

УДК 621.315.592

© 1991

## ЭПР В 2-ММ ДИАПАЗОНЕ И ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СОБСТВЕННОГО ДЕФЕКТА В ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЯХ 4H SiC

Ю. А. Водаков, Е. Н. Калабухова, С. Н. Лукин,  
А. А. Ленёва, Е. Н. Мохов, Б. Д. Шанина

Исследованы спектры ЭПР на частоте  $\nu=140$  ГГц и оптического поглощения (ОП) эпитаксиальных слоев (ЭС) 4H SiC, полученных вакуумным сублимационным «сэндвич-методом» с концентрацией азота от  $10^{16}$  до  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>.

Обнаружен и изучен новый парамагнитный центр ЛК-1 в ЭС 4H SiC, имеющих отклонение от стехиометрии в сторону избытка кремния. Исследована динамика изменения спектра ЭПР ЭС 4H SiC в температурном интервале от 4.2 до 34 К. Из сравнения теории с экспериментом определена энергия связи парамагнитного носителя с дефектом ( $E=12.8$  мэВ) для центра ЛК-1. Предложена модель ЛК-1—атом кремния в гексагональной позиции углеродного узла, захвативший электрон SiC—антиструктурный дефект.

Известно [1-3], что люминесцентные свойства эпитаксиальных слоев (ЭС) карбида кремния, особенно выращенных при пониженных температурах, сильно зависят от условий их приготовления. Эти особенности ЭС SiC обычно связываются с наличием в них собственных точечных дефектов, в частности сверхстехиометрического кремния или неравновесных углеродных вакансий ( $V_C$ ). Ряд данных [4, 5] свидетельствует, что подобные нестехиометрические дефекты имеются в ЭС кубической модификации SiC, выращенных на кремниевых подложках. Указывается, что эти дефекты могут приводить к уменьшению подвижности электронов [4], способствовать увеличению фоточувствительности в ИК области и возрастанию инерционности в  $p-n$  структурах [6]. Нестехиометрические дефекты обнаруживаются также и при исследовании методом ЭПР [7]. Однако природа этих центров до сих пор не установлена.

В настоящей работе исследованы спектры ЭПР и оптического поглощения в ЭС SiC политипа 4H, выращенных методом вакуумной сублимации, в результате чего обнаружен новый центр чисто дефектного происхождения, относительно которого высказано предположение, что это может быть антиструктурный дефект SiC.

Рост ЭС 4H SiC проводился сублимационным «сэндвич-методом» [8] при избыточном содержании паров кремния по сравнению со стандартными условиями, реализуемыми при росте 4H SiC, в вакууме  $10^{-3}$  Па при температуре 1700—1900 °С. Выращенные образцы имели  $n$ -тип проводимости с концентрацией нескомпенсированных доноров  $(N_D - N_A) \simeq 2 \cdot 10^{16} \div 5 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Уровень легирования акцепторными примесями  $N_A$  не превышал  $(1 \div 2) \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup>.

### 1. Спектры оптического поглощения

Спектры поглощения получены на основании анализа экспериментальных спектров пропускания с учетом многократного отражения. Измерения

проводились при  $T=300$  К в диапазоне длин волн  $0.4-1.2$  мкм при поляризации света  $E \perp C$ .

Результаты для ЭС SiC политапа  $4H$ , а также  $6H$  приведены на рис. 1, где для сравнения показаны спектры поглощения обычных промышленных кристаллов SiC, выращенных методом Лели, с такой же концентрацией нескомпенсированных доноров.

Известно, что в спектрах поглощения образцов  $n$ -типа проводимости, выращенных по методу Лели, существуют особенности, определяемые присутствующей в кристалле примесью азота [9, 10]. При поляризации в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 0.63$  мкм для  $6H$  SiC и  $\lambda_{\text{макс}} \approx 0.46$  мкм для  $4H$  SiC) обусловлены оптическими переходами с донорного азота и дна зоны проводимости в более высоко расположенные минизоны [10, 11], а при  $\lambda > 0.8$  мкм величина поглощения связана с коротковолновым хвостом примесного поглощения, т. е. с оптическими переходами с донорной примеси в зону проводимости вблизи абсолютного минимума (в первую минизону зоны проводимости). Чем энергетически более мелкая примесь, тем меньший вклад в поглощение она вносит при длинах волн видимого и ближнего ИК спектра, так как максимум поглощения смещается в более далекую ИК область спектра.

Приведенные на рис. 1 спектры поглощения ЭС SiC существенно отличаются от традиционных спектров кристаллов Лели. Во-первых, в ЭС

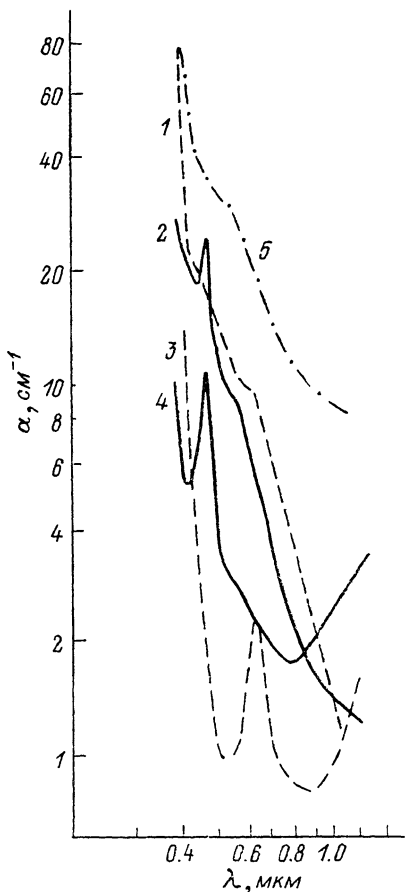


Рис. 1. Спектр поглощения кристаллов  $4H$  SiC,  $6H$  SiC.

