

Спектр ЭПР доноров в $6H$ SiC в широком температурном интервале

© Е.Н. Калабухова, С.Н. Лукин, Ю.С. Громовой, Е.Н. Мохов*

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252028 Киев, Украина

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

E-mail: katia@physic.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 16 апреля 1998 г.)

Исследование спектров ЭПР доноров в кристаллах $6H$ SiC, с концентрацией нескомпенсированных доноров ($N_D - N_A$) от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ в температурном интервале от 4.2 до 160 К на частотах 9 до 140 GHz показало, что образцам $6H$ SiC n -типа присущи два донорных состояния в запрещенной зоне: одно, связанное с азотом в трех неэквивалентных позициях решетки с энергиями ионизации 150 и 80 meV, и второе, связанное со структурным дефектом, имеющим более глубокий уровень залегания в запрещенной зоне, чем азот. Обнаружено отклонение хода температурных зависимостей интенсивностей линий ЭПР-спектров доноров от закона Кюри. Наблюдаемые пики интенсивностей линий спектров ЭПР доноров связаны с последовательным перераспределением донорных электронов между уровнями доноров при изменении температуры. Из температурных зависимостей интенсивностей линий спектров ЭПР для образцов с низкой концентрацией доноров определена величина долин-орбитального расщепления для азота в кубических позициях решетки.

Азот является основной парамагнитной донорной примесью в политипах карбида кремния. Однако до сих пор остается не выясненным, является ли азот единственной донорной примесью, обуславливающей n -тип проводимости кристаллов SiC.

Так, в работе [1] были разрешены два спектра ЭПР доноров в $3C$ SiC с концентрацией доноров 10^{17} cm^{-3} в температурном интервале от 10 до 40 К: один сверхтонкий триплет линий, связанный с азотом, и одиночная линия, совпадающая на частоте 9 GHz с центральной линией азотного триплета, природа которой не установлена. В работе [2] на основании исследования спектра ЭПР азота в $6H$ SiC с концентрацией доноров от $1 \cdot 10^{17}$ до $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ в температурном интервале от 80 до 125 К сделан вывод о том, что дополнительная линия, совпадающая с центральной линией азотного триплета на частоте 9 GHz, обусловлена нелокализованными электронами. Из температурных зависимостей интенсивностей линий спектра ЭПР также были определены энергетические характеристики дополнительной линии.

Однако узкий температурный интервал, в котором проводились исследования, существенно ограничил информацию о донорах, получаемую из данных ЭПР.

Кроме того, при определении энергетических характеристик доноров из температурных зависимостей интенсивностей линий ЭПР не проводилась нормировка исследуемого сигнала ЭПР на интенсивность эталонного сигнала, изменяющегося с температурой по закону Кюри, что привело к существенным ошибкам в энергетических параметрах доноров, полученных в работах [2,3].

В настоящей работе проведены исследования спектров ЭПР доноров в образцах карбида кремния $6H$ -политипа с концентрацией нескомпенсированных доноров ($N_D - N_A$) от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ в температурном интервале от 4.2 до 160 К на частоте 9 и 140 GHz с целью устано-

вления числа донорных центров, ответственных за n -тип проводимости кристаллов SiC, а также получения ряда их энергетических характеристик.

1. Образцы и методика эксперимента

Исследовались образцы $6H$ -политипа карбида кремния, выращенные методом Лели и сублимационным сэндвич-методом при температуре 2173 К с концентрацией нескомпенсированных доноров от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Измерения проводились в температурном интервале от 20 до 160 К на радиоспектрометре ЭПР с рабочей частотой 9 GHz и при $T = 4.2$ К на частоте 140 GHz.

