

ЭПР возбужденного состояния азота в 6H SiC

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

Институт физики полупроводников Академии наук Украины,
252028 Киев, Украина

*Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

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

E-mail: <katia@phisc.kiev.ua>

(Поступила в Редакцию 9 июля 1999 г.

В окончательной редакции 12 ноября 1999 г.)

Исследованы спектры ЭПР доноров в компенсированных кристаллах 6H SiC с концентрацией доноров ($N_D - N_A$) от $8 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ в температурном интервале от 77 до 170 K на частоте 37 GHz. Обнаружено второе парамагнитное состояние азота в карбиде кремния, связанное с его возбужденным $1S(E)$ состоянием, которое становится парамагнитным после термоионизации донорных электронов с уровня $1S(A_1)$ на уровень $1S(E)$. В $1S(E)$ состоянии спектр ЭПР азота представляет собой одиночную линию с анизотропной шириной из-за неразрешенной сверхтонкой структуры. Наблюдалась оптическая перезарядка между основным $1S(A_1)$ и возбужденным $1S(E)$ состоянием азота. Определены величина долин-орбитального расщепления и энергия ионизации донорных электронов с $1S(E)$ состояния в вышележащие возбужденные состояния для кубических позиций азота. Определены параметры структурного дефекта, присущего компенсированным кристаллам 6H SiC n -типа.

Работа поддержана Фондом фундаментальных исследований Министерства по делам науки и технологий Украины (грант № 4.4/15) и "Deutsche Forschungsgemeinschaft" (грант N FKZ: 01 M2971).

В работе [1] было проведено исследование спектров ЭПР доноров в 6H SiC с ($N_D - N_A$) от $2 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ в широком температурном интервале от 4.2 до 160 K на частоте 9 GHz и при $T = 4.2 \text{ K}$ на частоте 140 GHz. При высокой температуре в спектре ЭПР наблюдалась одиночная линия (I_{Nk}), а при низкой температуре спектр состоял из двух триплетов сверхтонких линий ЭПР от азота в двух кубических позициях решетки (I_{k1} , I_{k2}), совпадающих на частоте 9 GHz и одиночной линии (I_h) от гексагональной позиции азота, совпадающей с центральной линией триплета на частоте 9 GHz.

При $T = 4.2 \text{ K}$, при концентрации азота ($N_D - N_A$) $\approx 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, спектр ЭПР азота насыщался, что дало возможность при увеличении мощности СВЧ в спектре ЭПР обнаружить одиночную линию (I_D), совпадающую с центральной линией азотного триплета на частоте 9 GHz. Однако выделить линию I_D и провести ее исследование в промежуточном температурном интервале не представлялось возможным из-за перекрытия ее с линиями ЭПР азота большой интенсивности. Когда же линии ЭПР азота начинают спадать по интенсивности, в спектре ЭПР вновь появляется одиночная линия, совпадающая с линией I_D на частоте 9 GHz. Это дало основание сделать следующее заключение: низкотемпературная линия I_D и высокотемпературная линия I_{Nk} принадлежат к одному и тому же парамагнитному центру, ответственному за второе донорное состояние в карбиде кремния.

Поскольку одиночная линия ЭПР I_{Nk} наблюдалась при более высоких температурах, чем спектр ЭПР азота, был сделан вывод, что эта линия принадлежит донору

с более глубоким уровнем залегания, чем азот. Однако полученная из высокотемпературного спада интенсивности линии I_{Nk} величина ионизации 60 meV, меньшая, чем энергии ионизации азота, не согласовалась со сделанным выводом.

Для установления природы низкотемпературной I_D и высокотемпературной I_{Nk} линий в спектре ЭПР доноров в настоящей работе проведены исследования спектров ЭПР доноров в образцах карбида кремния 6H политипа с концентрацией доноров ($N_D - N_A$) от $8 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ с различной степенью компенсации в температурном интервале от 77 до 170 на частоте 37 GHz. Использование радиоспектрометра ЭПР с более высокой рабочей частотой 37 GHz дало возможность разрешить ЭПР спектры азота от трех неэквивалентных позиций решетки, определить параметры одиночных линий I_D и I_{Nk} , получить доказательства того, что линия I_D , наблюдающаяся при больших уровнях мощности, и линия I_{Nk} , возникающая в спектре ЭПР при высоких температурах, имеют различную природу.

1. Образцы и методика эксперимента

Исследовались компенсированные образцы 6H политипа карбида кремния, выращенные методом Лели и сублимационным сэндвич-методом при температуре 1900°C с концентрацией некомпенсированных доноров ($N_D - N_A$) от $8 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Измерения проводились в температурном интервале от 77 до 170 K на радиоспектрометре ЭПР с рабочей частотой 37 GHz.

Изменение температуры осуществлялось с помощью резистивного нагревателя, установленного на резонаторе. Температура образца измерялась германиевым датчиком. Точность поддержания температуры была не хуже чем 0.3 К. Освещение образца ультрафиолетовым (УФ) светом осуществлялось лампой ДРШ-250 через светофильтр УФС-1. Свет поступал в резонатор через световод, на торце которого устанавливался образец.

2. Температурное поведение спектров ЭПР доноров в 6H SiC

На рис. 1 приведен спектр ЭПР доноров в 6H SiC, снятый на частоте 37 GHz при $T = 77$ K, при различных уровнях мощности. При малых уровнях мощности спектр ЭПР состоит из двух спектров от двух кубических позиций азота. С увеличением уровня мощности в спектре ЭПР появляется дополнительная одиночная линия — I_D , которую можно выделить из спектра азота на частоте 37 GHz, с параметрами, приведенными в таблице. Как видно из таблицы, знак анизотропии g -фактора дополнительной линии ($g_{\perp} > g_{\parallel}$) противоположен знаку, наблюдаемому для донорных состояний в карбиде кремния, и ширина ее анизотропна. Это дает основание отнести наблюдаемую линию с неразрешенной сверхтонкой структурой (СТС) к структурному дефекту, имеющему акцепторный характер.

Параметры спектров ЭПР доноров в 6H SiC n -типа

Спектры	g_{\parallel}	g_{\perp}	$A, \Delta H, G$
I_h	2.0048 ± 0.0002	2.0028 ± 0.0002	$\Delta H_{\parallel} = 2.5$ $\Delta H_{\perp} = 1.8$
I_{k1}	2.0040 ± 0.0002	2.0026 ± 0.0002	11.8
I_{k2}	2.0037 ± 0.0002	2.0030 ± 0.0002	12.0
I_{Nk}	2.0038 ± 0.0002	2.0028 ± 0.0002	$\Delta H_{\parallel} = 6.0$ $\Delta H_{\perp} = 4.5$
I_D	2.0020 ± 0.0002	2.0029 ± 0.0002	$\Delta H_{\parallel} = 4.0$ $\Delta H_{\perp} = 3.0$

На рис. 2 приведен спектр ЭПР доноров в 6H SiC, снятый на частоте 37 GHz в температурном интервале от 77 до 140 K. С повышением температуры триплеты линий ЭПР азота падают по интенсивности и одновременно происходит рост одиночной линии I_{Nk} в центре ЭПР спектра с параметрами, отличными от параметров линии I_D (см. таблицу), что свидетельствует о различной природе I_D - и I_{Nk} -линий.

Проведенный на частоте 37 GHz анализ температурного поведения спектров ЭПР доноров показал, что температурно-чувствительными параметрами являются не только интенсивность и ширина линий ЭПР, но и величина сверхтонкого расщепления. Как показано на рис. 3, с повышением температуры происходит уменьшение интенсивности и уширение линий ЭПР трипле-

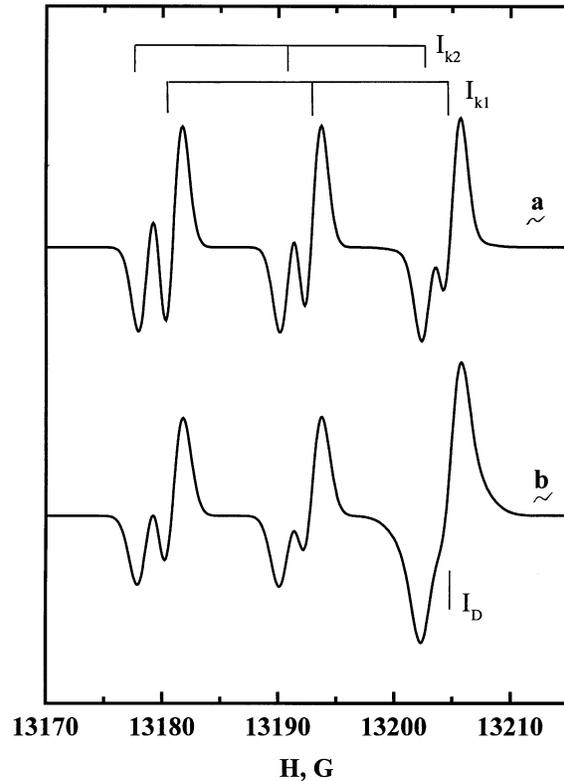


Рис. 1. Спектр ЭПР доноров в 6H SiC с $(N_D - N_A) \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при двух уровнях мощности СВЧ, различающихся на 30 dB: $P_a < P_b$. $\nu = 37$ GHz, $T = 77$ K, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

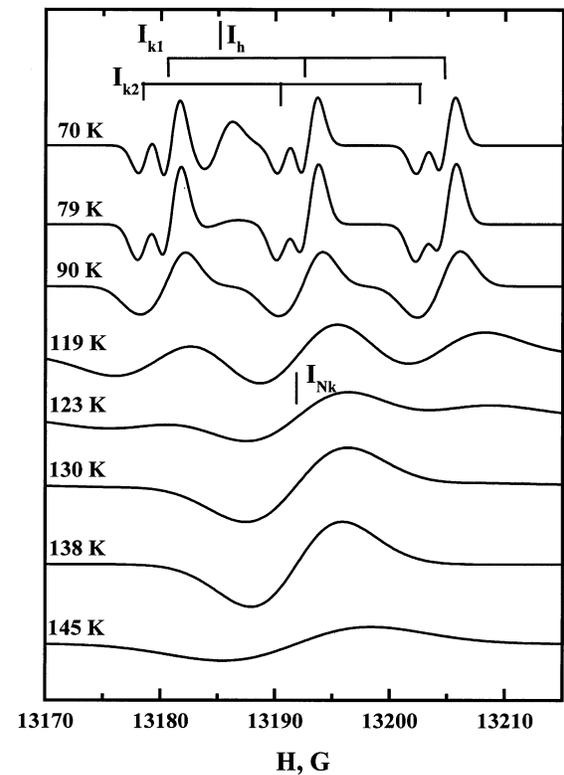


Рис. 2. Температурное поведение спектра ЭПР доноров в 6H SiC. $(N_D - N_A) \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. $\nu = 37$ GHz, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

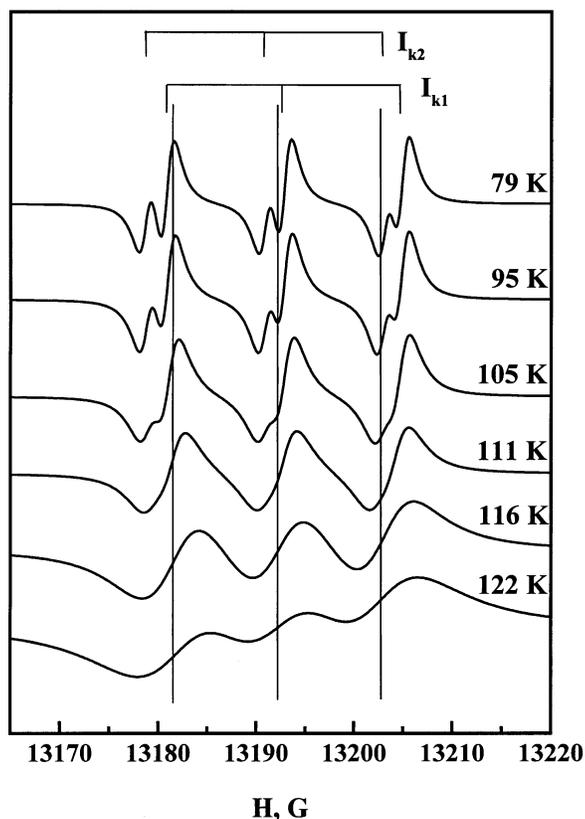


Рис. 3. Температурное поведение сверхтонкой структуры спектров ЭПР азота в кубических позициях решетки в 6H SiC. $(N_D - N_A) \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \nu = 37 \text{ GHz}$, $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$.

тов от кубических позиций азота, а также уменьшение величины их сверхтонкого расщепления. При этом величина СТС сохраняется изотропной. Этот процесс сопровождается появлением одиночной широкой линии I_{Nk} , которая растет по интенсивности и уменьшается по ширине. Достигнув своей максимальной интенсивности и минимальной ширины, линия начинает вести себя, как обычный парамагнитный центр, у которого с повышением температуры сигнал уширяется и падает по интенсивности (см. рис. 2).

Температурно-зависимое поведение сверхтонкого расщепления линий ЭПР азота ранее наблюдалось для состояний азота с малыми величинами долин-орбитальных расщеплений в 6H SiC [2] и 3C SiC [3].

В температурном интервале от 30 до 60 K в 6H SiC для азота в гексагональной позиции решетки и в 3C SiC в температурном интервале от 11 до 40 K происходило уменьшение величин сверхтонкого расщепления азотного триплета с появлением одиночной линии в высокотемпературной области.

Уменьшение величины сверхтонкого расщепления было объяснено термически индуцированным движением электрона из $1S(A_1)$ состояния в ближайшее возбужденное $1S(E)$ состояние, отделенные величиной долин-орбитального расщепления. Из температурных зависи-

моостей сверхтонкого расщепления были определены величины долин-орбитальных расщеплений между $1S(A_1)$ и $1S(E)$ состоянием азота в кубическом карбиде кремния и для гексагональной позиции азота в 6H SiC.

На основании этих данных в [4] было высказано предположение, что такая же картина должна была наблюдаться и для кубических позиций азота, но в более высокой температурной области из-за существенно больших их энергий ионизаций и величин долин-орбитальных расщеплений. Однако никаких экспериментальных доказательств такого предположения до сих пор не существовало.

Возникновение и температурное поведение ширины I_{Nk} -линии, а также уменьшение величины сверхтонкого расщепления триплетов азота в кубических позициях решетки с повышением температуры может быть объяснено следующим образом.

В температурном интервале от 100 до 140 K происходит термически индуцированные переходы электронов из $1S(A_1)$ синглетного в $1S(E)$ дублетное состояние азота, имеющего нулевую вероятность для нахождения электрона в области ядра. Это приводит, с одной стороны, к уменьшению величины сверхтонкого расщепления азотных триплетов, соответствующих $1S(A_1)$ состоянию азота, а с другой стороны, к появлению одиночных линий с анизотропной шириной, соответствующих азотным типлетам в $1S(E)$ состоянии с неразрешенной СТС из-за малой ее величины. На частоте 37 GHz одиночные линии от двух кубических позиций азота совпадают, и в спектре ЭПР наблюдается одна I_{Nk} -линия со значением g -фактора средним между g -факторами спектров ЭПР от двух кубических позиций азота в $1S(A_1)$ основном состоянии (см. таблицу). С повышением температуры интенсивность одиночной линии I_{Nk} - растет, а ширина ее и, следовательно, величина неразрешенного СТС достигают минимального значения и наибольшей анизотропии, когда донорные электроны находятся уже в $1S(E)$ возбужденном состоянии. В таблице приведено минимальное значение ширины I_{Nk} -линии при двух ориентациях магнитного поля, полученное при $T = 140 \text{ K}$ для 6H SiC с $(N_D - N_A) \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. С дальнейшим ростом температуры, начиная с 140 K, происходит уменьшение интенсивности и уширение линии I_{Nk} за счет ионизации донорных электронов с $1S(E)$ состояния в вышележащие возбужденные состояния или в зону проводимости.

Следует отметить, что температурные интервалы, в которых происходит термоионизация донорных электронов с уровней $1S(A_1)$ и $1S(E)$, будут изменяться в зависимости от степени компенсации исследуемого кристалла. Так, с повышением степени компенсации ионизация электронов будет происходить при более высоких температурах [1].

Анализ температурных зависимостей величин сверхтонкого расщепления триплетов азота в $1S(A_1)$ и $1S(E)$ состояниях и ширины I_{Nk} -линии позволили получить ряд энергетических характеристик доноров азота, как в основном, так в возбужденном состояниях.

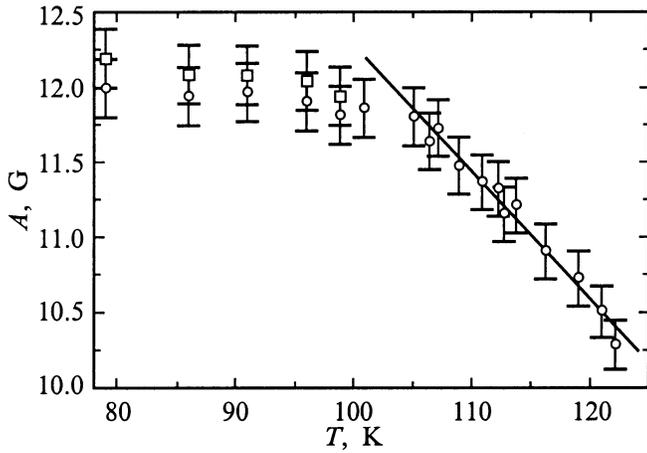


Рис. 4. Температурная зависимость величины сверхтонкого расщепления (A) азота в кубических позициях решетки в $6H$ SiC. Наклон кривой описывается $\exp(-E_D/kT)$ с $E_D = 10$ meV.

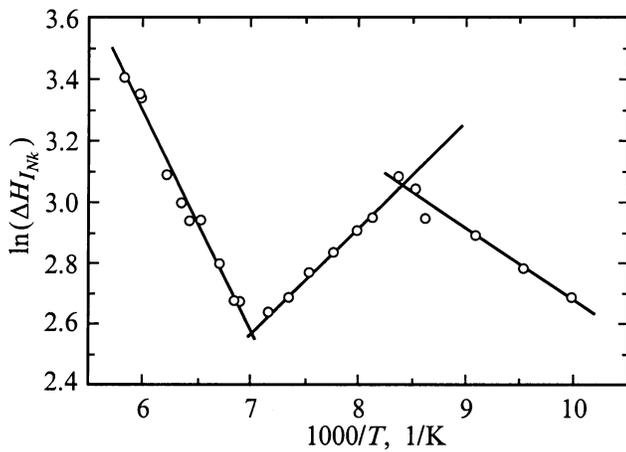


Рис. 5. Температурная зависимость ширины ЭПР линии I_{Nk} в $6H$ SiC для $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$. Три наклона кривой описываются $\exp(-E_D/kT)$ с $E_{D1} = 21$, $E_{D2} = 34$ и $E_{D3} = 60$ meV.

На рис. 4 представлена температурная зависимость величины сверхтонкого расщепления азота в кубических позициях решетки в $1S(A_1)$ состоянии в температурном интервале от 100 до 120 К. Наблюдаемое уменьшение величины сверхтонкого расщепления может быть описано выражением вида

$$A = A_0(1 - e^{-E_D/kT}) \quad (1)$$

с $E_D = 10$ meV, где A_0 — величина сверхтонкого расщепления $1S(A_1)$ состояния и E_D — энергия ионизации электронов с $1S(A_1)$ уровня.

На рис. 5 представлена температурная зависимость ширины I_{Nk} -линии, которая имеет три участка в температурном интервале от 100 до 170 К. В температурном интервале от 100 до 120 К в ширину I_{Nk} -линии основной вклад вносит уширение компонент триплетов азота в $1S(E)$ состоянии, что проявляется в уширении линии I_{Nk} , тогда как в температурном интервале от

120 до 140 К определяющим становится уменьшение величины сверхтонкого расщепления триплетов азота в $1S(E)$ состоянии и I_{Nk} -линия начинает сужаться. Два наклона температурной зависимости ширины I_{Nk} -линии описываются $\exp(-E_d/kT)$ с $E_D = 34$ и 21 meV, которые в сумме составляют энергию ионизации электронов с $1S(A_1)$ в $1S(E)$ состояние, разделенные между собой величиной долин-орбитального расщепления: $E_{v,-0} = 34 + 21 = 55$ meV. Полученная величина согласуется с величиной долин-орбитального расщепления, определенной из температурных зависимостей интенсивностей линий ЭПР спектров азота в кубических позициях решетки в [1].

Энергия ионизации, полученная из наклона температурной зависимости ширины I_{Nk} -линии в температурном интервале от 140 до 170 К, в котором происходит ионизация электронов с $1S(E)$ уровня в вышележащие возбужденные $2p$ состояния или в зону проводимости, равна 60 meV и согласуется с величинами энергий ионизации, полученных из высокотемпературного наклона температурной зависимости интенсивности I_{Nk} -линии в [1], для образцов с различной степенью компенсации.

Таким образом, на основании проведенного компьютерного анализа температурного поведения спектров ЭПР азота в кубических позициях азота и полученных их энергетических характеристик можно сделать вывод, что при температуре выше 120 К донорные электроны ионизируются с $1S(A_1)$ на $1S(E)$ уровень и наблюдаемая высокотемпературная линия ЭПР I_{Nk} -принадлежит атомам азота в $1S(E)$ возбужденном состоянии.

3. Оптическая перезарядка парамагнитных состояний азота

Сделанные выводы могут быть дополнены результатами оптической перезарядки парамагнитных состояний азота при возбуждении образцов $6H$ SiC n -типа светом

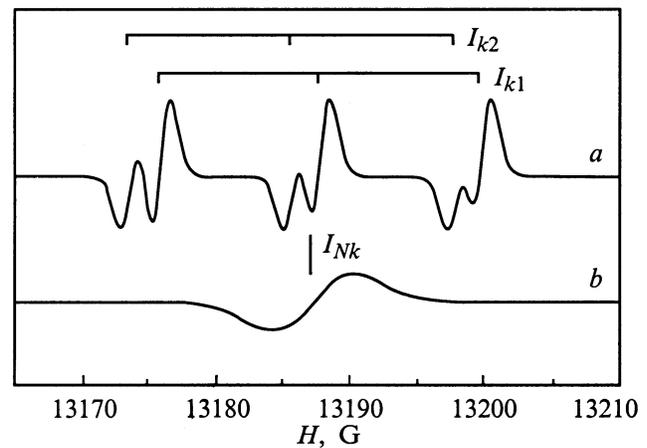


Рис. 6. Спектр ЭПР доноров в кристаллах $6H$ SiC n -типа при $T = 77$ К после охлаждения образца: a — в темноте; b — в условиях УФ подсветки.

в области собственного поглощения. На рис. 6 приведен спектр ЭПР доноров в 6H SiC *n*-типа при $T = 77$ К после охлаждения кристаллов в темноте и при облучении УФ светом. Как видно из рис. 6, при охлаждении кристаллов в темноте при $T = 77$ К наблюдается два триплета сверхтонких линий ЭПР от азота в двух кубических позициях. При охлаждении образцов в условиях облучения УФ светом при $T = 77$ К спектр ЭПР представляет собой одиночную линию со значениями *g*-фактора, совпадающими с I_{Nk} -линией. После выключения УФ возбуждения при низкой температуре спектр ЭПР не меняется и только при отогреве кристалла в отсутствие УФ подсветки одиночная линия начинает падать по интенсивности, при этом ширина ее изменяется по закону, характерному для I_{Nk} -линии (см. рис. 5), а при температуре выше 200 К она исчезает.

Наблюдаемое поведение спектра ЭПР доноров при охлаждении кристаллов в условиях УФ подсветки свидетельствует о том, что неравновесные электроны, создаваемые межзонным светом, при высокой температуре ($T > 140$ К) захватываются ионизованными атомами азота на $1S(E)$ уровень и остаются на этом уровне в "замороженном" состоянии при дальнейшем понижении температуры. Это можно объяснить тем, что при $T > 120$ К донорные электроны уже могут локализоваться на уровне $1S(E)$, в то время как на $1S(A_1)$ уровне локализация их происходит при более низкой температуре. Захват электронов на уровень $1S(A_1)$ может происходить только при термоионизации их с уровня $1S(E)$, но не с понижением температуры.

Таким образом, с помощью УФ подсветки можно произвести оптическую перезарядку основного и возбужденного состояний азота.

Список литературы

- [1] Е.Н. Калабухова, С.Н. Лукин, Ю.С. Громовой, Е.Н. Мохов. ФТТ **40**, 10, 1824 (1998).
- [2] J.-M. Spaeth, S. Greulich-Weber, M. März, J. Reinke, M. Feege, E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin. Materials Science Forum **239-241**, 149 (1997).
- [3] W.E. Carlos. In: Properties of Silicon Carbide / ed. by G.L. Harris. IEE, inspec., 42 (1995).
- [4] S. Greulich-Weber. Phys. Stat. Sol. (a) **162**, 95 (1997).