$E \perp C$ ,  $T = 300$  К,  $(N_D - N_A) \approx (1 + 3) \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ .  
1 —  $6H$  SiC (ЭС); 2 —  $4H$  SiC (ЭС); 3 —  $6H$  SiC (Лели); 4 —  $4H$  SiC (Лели); 5 —  $4H$  SiC (Лели), облученный с  $\Phi_n \sim 10^{18}$  см $^{-2}$ ,  $T_{отж} = 1400$  °С.

в видимой области спектра слабо выражена полоса поглощения, связанная с азотом. Во-вторых, в ЭС SiC в ближней ИК области спектра при  $\lambda > 0.8$  мкм наблюдается спад поглощения, а не рост, как у образцов Лели. В-третьих, в ЭС SiC поглощение в видимой области спектра больше, чем в кристаллах Лели.

Перечисленные факторы позволяют утверждать, что в ЭС SiC слабо проявляются свойства обычного донорного азота, а возникают иные механизмы поглощения. Наиболее вероятно связать их с наличием собственных дефектов, образуемых при росте ЭС. На такую мысль наводит и сходство спектров ЭС со спектрами поглощения кристаллов, облученных реакторными нейтронами, в которых создано большое количество дефектных состояний. На рис. 1 (кривая 5) приведены данные для  $4H$  SiC (Лели), облученного потоком реакторных нейтронов  $\Phi_n \approx 10^{18}$  см $^{-2}$ .

К сожалению, бесструктурность спектров поглощения не позволяет полнее анализировать различные дефектные состояния, образуемые при росте ЭС SiC, поэтому представляют большой интерес методики, позволяющие полностью или частично решать такие задачи.

В [12] нами был исследован спектр ЭПР азота в образцах 4H SiC, полученных методом Лели, с концентрацией азота от  $10^{16}$  до  $10^{19}$  см $^{-3}$  на частоте  $\nu=140$  ГГц.

При концентрации азота до  $10^{17}$  см $^{-3}$  спектр ЭПР азота состоял из одного триплета линий сверхтонкой структуры (СТС) от ядра азота  $^{14}\text{N}$ , соответствующего кубической позиции азота, и одиночной линии с анизо-

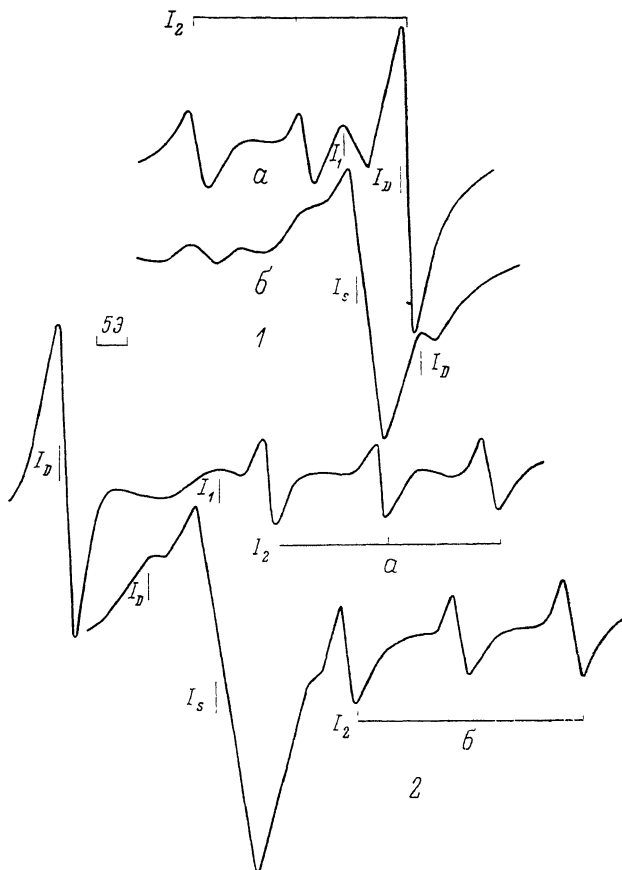


Рис. 2. Вид спектра ЭПР азота и собственного дефекта  $J_D$  в ЭС 4H SiC.  $T=4.2$  К,  $\nu=142$  ГГц.

1 —  $\text{H}_0 \perp C$ , 2 —  $\text{H}_0 \parallel C$ . Концентрация азота ( $N_D - N_A$ ): а —  $5 \cdot 10^{16}$ , б —  $5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ .

трошной шириной, соответствующей гексагональной позиции азота. С увеличением концентрации азота от  $10^{17}$  до  $10^{19}$  см $^{-3}$  происходит делокализация донорного электрона в SiC, и в спектре ЭПР азота появляется добавочная одиночная  $I_s$ -линия, обусловленная прыжковым движением донорного электрона между атомами азота в гексагональной и кубической позициях.

В настоящей работе на частоте 140 ГГц исследован спектр ЭПР азота в образцах 4H SiC, полученных сублимационным «сэндвич-методом» в вакууме при температуре 1750—1850 °С. Образцы имели  $n$ -тип проводимости с концентрацией нескомпенсированных доноров (азота)  $10^{16}$ — $10^{18}$  см $^{-3}$ .

На рис. 2 представлен спектр ЭПР ЭС 4H SiC с концентрацией азота ( $N_D - N_A$ )  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  и  $5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  при  $\text{H}_0 \parallel C$ ,  $\text{H}_0 \perp C$  и  $T=4.2$  К.