Для учета влияния изменения чувствительности радиоспектрометра и намагниченности образца с температурой одновременно с исследуемым спектром ЭПР регистрировался сигнал ЭПР от ионов Cr^{3+} в порошке MgO , интенсивность которого изменяется по закону Кюри. Резонансная линия эталонного образца имела величину $g = 1.9799$, близкую к g -фактору азота в карбиде кремния, что позволило регистрировать ее одновременно с сигналом ЭПР исследуемого образца, причем линии двух спектров не перекрывались.

Изменение температуры осуществлялось продувом газообразного гелия через вакуумированную систему, установленную в резонаторе радиоспектрометра. Температура образца измерялась германиевым датчиком. Точность поддержания температуры была не хуже чем 0.3 К.

2. Температурное поведение спектров ЭПР доноров в $6H$ SiC

На рис. 1, 2 приведены спектры ЭПР доноров в $6H$ SiC, снятые в широком температурном интервале на частоте 9 GHz и на частоте 140 GHz при $T = 4.2$ К. При

высокой температуре в образцах с концентрацией от $2 \cdot 10^{18}$ до $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ наблюдается одиночная широкая линия, а при низкой температуре спектр состоит из двух триплетов сверхтонких линий ЭПР от азота в двух кубических позициях решетки I_{k1} и I_{k2} , совпадающих по g -фактору на частоте 9 GHz, и одиночной линии I_h от гексагональной позиции азота, совпадающей на частоте 9 GHz с центральной линией триплета азота [4]. В образце с концентрацией $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ при высокой температуре также наблюдается одиночная широкая линия, а при низкой температуре (рис. 2) спектр состоит из двух триплетов сверхтонких линий ЭПР от азота в двух кубических позициях решетки с соотношением интенсивностей $I_{k1} : I_{k2} = 1 : 2$, а линия от гексагональной позиции азота не наблюдается, что свидетельствует о высокой степени компенсации образца.

Температурный характер поведения спектров ЭПР азота и одиночной линии, совпадающей с центральной линией триплета, меняется при изменении концентрации доноров от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

В табл. 1 приведены температурные характеристики спектров ЭПР доноров в образцах с концентрацией доноров от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Как видно из этой таблицы, область наблюдения и максимум интенсивности линий спектра ЭПР азота зависят от концентрации доноров. С уменьшением концентрации доноров область наблюдения и максимум интенсивности линий спектра ЭПР от кубических позиций азота I_{ki} и одиночной линии I_a сдвигаются в область более высоких температур. При низких температурах интенсивность их падает, и

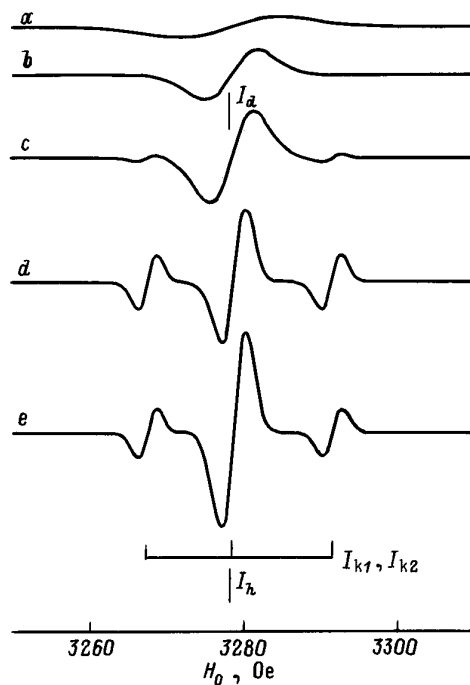


Рис. 1. Температурное поведение спектра ЭПР доноров в 6H SiC с концентрацией некомпенсированных доноров $(N_D - N_A) \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. T (K): $a - 140$, $b - 103$, $c - 95$, $d - 60$, $e - 20$. $\nu = 9.2 \text{ GHz}$.

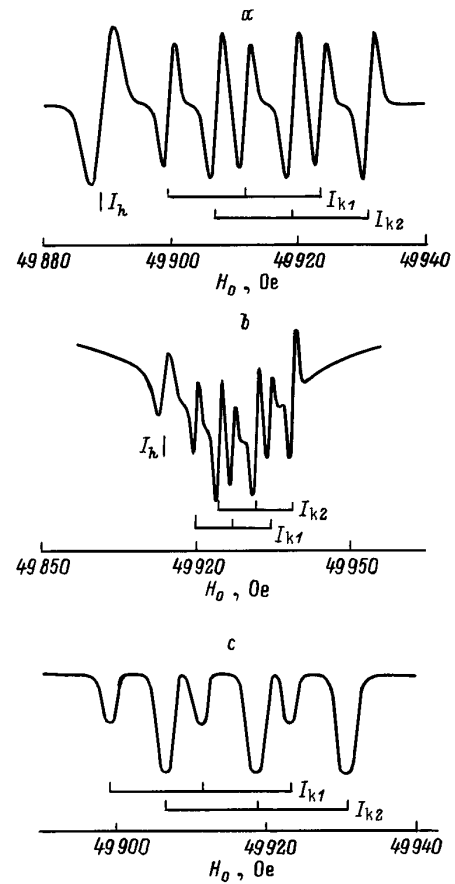


Рис. 2. Вид спектра ЭПР доноров в 6H SiC с концентрацией некомпенсированных доноров $(N_D - N_A)$, равной $2 \cdot 10^{18}$ (a), $3 \cdot 10^{17}$ (b) и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (c). $\nu = 140 \text{ GHz}$, $T = 4.2 \text{ K}$.

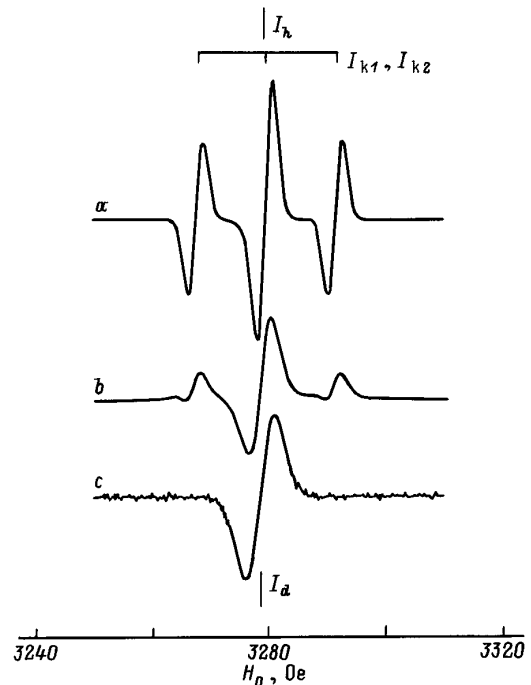


Рис. 3. Вид спектра ЭПР доноров в 6H SiC с концентрацией некомпенсированных доноров $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при трех уровнях мощности СВЧ, различающихся на 30 dB: $P_a < P_b < P_c$. $\nu = 9.2 \text{ GHz}$, $T = 4.2 \text{ K}$.

Таблица 1. Температурные характеристики спектров ЭПР доноров в 6H-политипе SiC с различной концентрацией нескомпенсированных доноров ($N_D - N_A$)

	$(N_D - N_A), \text{cm}^{-3}$			
	$2 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$
$\Delta T_k, \text{K}$	110–4.2	140–4.2	140–4.2	150–4.2
$T_k^{\text{max}}, \text{K}$	60	80	85	92
$\Delta T_h, \text{K}$	85–4.2	45–4.2	45–4.2	30–4.2
$T_h^{\text{max}}, \text{K}$	15	15	15	15
$\Delta T_d, \text{K}$	160–4.2	160–4.2	160–4.2	160–4.2
$T_d^{\text{max}}, \text{T}$	110	140	—	—

Примечание. ΔT_i — температурный интервал наблюдения спектров ЭПР; $I_k, I_h, I_d; T_i^{\text{max}}$ — температура, при которой интенсивности линий ЭПР спектров I_k, I_h, I_d имеют максимумы.

начинают проявляться эффекты насыщения для спектров ЭПР азота (см. рис. 2,3). Это дало возможность при увеличении мощности СВЧ на частоте 9 GHz выделить в спектре ЭПР одиночную линию I_d , совпадающую по g -фактору с центральной линией азотного триплета, которая имеет существенно более короткие времена спинрешеточной релаксации.

Анализ спектров ЭПР на частотах 9.2 и 140 GHz при низкой температуре (рис. 1,2) показывает, что область наблюдения спектра ЭПР от гексагональной позиции азота с уменьшением концентрации доноров сдвигается к более низким температурам с максимумом интенсивности около $T = 15 \text{ K}$.

3. Энергетические характеристики донорных центров

На рис. 4 показаны температурные зависимости относительных интегральных интенсивностей линий спектров ЭПР азота и дополнительной резонансной линии от неидентифицированного донорного центра I_d , полученные для образцов с концентрацией доноров от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Интенсивность линии поглощения от азота в гексагональной позиции (I_h) выделялась как разность между интенсивностями центральной и боковой линий азотного триплета (при этих температурах интенсивность дополнительной линии I_d мала и не вносит заметного вклада в интенсивность центральной линии триплета).

Ширины линий ЭПР от азота не зависят от температуры, а ширина одиночной линии I_d возрастает с повышением температуры (рис. 5).

Из анализа температурных зависимостей интегральных интенсивностей спектра ЭПР были определены энергии активации и энергии ионизации донорных центров. Температурные зависимости интенсивностей линий ЭПР спектров доноров, пропорциональные концентрации парамагнитных центров доноров N_D ,

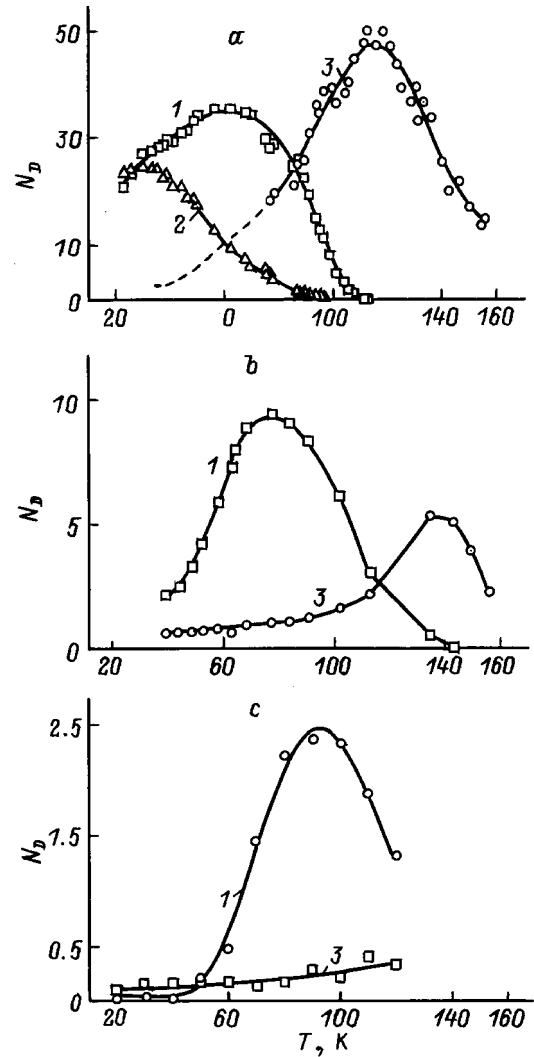


Рис. 4. Температурная зависимость относительных интегральных интенсивностей линий поглощения спектра ЭПР доноров в 6H SiC с концентрацией нескомпенсированных доноров ($N_D - N_A$), равной $2 \cdot 10^{18}$ (a), $8 \cdot 10^{17}$ (b) и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (c). 1 — I_{k1}, I_{k2} , 2 — I_h , 3 — I_d .

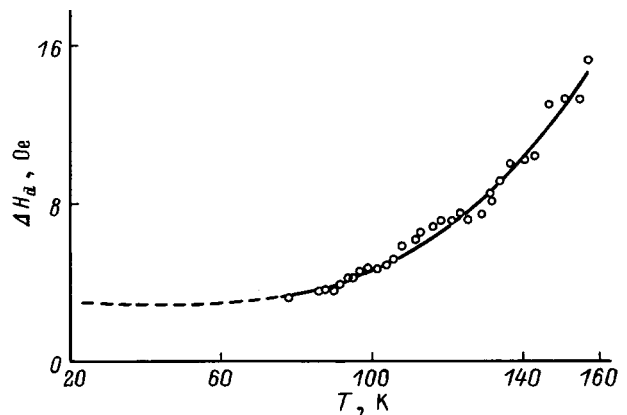


Рис. 5. Температурная зависимость ширины одиночной линии ЭПР I_d в 6H SiC с концентрацией нескомпенсированных доноров ($N_D - N_A$) $\approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. $\nu = 9.2 \text{ GHz}$.

описываются выражением

$$N_D = \frac{I_D(T)}{I_{\text{ref}}(T)} \frac{1}{T} (\Delta H_D)^2 \approx \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right),$$

где $I_D(T)$, $I_{\text{ref}}(T)$ — интенсивности донорных центров и линии от эталонного образца соответственно, ΔH_D — пик-пиковая ширина первой производной линии поглощения от донорных центров.

Из формулы следует, что из наклона кривых $\ln N_D$ в зависимости от обратной температуры по наклону прямолинейного участка можно определить энергетические характеристики донорных центров (рис. 6).

Для образцов с концентрацией доноров $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ из высокотемпературного наклона зависимостей определены энергии ионизации E_i азота в кубических и

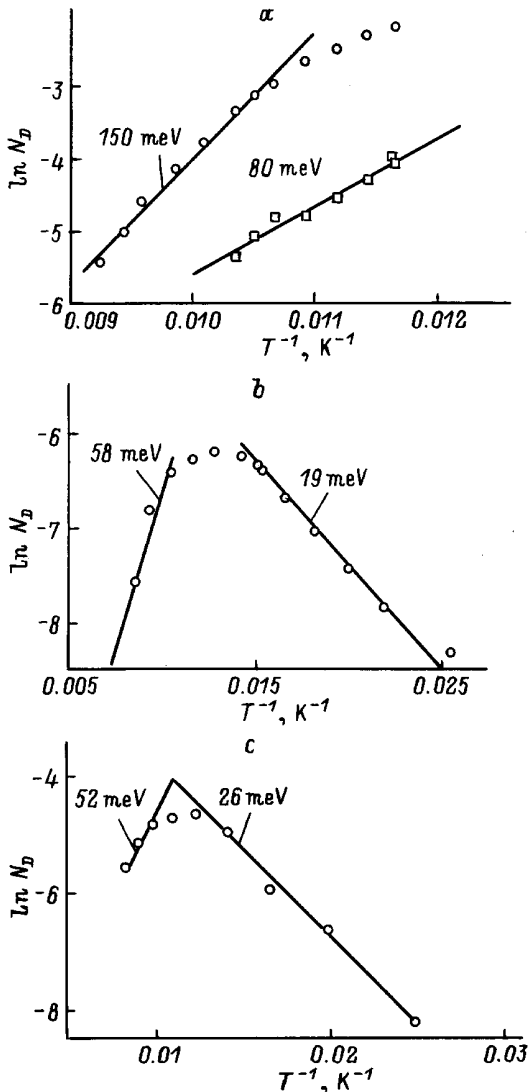


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации парамагнитных центров азота 6H SiC с $(N_D - N_A)$, равной $2 \cdot 10^{18}$ (a), $3 \cdot 10^{17}$ (b) и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (c). Высокотемпературный и низкотемпературный наклоны кривых описываются $\exp(E_D/kT)$. a) $E_D = 150 \text{ meV}$ для $I_{k1,k2}$ и $E_D = 80 \text{ meV}$ для I_i ; b) $E_D = 19$ и 58 meV для $I_{k1,k2}$; c) $E_D = 26$ и 52 meV для I_{k2} .

Таблица 2. Энергии ионизации E^i , активации E^a и долин-орбитального расщепления E^{v-o} , полученные из данных ЭПР для 6H SiC с различной концентрацией нескомпенсированных доноров $(N_D - N_A)$

	$(N_D - N_A), \text{ cm}^{-3}$				
	$4 \cdot 10^{18}$	$2 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$
$E_k^i, \text{ meV}$	—	150	125	125 [5]	120 [5]
$E_h^i, \text{ meV}$	—	80, 80 [6]	—	85.5–83 [5]	80 [5]
$E_k^{v-o}, \text{ meV}$	60.2, 63.6 [7]	—	—	58	52
$E^a, \text{ meV}$	—	16	—	19	26

гексагональной позиции решетки, величины которых согласуются с величинами энергий ионизаций, полученными из измерений Холла [5,6] (табл. 2).

Высокотемпературный и низкотемпературный наклоны кривой от неидентифицированного донорного центра дают величины энергий $E_i = 60$ и 16 meV .

Из низкотемпературного наклона кривых от азота в кубических позициях решетки определены энергии термической активации азота, причем величина ее возрастает с уменьшением концентрации доноров.

Для образцов с низкой концентрацией доноров, когда $(N_D - N_A) \leq 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, высокотемпературный наклон кривых дает энергию ионизации, величина которой совпадает с величиной долин-орбитального расщепления азота в кубических позициях решетки, известной из данных по комбинационному рассеянию [7] (табл. 2).

Полученные различные величины энергии долин-орбитального расщепления $E_{v-o} = 58$ и 52 meV и термической активации азота в кубической позиции решетки $E_c^a = 19$ и 26 meV для образцов с концентрацией $3 \cdot 10^{17}$ и $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ связаны с различным соотношением интенсивностей линий спектра ЭПР азота в двух кубических позициях решетки, а следовательно, с различной степенью заселенности их уровней в этих кристаллах. Это хорошо видно из спектров ЭПР, снятых на частоте 140 GHz .

Если в образце с концентрацией $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ в интенсивность сверхтонкого триплета, снятого на частоте 9 GHz , две кубические позиции азота вносят сравнимый вклад, то в образце с концентрацией $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ вклад одной из кубических позиций азота I_{k1} в азотный триплет линий будет пренебрежимо мал при высокой температуре. Поэтому определенные энергетические характеристики в первом случае будут являться усредненной характеристикой двух кубических позиций азота, а во втором будут относиться к кубической позиции азота I_{k2} , имеющей более глубокий уровень залегания в запрещенной зоне. Этим можно объяснить небольшое расхождение в величинах долин-орбитального расщепления, полученных методом ЭПР и из экспериментов по рамановскому рассеянию света.

На основании проведенных исследований можно сделать ряд заключений.

1) Для образцов с концентрацией нескомпенсированных доноров от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в температурном интервале от 4.2 до 160 К наблюдается два типа спектров ЭПР от доноров: три спектра ЭПР от азота в трех неэквивалентных позициях решетки с энергиями ионизации 150 и 80 meV и дополнительная одиночная линия.

2) Температурное поведение дополнительной линии в зависимости от концентрации доноров позволяет сделать вывод о том, что эта линия связана с донорным центром, а не с нелокализованными электронами, как это было общепринято до сих пор [2]. На это указывает и температурная зависимость ширины одиночной линии, которая увеличивается с возрастанием температуры, что не характерно для линий обменного взаимодействия [8].

3) Наблюдаемый второй донорный центр может быть связан с собственными дефектами, которые, как известно, возникают в карбиде кремния из-за нарушения стехиометрии Si:C [9,10]. Величина энергии ионизации 60 meV, полученная из высокотемпературного наклона кривой от собственного дефекта, не может соответствовать величине его энергии ионизации, поскольку одиночная линия ЭПР наблюдается при более высоких температурах, чем спектр ЭПР азота, а следовательно, уровень залегания собственного дефекта более глубокий, чем уровни залегания азота.

4) Обнаружено отклонение хода температурных зависимостей интенсивностей линий спектров ЭПР доноров от закона Кюри. Наблюдаемые пики в интенсивностях линий спектров ЭПР доноров можно объяснить последовательным перераспределением заселенностей в многоуровневой системе доноров при изменении температуры. Действительно, как видно из рис. 4, существует корреляция между температурой, при которой происходит ионизация донорных электронов на одном уровне, и температурой, при которой концентрация их максимальна на другом уровне.

5) Установлена корреляция между температурным поведением спектров ЭПР доноров и концентрацией нескомпенсированных доноров в кристаллах 6H SiC. Как видно из табл. 1, с уменьшением концентрации от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ максимум интенсивности линий спектра ЭПР от кубических позиций азота и собственного дефекта сдвигается в сторону более высоких температур, тогда как для гексагональной позиции азота область наблюдения спектра ЭПР сдвигается в сторону более низких температур, а положение максимума интенсивности не меняется с температурой.

6) Из низкотемпературного наклона интенсивностей линий ЭПР определена энергия термической активации донорных электронов, величина которой возрастает с уменьшением концентрации доноров от 16 до 26 meV. Эти данные согласуются с результатами, полученными в [2] при изменении проводимости на образцах в той же концентрационной области.

7) Одним из важных результатов является то, что в области низких концентраций доноров, когда все

донорные состояния локализованы, из температурных зависимостей интенсивностей линий ЭПР может быть определена величина долин-орбитального расщепления для азота в кубических позициях решетки.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Министерства по делам науки и технологий Украины и "Deutsche Forschungsgemeinschaft".

Список литературы

- [1] W.E. Carlos. Properties of Silicon Carbide / Ed. G.L. Harris. IEE, inspec. (1995). P. 42.
- [2] А.И. Вейнгер. ФТП, 1, 20 (1967).
- [3] C. Kiselowski, K. Maier, J. Schneider, V. Oding. Mater. Sci. Forum **83-87**, 1171 (1992).
- [4] Е.Н. Калабухова, Н.Н. Кабдин, С.Н. Лукин, Е.Н. Мохов, Б.Д. Шанина. ФТТ **31**, 3, 50 (1989).
- [5] W. Suttrop, G. Pensl, W.J. Choyke, R. Stein, S. Leibenzeder. J. Appl. Phys. **72**, 8, 3708 (1992).
- [6] A.O. Ewvaraye, S.R. Smith, W.C. Mitchel. J. Appl. Phys. **75**, 7, 3472 (1994).
- [7] P.J. Colwell, M.V. Klein. Phys. Rev. **B6**, 2, 498 (1972).
- [8] E.N. Kalabukhova, V.S. Kiselev, S.N. Lukin. Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, 405 (1996).
- [9] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, E.N. Mokhov, J. Reinke, S. Greulich-Weber, J.-M. Spaeth. Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, 333 (1996).
- [10] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, B.D. Shanina, Yu.A. Vodakov, A.A. Lepneva, E.N. Mokhov. Springer Proc. Phys. **71**, 149 (1992).