интервале скорость рекомбинации увеличивается благодаря росту концентрации равновесных электронов. Воспользовавшись значениями t_0 и известными результатами холловских измерений в 6N-SiC (см., например, [21]), можно грубо оценить сечение захвата электронов на уровни Sc. Согласно этим оценкам, $\sigma_n < 10^{-20} \text{ см}^2$. Столь малое значение σ_n в какой-то степени может объяснить сублинейность I и относительно невысокую эффективность люминофора при больших уровнях возбуждения.

В заключение автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность М. Г. Рамму за предоставленные образцы и В. И. Соколову за измерение спектров низкотемпературной люминесценции.

- [1] Вахнер Х., Таиров Ю. М. // ФТТ. 1969. Т. 11. В. 9. С. 2440—2443.
- [2] Ломакина Г. А., Соколов В. И., Водаков Ю. А. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 7. С. 1244—1248.
- [3] Tairov Yu. M., Khlebnikov I. I., Tsvetkov V. F. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 25. N 1. P. 349—357.
- [4] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н. и др. // Проблемы физики широкозонных полупроводников. Л., 1979. С. 164—173.
- [5] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мальцев А. А. и др. // Тез. докл. III Всес. совещ. «Физика и технология широкозонных полупроводников». Махачкала. 1986. С. 44.
- [6] Юлдашев Г. Ф., Усманов М. М., Водаков Ю. А. // Атомная энергия. 1972. Т. 32. С. 592—595.
- [7] Балландович В. С., Виолина Г. Н., Рамм М. Г. // Тез. докл. VI Всес. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. М., 1988. С. 19—20.
- [8] Vodakov Yu. A., Mokhov E. N., Ramm M. G., Roenkov A. D. // Krist. und Techn. 1979. V. 14. N 6. P. 729—740.
- [9] Мохов Е. Н., Рамм М. Г., Веренчикова Р. Г., Ломакина Г. А. // Тез. докл. II Всес. совещ. по широкозонным полупроводникам. Л., 1979. С. 51.
- [10] Ikeda M., Matsunami H., Tanaka T. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 6. P. 2846—2854.
- [11] Lang D. V. // Appl. Phys. 1974. V. 45. N 7. P. 3023—3028.
- [12] Frenkel J. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 647—651.
- [13] Tairov Y. M., Vodakov Y. A. // Topics in Appl. Phys. 1977. V. 17. P. 31—61.
- [14] Kuwabara H., Shiokawa S., Yamada S. // Phys. St. Sol. (a). 1973. V. 16. N 1. P. 67—71.
- [15] Аникин М. М., Лебедев А. А., Сыркин А. Л., Суворов А. В. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 1. С. 114—117.
- [16] Балландович В. С., Виолина Г. Н., Таиров Ю. М. // ФТП. 1981. Т. 15. В. 3. С. 498—503.
- [17] White A. M., Dean P. J., Proteous P. // Appl. Phys. 1976. V. 47. N 7. P. 3230—3239.
- [18] Копылов А. А., Пихтин А. Н. // ФТП. 1976. Т. 10. В. 1. С. 15—19.
- [19] Литвин Д. П., Мальцев А. А., Наумов А. В. и др. // ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 20. С. 1247—1251.
- [20] Шик А. Я. // ФТП. 1975. Т. 9. В. 11. С. 2129—2134.
- [21] Алексеенко М. В., Забродский А. Г., Тимофеев М. П. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 5. С. 810—819.