В ЭС с ( $N_D - N_A$ )  $\sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  спектр ЭПР состоит из одного триплета линий СТС  $I_2$ , соответствующей кубической позиции азота, и одиночной линии с анизотропной шириной  $I_1$ , соответствующей гексагональной по-

Параметры спектров ЭПР азота и собственного дефекта в образцах 4H SiC, полученных методом Жели и эпитаксиальным «сэндвич-методом», с концентрацией азота от  $10^{16}$  до  $5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$

$I_i$	$T, K$	$g_{\parallel}$						$g_{\perp}$		A, $\Delta H, \text{Э}$	
		Жели			ЭС			Жели			ЭС
		$(N_D - N_A), \text{см}^{-3}$						Жели			
		$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{17}$		
$I_1$	4.2	$2.0055 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0055 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0010 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0010 \pm \pm 0.0002$	—	$\Delta H_{\parallel} = 9.8$ $\Delta H_{\perp} = 7.4$	
	12	—	—	$2.0055 \pm \pm 0.0002$	—	—	—	$2.0010 \pm \pm 0.0002$	—	$\Delta H_{\parallel} = 9.8$ $\Delta H_{\perp} = 7.4$	
$I_2$	4.2	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0013 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0013 \pm \pm 0.0002$	$18.2 \pm 0.2$	
	12	—	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0013 \pm \pm 0.0002$	$2.0043 \pm \pm 0.0002$	$2.0013 \pm \pm 0.0002$	$18.2 \pm 0.2$	
$I_D$	4.2	—	—	$2.0063 \pm \pm 0.0002$	$2.0063^*$	—	—	$2.0006 \pm \pm 0.0002$	$2.0006^*$	—	
	12	—	—	$2.0063 \pm \pm 0.0002$	$2.0063^*$	—	—	$2.0006 \pm \pm 0.0002$	$2.0006^*$	—	
$I_s$	4.2	—	$2.0051 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0059 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0011 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0009 \pm \pm 0.0002$	$\Delta H_{\parallel} = 12$ $\Delta H_{\perp} = 12$	
	12	—	$2.0055 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0058 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0010 \pm \pm 0.0002$	—	$2.0009 \pm \pm 0.0002$	$\Delta H_{\parallel} = 12$ $\Delta H_{\perp} = 12$	
	34	—	—	—	$2.0055 \pm \pm 0.0002$	—	—	—	$2.0009 \pm \pm 0.0002$	$\Delta H_{\parallel} = 8$ $\Delta H_{\perp} = 3.5$	

\* g-фактор линии  $I_D$  не определялся из-за перекрытия линии  $I_D$  с  $I_s$ .

зиции азота, параметры которых совпадают с параметрами спектра ЭПР азота в  $4H$  SiC, полученном методом Лели (см. таблицу).

Кроме спектра ЭПР от одиночных парамагнитных центров азота, в спектре ЭПР ЭС  $4H$  SiC наблюдается одиночная линия  $I_D$ , параметры которой даны в таблице. Нужно отметить, что в исследованных ЭС  $4H$  SiC отношение интенсивности линии ЭПР  $I_1$  от гексагональной позиции азота и интегральной интенсивности линий спектра ЭПР от кубической позиции азота  $I_2$  гораздо меньше, чем в исследованных образцах, полученных методом Лели. А в ряде ЭС линия  $I_1$  вообще не наблюдается.

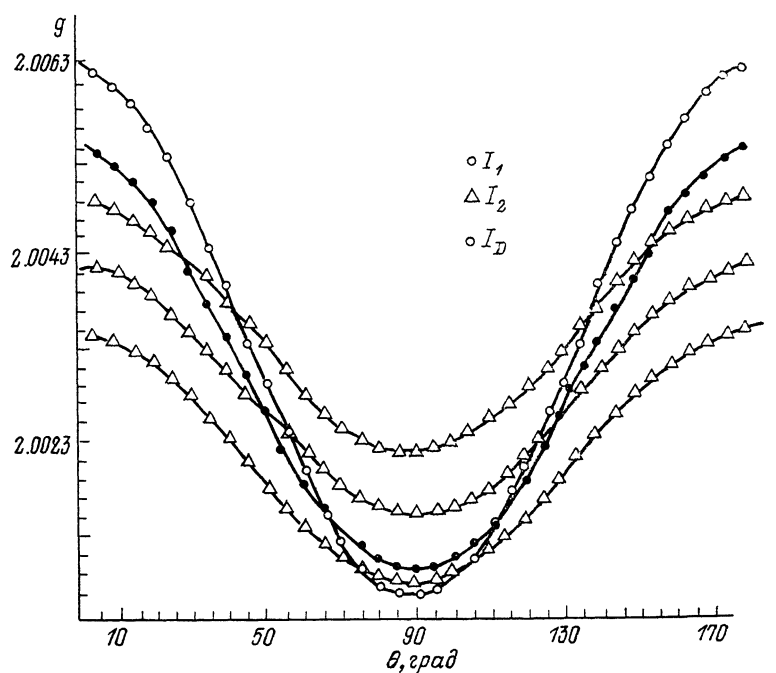


Рис. 3. Угловые зависимости  $g$ -фактора спектров ЭПР азота и собственного дефекта в ЭС  $4H$  SiC.  $T=4.2$  К,  $\nu=142$  ГГц.

С увеличением концентрации азота до  $5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$  аналогично тому, как это наблюдалось в образцах  $4H$  SiC, полученных методом Лели, в спектре ЭПР ЭС появляется дополнительная широкая интенсивная  $J_s$ -линия, параметры которой приведены в таблице.

Следует указать, что в таблице приведены значения  $g$ -факторов с абсолютной точностью  $2 \cdot 10^{-4}$ . Эта точность определяется точностью измеренного  $g$ -фактора калибровочного вещества  $Mn^{2+}$  в  $MgO$  в  $[^{13}]$  на  $\nu=9$  ГГц, который использовался нами в качестве репера. Разрешающая же способность спектрометра, работающего на частоте  $\nu=140$  ГГц, на порядок выше и при ширине линий  $< 5$  Э позволяет проводить относительные измерения  $g$ -фактора неизвестных спектров ЭПР с точностью  $2 \cdot 10^{-5}$   $[^{14}]$ .

Приведем основные характеристики наблюдаемой линии  $I_D$  и сравним поведение  $I_s$ -линии в ЭС  $4H$  SiC и образцах  $4H$  SiC, полученных методом Лели.

1. Линия  $I_D$  имеет аксиально-симметричный  $g$ -фактор и соответствует дефектному центру со спином  $S=1/2$ . Угловая зависимость  $g$ -тензора линии  $I_D$  аналогична угловой зависимости  $g$ -тензора гексагонального центра, но с большей величиной  $g_{||}$ . На рис. 3 приведена угловая зависимость спектра ЭПР азота и линии  $I_D$  в ЭС  $4H$  SiC.

2. Линия  $I_D$  имеет изотропную ширину  $\Delta H=2.5$  Э. Следует указать, что при ориентации магнитного поля перпендикулярно главной оси кристалла  $H_0 \perp C$  одиночная линия перекрывается с третьей компонентой

триплета СТС линий от атомов азота в кубической позиции. В этом случае проводилось разделение наложенных компонент.

3. Если считать, что число атомов азота в гексагональной и кубической позициях одинаково, то из оценки отношения интегральных интенсивностей дефектного центра и азота в кубической позиции в ряде образцов следует, что концентрация дефектного центра одного порядка с концентрацией азота в образце.

4. Как видно из таблицы, при  $T=4.2$  К значения  $g$ -факторов  $I_s$ -линии отличаются между собой. Если в исследованных образцах  $4H$  SiC, полученных методом Лели,  $I_s$ -линия оказывается чуть сдвинутой от центра тяжести двух спектров ЭПР от кубической и гексагональной позиций азота, то в ЭС  $4H$  SiC  $g$ -фактор  $I_s$ -линии соответствует центру тяжести, но только не двух указанных выше спектров ЭПР азота, а спектров ЭПР от дефектного центра  $I_D$  и от азота в гексагональной позиции  $I_1$ .

5. Интенсивность  $I_s$ -линии в ЭС  $4H$  SiC, так же как и в  $4H$  SiC, полученных методом Лели, значительно больше, чем интенсивность спектра ЭПР парамагнитного азота.

6. Ширина  $I_s$ -линии в ЭС  $4H$  SiC анизотропна в отличие от изотропной ширины  $I_s$ -линии, наблюдаемой в образцах  $4H$  SiC, полученных методом Лели (см. таблицу).

В чем же причина наблюдаемых различий в спектре ЭПР образцов  $4H$  SiC, полученных методом Лели и вакуумным «сэндвич-методом»? Эпитаксиальные образцы выращиваются в условиях, приводящих к значительному избытку кремния  $[1-3]$ . Поэтому появление в спектре ЭПР ЭС  $4H$  SiC дополнительной интенсивной одиночной линии  $I_D$ , очевидно, связано с наличием в ЭС собственных дефектов, обусловленных отклонением от стехиометрии.

С целью выяснения природы таких дефектных центров проведено исследование спектров ЭПР ЭС  $4H$  SiC с концентрацией азота от  $10^{16}$  до  $10^{18}$  см $^{-3}$  в температурном интервале от 4.2 до 34 К.

### 3. Исследование температурной зависимости спектра ЭПР ЭС $4H$ SiC

Интенсивность линии ЭПР собственного дефекта  $I_D$  в образце с концентрацией азота  $(N_D - N_A) \sim 5 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$  обнаруживает сильную температурную зависимость. На рис. 4 построена ее температурная функция

$$f_D(T) = \frac{I_D(T)}{I_K(T)} \operatorname{th} \left( \frac{h\nu_K}{2kT} \right). \quad (1)$$

Здесь  $I_D(T)/I_K(T)$  — экспериментально измеряемое отношение интегральных интенсивностей линии ЭПР дефекта  $I_D$  и линии ЭПР азота в кубической позиции  $I_K$  (ширина линии  $I_D$  от температуры не зависит);  $\operatorname{th}(h\nu_K/2kT)$  — температурная функция Кюри—Вейса для  $I_K(T)$ ;  $f_D(T)$  соответствует температурной зависимости интенсивности линии  $I_D$ . Кривая  $f_D(T)$ , построенная по экспериментальным точкам (рис. 4), хорошо описывается следующей функцией:

$$f(T) = \frac{8 \operatorname{th}(h\nu_D/2kT)}{1 + 901 \exp(-148.4/T)}. \quad (2)$$

Температурная зависимость такого вида получается из решения уравнений баланса для населенностей пары спиновых уровней (с  $M_S = \pm 1/2$ ) парамагнитного дефекта в запрещенной зоне с учетом вероятности термической ионизации дефекта

$$\begin{aligned} \dot{n}_1 &= -W_{12}n_1 + W_{21}n_2 - b(T)n_1, \\ \dot{n}_2 &= -W_{21}n_2 + W_{12}n_1 - b(T)n_2, \end{aligned} \quad (3)$$

$n_{1,2}$  — населенности спиновых подуровней основного состояния собственного дефекта.

В равновесии, полагая в (3)  $\dot{n}_1 = 0$ ,  $\dot{n}_2 = 0$ , получаем

$$n_1 - n_2 = \frac{W_s \operatorname{th}(h\nu_D/2kT)}{W_s + b(T)}, \quad (4)$$

где  $b(T) = b_0 \exp(-\varepsilon_i/kT)$  — скорость термического распада центра,  $W_s$  — скорость спин-решеточной релаксации центра на уровнях 1, 2

$$W_{12} = W_s \frac{\exp(-h\nu_D/kT)}{1 + \exp(-h\nu_D/kT)},$$

$$W_{21} = \frac{W_s}{1 + \exp(-h\nu_D/kT)},$$

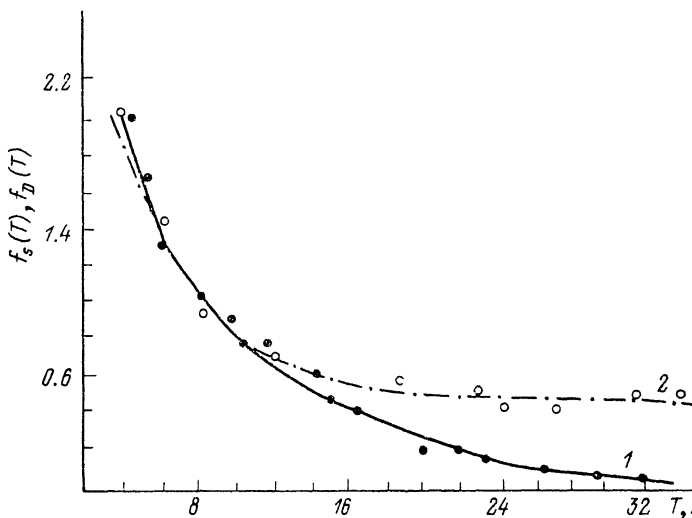


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивностей линий ЭПР собственного дефекта  $I_D$  и обменной  $I_s$ -линии в ЭС 4H SiC.

1 —  $f_D(T)$ . Точки — эксперимент по (1), кривая — расчет по (2); 2 —  $f_s(T)$ . Точки — эксперимент по (5), кривая — расчет по (7).

$\nu_D$  — разность энергий между уровнями 1, 2 дефектного центра. Сравнивая (4) с (2), видим, что функция (2) содержит температурную зависимость парамагнитной восприимчивости локального центра  $\operatorname{th}(h\nu_D/2kT)$  и температурную зависимость процесса термической ионизации дефекта  $b(T) \sim \sim \exp(-\varepsilon_i/kT)$ . Тогда энергия термической ионизации дефекта  $\varepsilon_i = 148.4 \text{ К} = 12.8 \text{ мэВ}$ . Из сравнения (2) и (4) при  $T \rightarrow \infty$  следует, что отношение вероятности термического распада дефекта к вероятности спиновой релаксации равно 900.

Рассмотрим теперь поведение линии  $I_s$  при изменении температуры в интервале от 4.2 до 34 К. Оказалось, что в ЭС 4H SiC с концентрацией азота  $(N_D - N_A) \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  динамика температурного изменения спектра ЭПР отличается от наблюдаемой в 4H SiC, полученного методом Лели.

Сравним поведение линии  $I_s$  с изменением температуры в образцах 4H SiC, полученных методом Лели и эпитаксиальным «сэндвич-методом».

1. Как указывалось выше, при  $T = 4.2 \text{ К}$  значение  $g$ -фактора  $I_s$ -линии в 4H SiC (Лели) чуть сдвинуто из центра тяжести двух спектров ЭПР азота  $I_1$  и  $I_2$ . Значение  $g$ -фактора  $I_s$ -линии в ЭС 4H SiC соответствует центру тяжести спектров ЭПР от гексагональной позиции азота и от дефектного центра. В обоих случаях с изменением температуры происходит

сдвиг  $g$ -фактора  $I_s$ -линии с  $\Delta g = 0.0003$ . Но если в  $4H$  SiC образцах, полученных методом Лели, его значение достигает значения  $g$ -фактора спектра ЭПР от гексагональной позиции азота  $I_1$  уже при  $T = 7$  К, то в ЭС  $4H$  SiC это происходит при  $T = 34$  К, при которой дефектный центр ионизируется и спектр ЭПР линии  $I_D$  исчезает.

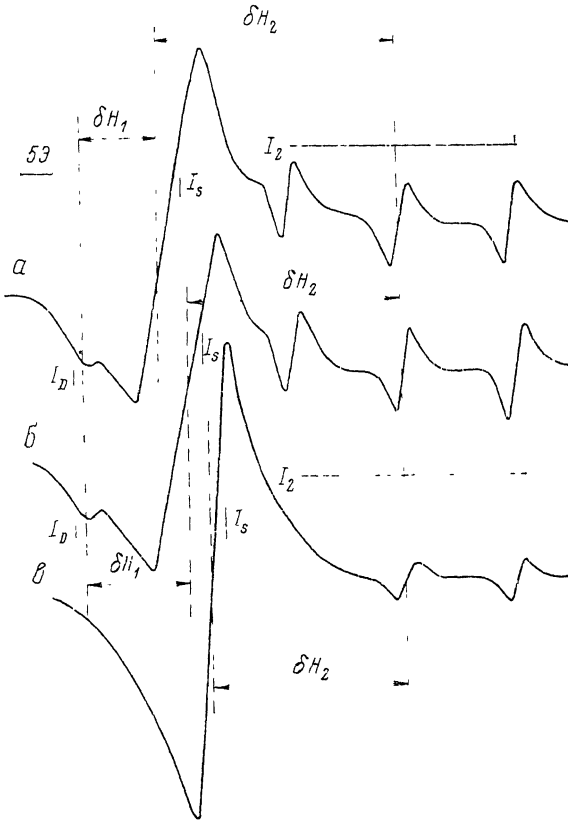


Рис. 5. Вид спектра ЭПР и собственного дефекта в ЭС  $4H$  SiC.

Концентрация азота  $(N_D - N_A) \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .  $H_0 \parallel C$ ,  $\nu = 142$  ГГц.  $T = 4.2$  (а),  $12$  (б),  $34$  К (в).

На рис. 5 приведен спектр ЭПР азота в ЭС  $4H$  SiC с концентрацией азота  $(N_D - N_A) \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при ориентации магнитного поля  $H_0 \parallel C$  и  $T = 4.2, 12, 34$  К с указанием расстояний  $\delta H_1$  и  $\delta H_2$  между резонансными значениями полей линий  $I_D$  и  $I_s$ ,  $I_s$  и  $I_2$  соответственно.

2. Если в образцах  $4H$  SiC, полученных методом Лели, интенсивность  $I_s$ -линии с температурой не изменяется, то в ЭС  $4H$  SiC интенсивность  $I_s$ -линии обнаруживает сильную температурную зависимость. На рис. 4 построена ее температурная функция

$$f_s(T) = \frac{I_s(T)}{I_{\text{к}}(T)} \text{th} \left( \frac{h\nu_{\text{к}}}{2kT} \right) (\Delta H_s)^2, \quad (5)$$

где  $\Delta H_s$  — ширина «пик—пик»  $I_s$ -линии при  $H_0 \parallel C$ . В температурном интервале от 4.2 до 34 К  $\Delta H_s$  изменяется от 12 до 7.5 Э.

Как видно из рис. 4, в интервале температур от 4.2 до 12 К  $f_s(T)$  совпадает с  $f_D(T)$ . Это означает, что при  $T < 12$  К интегральная интенсивность  $I_s$ -линии определяется процессом заполнения электронами уровней дефектного центра. При более высоких температурах механизм ионизации обменной линии изменяется. По мере ионизации центра электроны в отличие от образцов с низкой концентрацией азота переходят непосредственно на атомы азота в гексагональной позиции, не попадая в зону проводимости. Следует отметить, что для образцов с  $(N_D - N_A) < 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$



уменьшение интенсивности линии ЭПР  $I_D$  с возрастанием температуры не сопровождается увеличением интенсивности линий спектров ЭПР азота. Значит, при ионизации носителей на дефекте не происходит их перехода в зону проводимости с последующим захватом на мелкие уровни азота в запрещенной зоне. Поэтому можно считать, что определенная величина энергии термической ионизации дефекта характеризует энергию связи парамагнитного носителя с дефектом, но не является энергией ионизации носителя в зону проводимости. Наоборот, для образцов с  $(N_D - N_A) > > 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  при 34 К, когда на дефектном центре нет парамагнитного носителя,  $g$ -фактор  $I_s$ -линии совпадает со значением  $g$ -фактора спектра ЭПР от гексагональной позиции азота. Начинается процесс обменного сужения  $J_s$ -линии, и интенсивность ее определяется числом парамагнитных центров азота в ЭС 4H SiC, т. е. парамагнитный носитель с ЛК-1 центра попадает на гексагональный азот, но только при обменных процессах.

Учет этих процессов в уравнениях баланса для населенностей спиновых уровней энергии электрона азота в гексагональной позиции  $N_{s\pm}$ , электрона в зоне проводимости  $n_{\pm}$  и электрона дефектного центра  $N_{D\pm}$  приводит к следующему уравнению:

$$\dot{N}_{s-} - \dot{N}_{s+} = -W_r(N_{s-} - N_{s+}) + W_r(n_- - n_+) + W_{D\Gamma}(N_{D-} - N_{D+}). \quad (6)$$

В (6)  $W_{D\Gamma}$  — вероятность обменного прыжка электрона с дефектного центра на азот в гексагональной позиции,  $W_r$  — вероятность захвата электрона из зоны проводимости на атом азота,  $W_r$  — вероятность ухода электрона с парамагнитного азота в гексагональной позиции. В стационарных условиях  $\dot{N}_{s-} - \dot{N}_{s+} = 0$ . Заметим также, что  $I_s \sim (N_{s-} - N_{s+})$ ,  $I_D \sim (N_{D-} - N_{D+})$  и  $(n_- - n_+) \sim (1 - I_D/I_{D0})$ , где  $I_{D0} \sim N_{D0} \text{ th}(h\nu_D/2kT)$  — полное число парамагнитных дефектных центров при низких температурах. Тогда для  $f_s(T)$  на основании (6) и (2) получаем

$$f_s(T) = f_D(T) \left[ 1 + \frac{W_r}{W_r} \cdot 901 \exp\left(-\frac{148.4}{T}\right) \right] \frac{W_{D\Gamma}}{W_r}. \quad (7)$$

Хорошее согласие теоретического выражения (7) с экспериментальной кривой  $f_s(T)$  (рис. 4) подтверждает высказанное предположение о динамике перезарядки центров. Отсюда следует также, что  $W_{D\Gamma}$  и  $W_r$  не зависят от температуры, т. е. прыжки электронов между дефектным центром и азотом не являются моттовскими прыжками, а осуществляются посредством перекрытия волновых функций электронов.

Таким образом, проведенный анализ температурной зависимости  $f_s(T)$  доказывает предположение о том, что  $I_s$ -линия обязана парамагнитному электрону, слабо связанному как с атомом азота в гексагональной позиции, так и с дефектным центром. Это подтверждается и тем, что ширина  $I_s$ -линии имеет анизотропию ( $\Delta H_s'' = 12 \text{ Э}$ ,  $\Delta H_s^{\perp} = 7 \text{ Э}$ ), аналогичную анизотропии ширины линии ЭПР от азота в гексагональной позиции. Анизотропия  $g$ -фактора  $I_s$ -линии ( $\Delta g_{\parallel}$ ) является средним арифметическим между  $\Delta g$  линии  $I_D$  и линии  $I_1$  от гексагональной позиции азота (см. таблицу).

#### 4. О природе собственного дефекта (СД) (СД—ЛК-1 собственный дефект, Ленинград—Киев)

Мы получили большое число экспериментальных данных о свойствах дефекта ЛК-1 из исследования спектра ЭПР ЭС 4H SiC, которые позволяют сделать определенные выводы о природе этого дефекта, если полученные данные сопоставить с технологическими условиями получения эпитаксиальных слоев 4H SiC.

1. Наблюдаемая в ЭС 4H SiC одиночная ЭПР линия  $I_D$  от собственного дефекта соответствует одноэлектронному центру со спином  $S=1/2$ .

2. Отсутствие триплетной структуры в спектре ЭПР дефектного центра свидетельствует о том, что дефект не содержит атома азота

3. Изотропная ширина линии  $I_D$  указывает на то, что сверхтонкое взаимодействие (СТВ) парамагнитного электрона с собственным ядром и ядрами окружения меньше, чем ширина линии  $I_D \Delta H = 2.5$  Э. Заметим, что ширина линии  $\Delta H_{I_D} \ll \Delta H_{I_1}$ ; следовательно, величина СТВ у дефектного центра гораздо меньше величины СТВ азота в гексагональной позиции.

4. Величина компонент  $g$ -тензора СД—ЛК-1 и его анизотропия указывают на то, что локальная симметрия узла, где расположен дефект, такая же, как у гексагональной позиции азота.

5. Малая величина энергии связи парамагнитного носителя с дефектом  $\epsilon_s = 12.8$  мэВ, определенная из температурной зависимости интенсивности линии  $I_D$ , указывает на то, что электрон на дефекте в момент его ионизации слабо связан и имеет большой радиус волновой функции.

6. Анализ температурной зависимости линии  $I_s$  показал, что сечение захвата электрона на ионизованный дефект больше, чем сечение захвата электрона на парамагнитный азот в гексагональной позиции. Поэтому потенциал дефекта должен быть более дальнотействующим, чем кулоновский потенциал азота.

Предположим, что дефектный центр представляет собой возбужденное триплетное состояние азота, у которого вторая линия спектра ЭПР попадает в область значительно больших полей и поэтому не наблюдается. Такая гипотеза противоречит наблюдаемой угловой зависимости спектра ЭПР дефекта. В случае триплетного центра регистрация одиночной линии возможна лишь при условии, что константа кристаллического поля  $D$  по величине сравнима с  $g\beta H_0$ . Однако при ориентации магнитного поля под «магическим» углом, когда  $3 \cos^2 \theta_0 - 1 = 0$ , обе линии должны сливаться. Следовательно, резонансное поле наблюдаемой линии должно изменяться с ориентацией  $H_0$  на большую величину, сравнимую с резонансной частотой. На эксперименте это не проявляется. Кроме того, должна была бы иметь место сильная анизотропия температурной зависимости интенсивности линии  $I_D$ . К тому же отсутствие сверхтонкого расщепления и даже его вклада в уширение линии говорит о том, что в структуре дефекта нет атома азота.

Таким образом, обнаруженные в ЭС  $4H$  SiC особенности в спектрах оптического поглощения и ЭПР, очевидно, не связаны с присутствием в них обычного парамагнитного азота, замещающего в решетках SiC углерод ( $N_C$ ). Поскольку эти особенности не наблюдаются в образцах  $4H$  SiC, полученных методом Лели, с аналогичным примесным составом, то представляется естественным предположение о том, что они обусловлены собственными точечными дефектами.

Как уже отмечалось, ЭС  $4H$  SiC были выращены из паровой фазы с избыточным сверхстехиометрическим содержанием кремния. Ранее [15] в подобных образцах обнаруживались дефектные центры, включающие в себя углеродную вакансию и являющиеся активаторами излучательной рекомбинации со спектром  $D_1$ . Согласно [16], энергия ионизации этого центра равна 0.6 эВ.

В присутствии следов бора и собственных точечных дефектов, обусловленных избытком Si в паровой фазе, возникают люминесцентно-активные центры, — очевидно, ассоциаты ( $B-V_C$ ) с энергией ионизации  $E_a \approx \approx 0.7$  эВ [1].

Из данных ЭПР нами определена энергия связи парамагнитного носителя с дефектом. Вышеприведенные соображения доказывают, что энергия ионизации парамагнитного носителя на центре ЛК-1  $E = 12.8$  мэВ, скорее всего, не эквивалентна глубине залегания дефектного центра в запрещенной зоне  $4H$  SiC. В литературе нет сведений о таком мелком уровне. Однако на возможность существования более мелких центров, чем азот [17]; указывают данные по спектрам оптического поглощения ЭС SiC (рис. 1). Как выяснилось, для ЭС SiC характерна более низкая (по сравнению с образцами Лели) доля примесного поглощения, обусловленного опти-

ческими переходами в первую минизону. С учетом того, что  $(N_D - N_A)$  во всех образцах близка, можно с большой вероятностью предположить наличие в ЭС более мелких, чем азот, центров.

Кроме того, донорные состояния с энергией ионизации, меньшей по сравнению с примесью азота, были обнаружены Ломакиной [17] при изучении электрических характеристик ЭС SiC, особенно 4H SiC. Причем концентрация подобных центров была по крайней мере не ниже концентрации азота.

Маловероятно, что центры ЛК-1 порождены моновакансиями, так как температура выращивания ЭС достаточно высока и при охлаждении эти дефекты должны аннигилировать или образовывать более сложные ассоциаты. Об этом свидетельствуют данные по быстрой закалке образцов от высоких температур [18], результатом которой является образование вакансионных пар или других ассоциатов.

Изучение процесса отжига образцов SiC, облученных частицами высоких энергий, различными методами также показывает [19], что преобладающими дефектами при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ , а возможно, и при более низких  $T$  являются ассоциаты (френкелевские пары, азот-вакансионные пары). Вместе с тем предположение о том, что дефект ЛК-1 является комплексом, включающим в себя вакансию или примесный азот, не находит экспериментального подтверждения. Описанные в литературе ассоциаты  $V_2$ ,  $(C_i)_2$ ,  $(N-V)$ ,  $(B-V)$  создают центры с большой энергией связи парамагнитного носителя [20], в то время как ЛК-1 характеризуется малой энергией связи.

Спектры ЭПР вакансионных дефектов, образующихся при радиационной обработке или закалке, в основном наблюдаются при 77 К и выше, когда отсутствует спектр ЭПР азота. В ЭС 4H SiC спектр ЛК-1 регистрируется при 4.2 К одновременно со спектром ЭПР азота, а при  $T = 34$  К дефект ионизируется и спектр исчезает.

Можно предположить, что за центр ЛК-1 ответствен антиструктурный дефект SiC. В пользу такого заключения говорит то, что спектр ЛК-1 наблюдается только в образцах ЭС 4H SiC, выращенных при значительном избытке кремния. Способствует возникновению антиструктурного дефекта сравнительно низкая энергия его образования  $E_f$ . Согласно [20], для дефекта SiC  $E_f = 3.5$  эВ. Антиструктурные дефекты SiC могут быть ответственными за увеличение параметра решетки SiC с ростом избытка кремния [21]. Наконец, имеются соображения о наличии антиструктурных дефектов в образцах SiC, облученных ионами [22] или нейтронами [23]. К сожалению, почти нет данных о возможных энергетических уровнях в SiC, связанных с антиструктурными дефектами, за исключением работы [24], посвященной анализу собственных дефектов в  $\beta$  SiC, согласно которой антиструктурные дефекты не вносят уровней в запрещенную зону.

В [25] нами были исследованы спектры ЭПР и ЭС 6H SiC, выращенных при избыточном содержании Si в паровой фазе. Анализ спектра ЭПР показал, что избыточный кремний в отличие от 4H SiC кластеризуется в междоузлиях и линии, аналогичной  $I_D$ , не наблюдается. Одной из причин различий в свойствах 6H и 4H ЭС SiC является более высокая стабильность дефектных центров в 4H SiC, установленная при изучении поведения радиационных дефектов в этих политипах.

В заключение отметим, что, как показывает анализ спектров оптического поглощения ЭС 4H SiC, центр ЛК-1 не является единственным собственным дефектом, существующим в ЭС SiC. Более сильное поглощение света в видимой части спектра в ЭС SiC свидетельствует о наличии глубоких уровней в запрещенной зоне с широким набором энергий ионизации, концентрация которых значительно выше, чем в кристаллах Лели. Кроме того, концентрация доноров в образцах ЭС 4H SiC, выращенных при избытке кремния, определенная из электрических измерений, очень часто оказывается выше, чем спиновая концентрация парамагнитного

азота. Причем в наиболее чистых по азоту образцах с  $N_D < (2-4) \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$  спектр ЭПР азота отсутствует вовсе. Этот факт, скорее всего, говорит о том, что собственные дефекты, введенные при росте, могут вносить и большой вклад в концентрацию электронов.

Авторы выражают благодарность А. А. Мальцеву и Г. А. Ломакиной за помощь в приготовлении образцов и проведении экспериментов.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Водаков Ю. А., Жумаев Н., Зверев Б. П., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н., Одинг В. Г., Семенов В. В., Симахин Ю. Ф. // ФТП. 1977. Т. 11. № 2. С. 373—378.
- [2] Левин В. И., Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. // ФТП. 1984. Т. 18. № 7. С. 1194—1198.
- [3] Водаков Ю. А., Гончаров Е. Е., Ломакина Г. А., Мальцев А. А., Мохов Е. Н., Одинг В. Г., Рамм М. Г., Рябова Г. Г. // ФТП. 1987. Т. 21. № 2. С. 207—211.
- [4] Okumura H., Shinohara M., Kuruda S., Endo K., Sukuma E., Misawa S., Yoshida S. // Jap. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 9. P. 1712—1717.
- [5] Freitas J. A., Bishop S. G., Edmond J. A., Ryu J., Davis R. F. // J. Appl. Phys. 1987. V. 61. N 5. P. 2011—2016.
- [6] Андреев А. Г., Виолин Э. Е., Левин В. И., Таиров Ю. М., Цветков В. Ф., Яременко И. Е. // ФТП. 1990. Т. 24. № 5. С. 821—824.
- [7] Nashiyama J., Okumura H., Sakuma E., Misawa S., Endo K., Yoshida Y., Itoh H., Nayakawa H. // Springer Proceed. in Phys. 1989. V. 43. P. 100—105.
- [8] Vodaikov Yu. A., Mokhov E. N., Ramm M. G., Roenkov A. D. // Krist. und Techn. 1979. V. 14. N 6. P. 729—741.
- [9] Biederman E. // Sol. St. Commun. 1965. V. 3. N 10. P. 343—346.
- [10] Dubrovskii G. B., Lepneva A. A., Radovanova E. I. // Phys. St. Sol. 1973. V. 57. N 1. P. 423—431.
- [11] Dubrovskii G. B., Radovanova E. I. // Phys. St. Sol. 1971. V. 48b. N 2. P. 875—879.
- [12] Калабухова Е. Н., Лукин С. Н., Шанина Е. Д., Артамонов Л. В., Мохов Е. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 818—825.
- [13] Калабухова Е. Н., Кабдин Н. Н., Лукин С. Н., Мохов Е. Н., Шанина Ю. Д. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 3. С. 50—59.
- [14] Saxena G. P., Wincnet C. // Canad. J. Phys. 1971. V. 49. N 17. P. 2276—2281.
- [15] Водаков Ю. А., Ломакина Г. А., Мохов Е. Н., Одинг В. Г., Рамм М. Г., Соколов В. И. // ФТП. 1986. Т. 20. № 8. С. 1433—1437.
- [16] Аникин Н. М., Лебедев А. А., Сыркин А. Л., Суворов А. В. // ФТП. 1985. Т. 19. № 1. С. 114—117.
- [17] Ломакина Г. А., Водаков Ю. А., Мохов Е. Н., