

Кинетика поведения фоточувствительных примесей и дефектов в особо чистом полуизолирующем карбиде кремния

© Д.В. Савченко, Б.Д. Шанина, С.Н. Лукин, Е.Н. Калабухова

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

E-mail: katia@i.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 8 июля 2008 г.)

Выполнено экспериментальное и теоретическое исследования кинетики поведения фоточувствительных примесей и дефектов в особо чистом полуизолирующем материале $4H$ -SiC методом электронного парамагнитного резонанса в присутствии фотовозбуждения и оптической спектроскопии полной проводимости. Решены кинетические уравнения, описывающие процессы рекомбинации, захвата и ионизации неравновесных носителей, динамически связанных с мелкими донорами и акцепторами (азота и бора), а также процессы передачи носителей зарядов с мелкого донора азота на глубокие уровни собственных дефектов. Сопоставление результатов расчета с экспериментальными кривыми временных спадов полной проводимости и интенсивностей сигналов электронного парамагнитного резонанса от азота и бора после прекращения фотовозбуждения показало, что вероятности захвата дырок на ионизированный акцептор и скорость ионизации нейтрального акцептора бора на два порядка больше, чем аналогичные процессы в системе донорных уровней. Для последней решающую роль играют каскадные переходы электронов с уровня на уровень в запрещенной зоне, а также электронно-дырочная рекомбинация.

PACS: 72.20.Jv, 76.30.-v

1. Введение

В настоящий момент природа ростовых дефектов, ответственных за полуизолирующие свойства карбидов кремния (SiC), интенсивно исследуется [1–4]. Однако изучению их роли в процессах захвата, рекомбинации и ионизации неравновесных носителей, которые являются ключевыми характеристиками полупроводниковых материалов, не уделяется должного внимания.

Как было показано в [5–8], в особо чистых полуизолирующих (ОЧПИ) образцах $4H$ -SiC наблюдаются четыре фоточувствительных парамагнитных центра (ПЦ), которые могут быть активированы в парамагнитное и непарамагнитное состояния с помощью фотовозбуждения. Два из них — хорошо известные примеси азота и бора, а два других — собственные дефекты, имеющие глубокие уровни залегания в запрещенной зоне (ЗЗ). Особенностью ОЧПИ-образцов $4H$ -SiC является то, что в этом материале наблюдается так называемая долговременная релаксация (ДР) фотоотклика [9] и долгоживущая фотопроводимость (ДФП) [10], связанные с тем, что время жизни фотоносителей, захваченных на дефектные и примесные уровни, при низкой температуре очень большое (более 30 h). Целью настоящей работы является установление роли глубоких центров в ДР и ДФП, возникающих в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC при низкой температуре после прекращения фотовозбуждения.

2. Образцы и методика эксперимента

Исследование природы ДР фотоотклика и ДФП в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC проводилось на серии образцов, полученных газотранспортным методом на фирме

Срее методами фото-ЭПР и оптической спектроскопии полной проводимости (ОСПП). К ОЧПИ-материалу относится специально нелегированный SiC с концентрацией остаточных примесей порядка 10^{15} cm^{-3} , который характеризуется высоким сопротивлением (порядка $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) при комнатной температуре.

Образцы отжигались в инертной атмосфере при $T = 1800^\circ \text{C}$ для удаления термически нестабильных и поверхностных ростовых дефектов [11]. Исследование температурной зависимости концентрации носителей заряда, проведенное на тех же ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC, на которых проводились измерения ЭПР, показало, что образцы имеют n -тип проводимости, и уровень Ферми лежит в верхней половине ЗЗ. Величина энергии активации, которая была определена из наклона концентрации носителей заряда в зависимости от $1/T$, оказалась равной 1.1 eV. Концентрация носителей при самой высокой температуре, при которой выполнялся эксперимент, составляла порядка $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [7].

Измерения спектров ЭПР и фото-ЭПР проводились на спектрометре ЭПР восьмимиллиметрового диапазона при $T = 77 \text{ K}$. Для фотовозбуждения образцов межзонным светом использовалась ртутная лампа ДРШ-250 в комбинации с интерференционными фильтрами на длину волны от 365 до 380 nm. Сфокусированный двояковыпуклой короткофокусной кварцевой линзой, свет поступал в резонатор через световод, на торце которого устанавливался образец, ориентированный таким образом, что ось c кристалла была перпендикулярна направлению внешнего магнитного поля.

Данные по ДФП, полученные методом ОСПП при $T = 300 \text{ K}$, были взяты из работы [10]. Методика измерения ОСПП детально описана в [12].

3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлен спектр ЭПР, наблюдавшийся в исследуемой серии ОЧПИ-образцов $4H\text{-SiC}$, отожженных при $T = 1800^\circ\text{C}$, в темноте и в присутствии фотовозбуждения межзонным светом при $T = 77\text{ K}$. В темноте в спектре ЭПР наблюдается сигнал ЭПР от термически стабильного X-дефекта, который был отнесен к гидрогенизированной углеродной вакансии $(V_C + H)^{0/-}$ [13], замещающей квазикубическую (c) и гексагональную (h) позиции в решетке $4H\text{-SiC}$. Спектры ЭПР азота и бора не наблюдаются в темноте, что свидетельствует о том, что мелкие донорные и акцепторные примеси азота и бора находятся в ионизованном состоянии как за счет взаимной компенсации их зарядовых состояний, так и частичной компенсации дефектами с глубокими уровнями залегания. В данном случае таким дефектом является X-дефект с уровнем залегания 1.36–1.26 eV ниже дна зоны проводимости (ЗП) [13].

Освещение образцов межзонным светом с длиной волны 365 nm приводит к захвату неравновесных носителей заряда на донорные и акцепторные уровни азота и бора, в результате чего в спектре ЭПР одновременно появляются триплет линий ЭПР от квазикубической позиции азота (N_c) с $(g_\perp)_c = 2.0013(2)$ и два сигнала ЭПР от бора, занимающего квазикубическую (B_c) и гексагональную (B_h) позиции, имеющие симметрию C_{3v} при температуре выше 50 K и $(g_\perp)_c = 2.0046(2)$, $(g_\perp)_h = 2.0070(2)$ соответственно [14]. Захват неравновесных носителей на уровни X-дефекта приводит к изменению его зарядового состояния и переходу X-дефекта в непарамагнитное состояние. Оказалось, что время жизни неравновесных носителей, захваченных на донорные и акцепторные уровни азота и бора, очень большое (порядка 30 h и более). Такая долговременная релаксация фотоотклика после прекращения фотовозбуждения наблюдается во многих полупроводниках и сопровождается явлением ДФП [10,15,16].

Как видно из рис. 1, после выключения возбуждающего света интенсивности линий ЭПР от азота и бора спадают очень медленно. Через 21 h после выключения света интенсивности сигналов ЭПР от бора B_c и B_h составляют 0.4 и 0.7 их интенсивностей при включенном свете соответственно, а интенсивность линий ЭПР от N_c за это время спадает до 0.07 их интенсивностей при включенном свете. Кроме того, как видно из рис. 1, когда интенсивности триплета линий ЭПР азота спадают, в спектре ЭПР возникает сигнал от другого дефектного центра, обозначенного как P -дефект. Это свидетельствует о том, что электроны, высвобождающиеся с уровня азота, захватываются на уровень P -центра. На основании исследования лигандной структуры P -дефекта, замещающего позиции c и h в ОЧПИ-образцах $4H\text{-SiC}$, он был отнесен к кремниевой вакансии в зарядовом состоянии V_{Si}^{3-} [17].

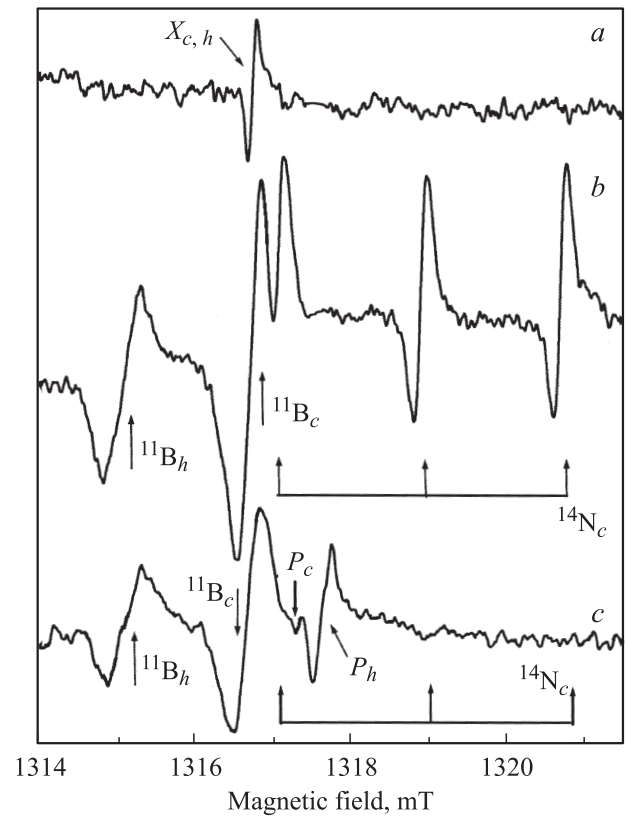


Рис. 1. Фотоотклик спектра ЭПР в ОЧПИ-образцах $4H\text{-SiC}$. $T = 77\text{ K}$, $H_0 \perp c$. a — в темноте, b — возбуждение межзонным светом, c — спектр ЭПР в темноте через 21 h после прекращения фотовозбуждения.

Таким образом, после прекращения фотовозбуждения в темноте происходит передача носителей заряда с мелкого донора азота на дефектный центр с глубоким уровнем залегания 1.15 eV ниже дна ЗП [17]. Эффективность такого процесса передачи электронов не зависит от концентрации доноров азота, но активизируется при увеличении концентрации глубоких донорных центров и при движении уровня Ферми к середине ЗП [18].

Исследование температурно-стимулированной эволюции спектров фото-ЭПР в темноте показало, что с повышением температуры неравновесные носители заряда не ионизируются в ЗП, а захватываются на глубокие уровни, вблизи которых расположен квазиуровень Ферми при данной температуре.

Как видно из рис. 2, через 26 h после того, как было прекращено фотовозбуждение межзонным светом, в спектре ЭПР при $T = 77\text{ K}$ наблюдаются сигналы ЭПР от бора и P -центра. При повышении температуры до 106 K интенсивность сигналов ЭПР от бора и P -центра падает, что свидетельствует о том, что неравновесные носители заряда высвобождаются с их уровней залегания. При последующем понижении температуры в спектре ЭПР появляется одиночный сигнал ЭПР от ловушечного центра с $g_\perp = 2.0048(2)$ неизвестной природы, обозначенного на рис. 2 буквой L . Это

означает, что неравновесные носители заряда, высвобождаясь с уровня P -центра, не ионизируются в ЗП, а захватываются при понижении температуры на другой, более глубокий уровень, вблизи которого расположен квазиуровень Ферми при данной температуре.

Если снова нагреть образец до 140 К, а затем понизить температуру до 85 К, то носители заряда высвобождаются с L -центра при высокой температуре, и происходит их перзахват при низкой температуре на уровень X -дефекта, имеющий более глубокий уровень залегания в ЗЗ, чем L -центр. Так как процесс передачи неравновесных носителей заряда происходит в узком температурном интервале, то можно считать, что уровни залегания ловушечных центров P , L и X отличаются друг от друга по энергии на величину порядка: $\Delta T = 140 - 107 \text{ К} = 33 \text{ К} = 2.85 \text{ meV}$. Таким образом, в температурном интервале от 77 до 140 К происходит температурно-стимулированный процесс каскадной передачи неравновесных носителей заряда с уровня доноров азота на три близкорасположенных в ЗЗ ловушечных центра.

При понижении температуры квазиуровни Ферми будут располагаться у краев ЗП и валентной зоны (ВЗ), что приведет к повышению вероятности захвата фотоин-

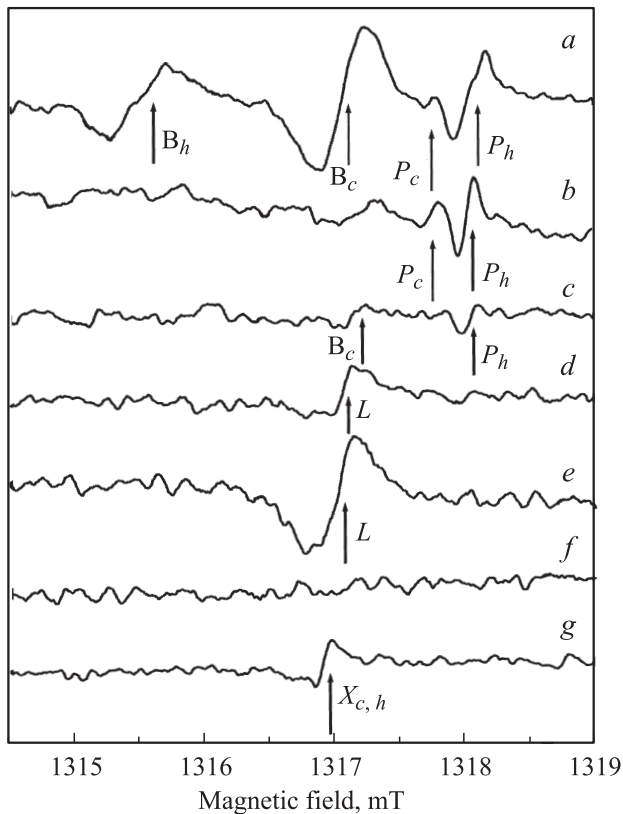


Рис. 2. Процесс температурно-стимулированной эволюции спектров фото-ЭПР в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC в темноте. $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{c}$. Спектр через 26 h после того, как было прекращено фотовозбуждение межзонным светом, $T = 77 \text{ К}$ (a), и после изменения температуры до $T = 98.5$ (b), 106 (c), 86 (d), 77 (e), 140 (f) и 88.5 К (g).

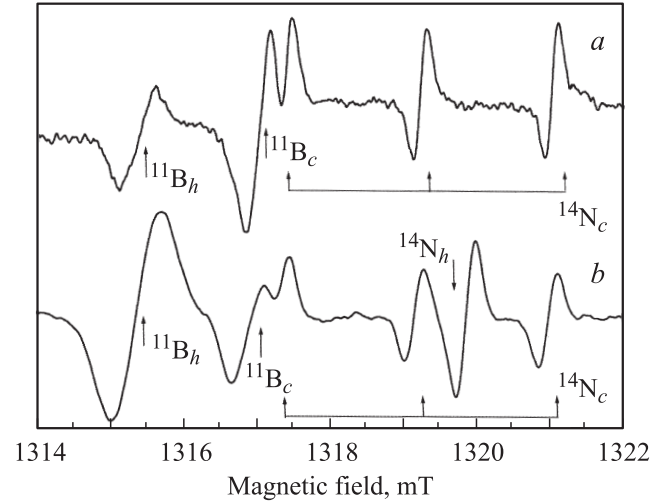


Рис. 3. Спектры ЭПР, наблюдающиеся в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC после фотовозбуждения межзонным светом. $\mathbf{H}_0 \perp \mathbf{c}$. $T = 77$ (a) и 50 К (b).

дуцированных электронов и дырок мелкими донорами и акцепторами. Подтверждением такого характера поведения квазиуровней Ферми является низкотемпературная трансформация спектров фото-ЭПР в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC, показанная на рис. 3. При $T = 50 \text{ К}$ в спектре фото-ЭПР азота появляется сигнал ЭПР от азота, замещающего гексагональную (N_h) позицию в решетке $4H$ -SiC с $(g_{\perp})_h = 2.0006(2)$ [19], имеющего более мелкий уровень залегания в ЗЗ, чем у N_c [20], а отношение интенсивностей сигналов ЭПР от бора в позициях c и h меняется на обратное тому, которое было при $T = 77 \text{ К}$, и становится равным 0.4. Последний факт свидетельствует о том, что уровень залегания бора, замещающего позицию h , мельче, чем замещающего позицию c , в решетке $4H$ -SiC, и концентрация ПЦ в позиции h решетки больше, чем в позиции c , в условиях, когда дырочный квазиуровень Ферми находится выше уровней бора и заполнение их равновероятно.

На рис. 4 и 5 представлены кривые временного спада интенсивностей линий ЭПР азота и бора после прекращения фотовозбуждения, которые отражают временное изменение концентрации неравновесных носителей, захваченных на уровни азота и бора под действием фотовозбуждения. Анализ экспериментальных кривых дает следующий закон спада интенсивностей сигналов ЭПР или концентраций неравновесных носителей, захваченных на ПЦ:

$$I_D = 0.6 \exp(-\lambda_{1D}t) + 0.4 \exp(\lambda_{2D}t),$$

$$I_{Ac} = 0.48 + 0.36 \exp(-\lambda_{1Ac}t) + 0.16 \exp(-\lambda_{2Ac}t),$$

$$I_{Ah} = 0.33 + 0.5 \exp(-\lambda_{1Ah}t) + 0.17 \exp(-\lambda_{2Ah}t). \quad (1)$$

Здесь I_D , I_{Ac} , I_{Ah} — интегральные интенсивности сигналов ЭПР азота, кубических и гексагональных центров бора соответственно; t — время

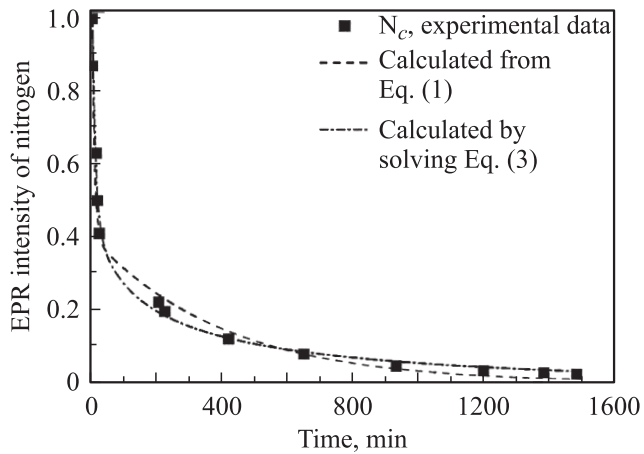


Рис. 4. Кривые временного спада интенсивностей сигналов ЭПР азота после прекращения фотовозбуждения образца межзонным светом, измеренные при $T = 77$ К.

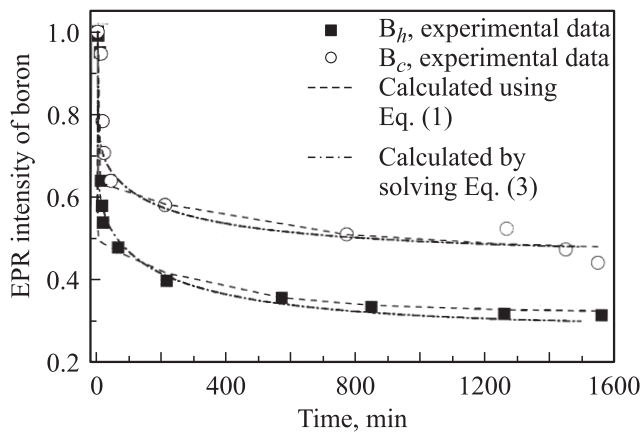


Рис. 5. Кривые временного спада интенсивностей сигналов ЭПР бора после прекращения фотовозбуждения образца межзонным светом, измеренные при $T = 77$ К.

(измеряется в минутах); λ_i — скорости экспоненциального спада: $\lambda_{1D} = 0.133 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{2D} = 0.0025 \text{ min}^{-1}$, $\lambda_{1Ac} = 0.48 \text{ min}^{-1}$, $\lambda_{2Ac} = 0.002 \text{ min}^{-1}$, $\lambda_{1Ah} = 1.1 \text{ min}^{-1}$, $\lambda_{2Ah} = 0.003 \text{ min}^{-1}$.

Штриховые кривые на рис. 4 и 5 относятся к теоретически рассчитанным по формулам (1) кривым временного спада концентраций неравновесных носителей, захваченных на доноры азота и акцепторы бора. Имеется хорошее согласие между экспериментальными и расчетными кривыми.

Как видно из рис. 4 и 5, кривые временных спадов интенсивностей линий ЭПР от азота и бора имеют медленную и быструю компоненты. Медленные компоненты кривых спада λ_{2D} , λ_{2Ac} , λ_{2Ah} имеют одинаковые величины скоростей релаксации, что связано с влиянием медленного процесса релаксации в системе носителей тока, доноров и акцепторов. Быстрые компоненты кривых спада для акцепторов бора (λ_{1Ac} , λ_{1Ah}), замещающих

позиции c и h в решетке карбида кремния, имеют близкие величины скоростей релаксации, в то время как скорость релаксации для доноров (λ_{1D}) характеризуется на порядок меньшей величиной.

Различие в скоростях релаксации для доноров и акцепторов может быть связано с различием в величинах их кинетических характеристик, а также с присутствием в ЗЗ уровней ловушек для электронов и дырок, что приводит к различной величине остаточных интенсивностей сигналов ЭПР от азота и бора после прекращения фотовозбуждения.

Как следует из сравнения спектров ЭПР, приведенных на рис. 1, b, c , электроны, освобождаясь с уровня азота, захватываются на уровень соседнего нейтрального центра-ловушки, в данном случае на уровень P -дефекта, на котором время их жизни очень большое и составляет более 1000 min после прекращения фотовозбуждения. Таким образом, скорость процесса рекомбинации между электронами, захваченными на ловушку, и дырками, захваченными на уровни бора, пренебрежимо мала, что подтверждается характером медленной компоненты кривой спада сигналов ЭПР от бора. К сожалению, не представлялось возможным исследовать кривые временного изменения неравновесных носителей, захваченных на P -дефект, вследствие малой интенсивности сигналов ЭПР от P -дефекта.

На рис. 6 представлена кривая временного спада постоянного фототока после прекращения фотовозбуждения межзонным светом, которая получена при комнатной температуре ($T = 300$ К) на ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC, вырезанных из той же пластины, из которой были вырезаны образцы для измерений методом фото-ЭПР. Это дает возможность провести сравнение данных, полученных из кривых временных спадов постоянного фототока (ДФП) и из кривых спадов концентрации неравновесных носителей, захваченных на примесные уровни (ДР), и описать их одними и теми же про-

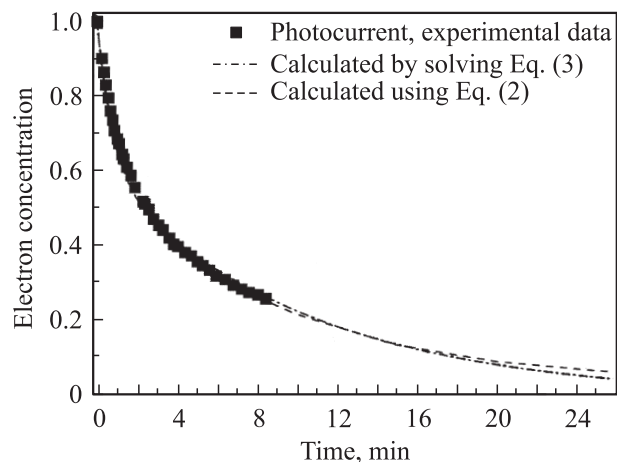


Рис. 6. Кривая временного спада постоянного фототока после прекращения фотовозбуждения межзонным светом, измеренная на ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC при $T = 300$ К.

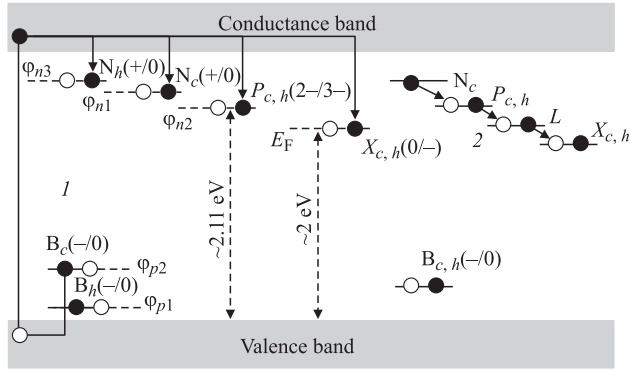


Рис. 7. Схема электронных переходов, возникающих между примесями и дефектами в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC в присутствии фотовозбуждения межзонным светом и после его прекращения. E_F — уровень Ферми в темноте, φ_{n1} , φ_{n2} , φ_{n3} , φ_{p1} , φ_{p2} — квазиуровни Ферми в условиях фотовозбуждения.

цессами, протекающими в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC в присутствии фотовозбуждения и после его прекращения.

Спад фототока, показанный на рис. 6, описывается тремя экспонентами,

$$I_{\text{curr}} = 0.35 \exp(-\lambda_{1e}t) + 0.6 \exp(-\lambda_{2e}t) + 0.05 \exp(-\lambda_{3e}t), \quad (2)$$

где $\lambda_{1e} = 1.3 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{2e} = 0.125 \text{ min}^{-1}$; $\lambda_{3e} = 0.002 \text{ min}^{-1}$.

Сравнивая (1) и (2), можно видеть, что в спаде фототока присутствуют те же скорости релаксации, что и в спадах акцепторов и доноров: $\lambda_{1e} \approx \lambda_{1Ah}$, $\lambda_{2e} \approx \lambda_{1D}$, $\lambda_{3e} \approx \lambda_{2D}$.

Однако эмпирическое описание временных спадов ДР и ДФП нельзя считать удовлетворительным. Оно дает нам лишь представление о порядке величины темпов релаксации, происходящих в системе доноров и акцепторов, но не дает информации о том, какие же кинетические процессы являются здесь определяющими. Детальный теоретический анализ процессов, протекающих в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC в присутствии фотовозбуждения и после его прекращения, представлен в разделе 4.

На рис. 7 схематически показаны возможные электронные переходы между примесями и дефектами, происходящие в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC в присутствии фотовозбуждения и после его прекращения. Электронный переход 1 соответствует процессу фотовозбуждения ОЧПИ-образцов $4H$ -SiC межзонным светом. В этом случае электроны возбуждаются из ВЗ в ЗП с последующим захватом их из ЗП на уровни азота N_c , N_h и ростовых дефектов ($P_{c,h}$, $X_{c,h}$), а дырки из ВЗ захватываются на уровни бора B_c и B_h . При этом оценка концентрации центров азота и бора из интегральных интенсивностей их спектров ЭПР показала, что они сравнимы по величине.

Электронный переход 2 описывает процессы, протекающие в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC после прекраще-

ния фотовозбуждения межзонным светом. Поскольку релаксация сигналов ЭПР от акцепторов бора и от доноров азота описывается разными экспонентами, то вероятность процесса донорно-акцепторной рекомбинации между азотом и бором не рассматривается. Наиболее вероятным является процесс каскадной передачи неравновесных носителей с доноров азота на глубокие донорные ловушечные уровни, находящиеся в верхней части ЗЗ, на которых время жизни носителей очень большое.

С целью выяснить, какие же электронные процессы являются определяющими в поведении ДР и ДФП в ОЧПИ-образцах $4H$ -SiC, были рассмотрены кинетические уравнения для системы доноров, акцепторов, ловушек и носителей тока для случая, когда межзонная подсветка выключается и изучается переход к равновесному состоянию в темноте. Из решений кинетических уравнений и сопоставления их с экспериментальными кривыми, приведенными на рис. 4–6, были получены кинетические характеристики фоточувствительных ПЦ и величины вероятностей электронных и дырочных переходов, приведенных на рис. 7.

4. Теория и сравнение с экспериментом

Считая, что наиболее эффективными являются процессы взаимодействия между основными донорными центрами азота, акцепторами бора, ловушками и носителями тока, запишем кинетические уравнения для нейтральных парамагнитных доноров D^0 , электронов n , нейтральных парамагнитных центров бора A^0 и дырок p . Количество нейтральных ловушек для электронов, которые становятся после захвата электронов отрицательно заряженными парамагнитными центрами, определяется условием нейтральности $n_t^0 = n + (D^0 - A^0) - p - (D - A) + n_t$:

$$\frac{dD^0}{dt} = -(w_{iD^0} + f_{Dt}n_t^0 + f_{eD}n)D^0 + (f_{eD}D + w_{nD})n,$$

$$\frac{dA^0}{dt} = -(w_{iA} - f_{pA}(D - A) + f_{pA}(n + D^0 - A^0))A^0 + f_{pA}Ap,$$

$$\frac{dn}{dt} = N_{ph}S - (f_{eD}(D - D^0) + f_{et}n_t^0)n - f_{ep}np + w_{iD}D^0 + w_{it}(n_t - n_t^0),$$

$$\frac{dp}{dt} = N_{ph}S + w_{iA}A^0 - p(f_{pA}(A - A^0) + f_{ep}n), \quad (3)$$

где n , p — концентрации свободных электронов и дырок; D^0 , A^0 , n_t^0 — количество нейтральных парамагнитных доноров, акцепторов и нейтральных непарамагнитных ловушек; D , A , n_t — общее количество доноров, акцепторов и ловушек соответственно; $D^+(0) = D - D^0$,

$A^-(0) = A - A^0$ — концентрации ионизированных доноров и акцепторов соответственно; $f_{ij} = \sigma_{ij}v_i$ — поток носителей i , приходящий на соответствующий центр захвата j , где σ_{eD} , σ_{pA} — сечения захвата электронов и дырок на донорные и акцепторные уровни, σ_{ep} — сечение рекомбинационного электронно-дырочного столкновения; v_i — скорость носителей тока. Произведение f_{ij} на концентрацию частиц дает вероятность ухода либо прихода частиц на уровень в ЗЗ; $N_{ph}S$ — скорость генерации неравновесных носителей (N_{ph} — концентрация фотонов); w_{iD^0} , w_{iA^0} — скорости ионизации неравновесных носителей с уровней доноров D^0 и акцепторов A^0 . Уход носителей с уровня донора на лежащий ниже уровень соседней с донором ловушки описывается вероятностью $f_{Di}n_i^0$. Вероятность w_{nD} в первом уравнении системы (3) описывает увеличение концентрации нейтральных доноров за счет попадания электронов на ионизированный донор не прямым захватом из ЗП, а вследствие „каскадных переходов“ с уровня на уровень в ЗЗ.

Эксперимент показывает, что эволюция концентрации доноров, акцепторов и носителей тока в темноте со временем происходит со скоростями, одинаковыми по порядку величины, а иногда и по величине, для разных подсистем, описанных уравнениями (1) и (2). Это свидетельствует о том, что систему можно считать замкнутой.

Начальные значения для n , D^0 , A^0 , p в момент $t = 0$ после выключения света были найдены как стационарные решения системы (3) (т.е. при $t \rightarrow \infty$, все производные равны нулю) в присутствии света и в условиях интенсивной подсветки, когда выполняется условие $N_{ph}S/(f_{ep}D) \gg D$. Эти значения равны

$$n(0) = p(0) = G_S, \quad A^0(0) = \frac{G_S}{r_A + G_S/A},$$

$$D^0(0) = \frac{G_S + r_t A^0(0) - r_t \Delta}{r_D + r_t + G_S/D}, \quad (4)$$

где $G_S = \sqrt{N_{ph}S/f_{ep}}$, $r_D = w_{iD}/(f_{eD}D)$, $r_A = w_{iA}/(f_{pA}A)$, $r_t = f_{et}/f_{eD}$, $\Delta = n_t + A - D$.

Равновесные значения переменных в темноте получаются как стационарные решения системы (3) при $N_{ph}S = 0$ и имеют следующий вид:

$$n_{eq} = 0; \quad D_{eq}^0 = 0, \quad p_{eq} = A(A - D)/D;$$

$$A_{eq}^0 = r_A^{-1}A(A - D)/D, \quad A > D, \quad (5)$$

$$n_{eq} = n_t \sqrt{w_{it}/(n_t f_{Dt} + n_t f_{et})}; \quad D_{eq} = 0;$$

$$A_{eq} = 0; \quad p_{eq} = 0, \quad A < D.$$

Правая часть системы (3) содержит квадратичные члены по концентрациям доноров и акцепторов. Поскольку образцы высокоомные, все переменные n , D^0 , $A^0 \ll (D + A)$. На этом основании можно было бы пренебречь квадратичными членами и решить линейные дифференциальные уравнения. В этом случае можно получить простые аналитические решения системы

Кинетические параметры, описывающие процессы рекомбинации, захвата и ионизации неравновесных носителей, протекающих в ОЧПИ-образцах 4H-SiC после прекращения фотовозбуждения

Параметр	ДФП, $T = 300$ К	Спад интенсивностей сигнала ЭПР, $T = 77$ К		
	Носители фототока	N_c	V_c	V_h
$f_{eD}D$, min^{-1}	0.0045	0.0033	0.0033	0.0033
w_{iD} , min^{-1}	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-4}$
$f_{pA}A$, min^{-1}	0.017	0.02	0.02	0.017
w_{iA} , min^{-1}	0.52	0.072	0.072	0.06
$f_{ep}D$, min^{-1}	0.044	0.014	0.014	0.014
$f_{Di}n_i$, min^{-1}	0.13	0.16	0.16	0.16

уравнений (3) в виде линейной комбинации экспонент. Такое приближенное решение нельзя считать справедливым для всего временного диапазона релаксационного процесса, однако оно соответствует тому периоду времени, в котором наиболее быстро спадающие величины завершили релаксацию.

Можно показать, что в этом случае связанная пара уравнений для акцепторов и для дырок имеет одно из решений секулярного уравнения для скоростей спада, равное нулю. Это означает чрезвычайно медленный спад концентрации акцепторов. Действительно, в эксперименте наблюдается значительное замедление спада сигнала ЭПР от акцепторов спустя 1000 min после выключения света. При этом остаточная концентрация акцепторов существенно отличается от равновесного значения $A_{eq}^0 = 0$, а кривая временного спада сигнала ЭПР не является одноэкспоненциальной. Более того, пренебрегая квадратичными членами, мы фактически не учитываем процессы электронно-дырочной рекомбинации.

Эти обстоятельства указывают на важность квадратичных членов в правой части системы (3), которые по существу ответственны за быстрые времена спада сигналов ЭПР. По этой причине система дифференциальных уравнений (3) с учетом всех квадратичных членов решалась численно методом конечных разностей. При этом мы придаем времени столь малое приращение Δt , при котором в разложении временных функций $n(t)$, $D^0(t)$, $A^0(t)$ и $p(t)$ в ряд Тейлора можно ограничиться тремя первыми членами, включая член с $(\Delta t)^2$. Значения $n(t)$, $D^0(t)$, $A^0(t)$ и $p(t)$, а также их первые и вторые производные по времени принимались равными значениям, достигнутым в предыдущий момент времени. Величина первой производной вычислялась как правая часть кинетических уравнений (3), а второй производной — как производная правой части уравнений (3). Полученные решения для переменных в момент времени $t + \Delta t$ подставляем в кинетические коэффициенты уравнений (3), и так повторяем процедуру до полной релаксации.

Таким образом, выбранный метод конечных разностей для решения кинетических уравнений (3) позволил объяснить наличие дополнительных быстрых процессов присутствием в кинетических коэффициентах слагаемых, изменяющихся со временем. Графическое изображение полученных решений сопоставлялось с экспериментальными кривыми, представленными на рис. 4–6. Параметры кинетических уравнений изменялись до полного совпадения теоретических и экспериментальных кривых спадов сигналов ЭПР и фототока. Штрихпунктирные линии на рис. 4–6 представляют собой численное решение системы уравнений (3) при тех же значениях кинетических параметров, которые согласуются с экспериментальными кривыми и даны в таблице.

5. Обсуждение результатов

Сравнение релаксационных параметров системы доноров, акцепторов, ловушек и носителей тока, приведенных в таблице, с величинами времен релаксации, полученными путем эмпирического описания эксперимента, показывает, что скорости экспоненциального спада $I(T)$, полученные для акцепторов в формуле (1) ($\lambda_{1Ac} = 0.48 \text{ min}^{-1}$ и $\lambda_{1Ah} = 1.1 \text{ min}^{-1}$), не свойственны ни одному из процессов рекомбинации, захвата и ионизации неравновесных носителей, протекающих в ОЧПИ-образцах 4H-SiC после прекращения фотовозбуждения. Этот факт связан с тем, что закон изменения интегральных интенсивностей сигналов ЭПР не описывается суммой экспонент, а скорее является сверхэкспоненциальным, поскольку на временах $t < 10 \text{ min}$ кинетические коэффициенты в системе (3) экспоненциально меняются со временем.

Как видно из таблицы, вероятность захвата электронов из ЗП на ионизованный донор азота $f_{eD}D$, которая входит в первое и третье уравнение системы уравнений (3) и определяется достаточно надежно, оказалась малой по величине. С другой стороны, в процессе решения системы уравнений было установлено, что увеличение числа нейтральных доноров D^0 должно происходить с вероятностью на порядок большей, чем $f_{eD}D$. Поэтому во второй член первого уравнения системы (3) было добавлено слагаемое w_{nD} , учитывающее вероятность процесса многоступенчатых переходов неравновесных носителей заряда между уровнями в ЗЗ. Величина этой вероятности оказалась равной $w_{nD} = 0.0117 \text{ min}^{-1}$.

Как показано на рис. 7, кроме процесса ионизации нейтрального донора азота существует еще вероятность процесса каскадной передачи неравновесных носителей заряда с уровня доноров азота на ловушечные центры, который также может повлиять на число нейтральных доноров. Этот процесс и является самым быстрым процессом в рассмотренной системе $f_{D_i}n_i = 0.16 \text{ min}^{-1}$. При этом концентрация ловушек n_i составляет 0.4 от концентрации доноров D .

Из данных таблицы следует, что скорость электронно-дырочной рекомбинации $f_{ep}D$ играет одинаково важную роль в восстановлении равновесных концентраций всех участников процесса, и она сравнима по величине с вероятностью захвата дырки на ионизованный акцептор бора. Рекомбинация способствует быстрой релаксации дырок, но когда дырки отрелаксировали, дальнейшее восстановление концентрации нейтральных акцепторов происходит с участием квадратичных членов в кинетических коэффициентах, связанных с концентрацией доноров и свободных носителей. Релаксация последних ограничивается очень малой величиной вероятности ионизации нейтрального донора азота $w_{iD} = 1.65 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$. Медленная релаксация дырок, которая наступает после того, как доноры и электроны достигли своих равновесных значений, имеет почти постоянную величину и определяется только отношением $w_{iA}/(f_{pAA})$. Чем больше это отношение, тем меньше конечная величина интенсивностей сигналов ЭПР от акцепторов бора I_{Ac} , I_{Ah} после прекращения фотовозбуждения.

Как видно из таблицы, вероятность захвата дырок из ВЗ на ионизованный акцептор бора на порядок выше, чем вероятность захвата электронов из ЗП на ионизованный донор азота. При этом вероятность прямого захвата дырок из ВЗ на ионизованный акцептор B_c оказалась больше, чем на ионизованный акцептор B_h , что подтверждает данные, полученные из температурной зависимости спектров фото-ЭПР, из которых следует, что уровень залегания бора в позиции B_h мельче, чем в позиции B_c .

6. Заключение

Сопоставление результатов расчета с экспериментальными данными позволило выявить следующие эффективные электронные процессы, которые отвечают за ДР и ДФП в ОЧПИ-образцах 4H-SiC.

1) Процесс многоступенчатых переходов неравновесных носителей заряда с уровня доноров азота на ловушечные центры. Оказалось, что вероятность такого процесса на порядок больше, чем вероятность захвата электронов из ЗП на ионизованный донор азота. При этом вероятность ухода электронов с доноров азота на соседние ловушки является самым быстрым процессом релаксации в рассматриваемой системе.

2) Процесс электронно-дырочной рекомбинации, скорость которой играет одинаково важную роль в восстановлении равновесных концентраций всех центров, принимающих участие в быстром процессе ДР и ДФП.

3) Процесс ионизации акцепторов бора (w_{iA}), а также процесс ухода или прихода дырок на уровень бора (f_{pAA}). Отношение вероятностей этих процессов $w_{iA}/(f_{pAA})$ определяет скорость медленной релаксации дырок, захваченных на уровни акцепторов бора. Чем больше вероятность ионизации акцепторов бора, тем короче процесс ДР.

Авторы выражают благодарность В. Митчеллу (W.C. Mitchell) и С. Смитту (S.R. Smith) за предоставление экспериментальных результатов по ОСПП и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] V.V. Konovalov, M.E. Zvanut, J. van Tol. *Phys. Rev. B* **68**, 012 102 (2003).
- [2] W.E. Carlos, E.R. Glaser, B.V. Shanabrook. *Mat. Sci. Forum* **457–460**, 457 (2004).
- [3] N.T. Son, B. Magnusson, Z. Zolnai, A. Ellison, E. Janzen. *Mat. Sci. Forum* **457–460**, 437 (2004).
- [4] N.T. Son, P. Carlsson, B. Magnusson, E. Janzen. *Mat. Sci. Forum* **556–557**, 465 (2007).
- [5] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, A. Saxler, W.C. Mitchel, S.R. Smith, J.S. Solomon, A.O. Evwaraye. *Phys. Rev. B* **64**, 235 202 (2001).
- [6] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, W.C. Mitchel, A. Saxler, R.L. Jones. *Physica B* **308–310**, 698 (2001).
- [7] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, D.V. Savchenko, W.C. Mitchel, W.D. Mitchel. *Mat. Sci. Forum* **457–460**, 501 (2004).
- [8] D.V. Savchenko, S.N. Lukin, E.N. Kalabukhova. *Proc. VII Int. Yourth Scientific School „Actual problems of magnetic resonance and application“*. Kazan (2004). P. 84.
- [9] М.К. Шейнкман, А.Я. Шик. *ФТП* **10**, 209 (1976).
- [10] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, D.V. Savchenko, A.A. Sitnikov, W.C. Mitchel, S.R. Smith, S. Greulich-Weber. *Mat. Sci. Forum* **527–529**, 563 (2006).
- [11] P.J. Macfarlane, M.E. Zvanut. *J. Vac. Technol. B* **17**, 1627 (1999).
- [12] A.O. Evwaraye, S.R. Smith, W.C. Mitchel. *J. Appl. Phys.* **77**, 4477 (1995).
- [13] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, D.V. Savchenko, W.C. Mitchel, S. Greulich-Weber, E. Rauls, U. Gerstmann. *Mat. Sci. Forum* **527–529**, 559 (2006).
- [14] S. Greulich-Weber, F. Feege, E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, J.-M. Spaeth, F.J. Adrian. *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 59 (1998).
- [15] Я.Е. Покровский, О.И. Смирнов, Н.А. Хвальковский. *ЖЭТФ* **112**, 221 (1997).
- [16] H.J. Queisser, D.E. Theodorou. *Phys Rev. B* **33**, 4027 (1986).
- [17] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, D.V. Savchenko, W.C. Mitchel. *Physica B* **340–342**, 156 (2003).
- [18] E. Sörman, W.M. Chen, N.T. Son, O. Kordina, J.L. Lindström, E. Janzen. *Proc. 23rd Int. Conf. on the physics of semicond.* Berlin (1996). P. 2665.
- [19] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, D.V. Savchenko, W.C. Mitchel, S. Greulich-Weber, U. Gerstmann, A. Pöppel, J. Hoentsch, E. Rauls, Yu. Rozentzveig, E.N. Mokhov, M. Syväjärvi, R. Yakimova. *Mat. Sci. Forum* **556–557**, 355 (2007).
- [20] S. Greulich-Weber. *Phys. Status Solidi A* **162**, 95 (1997).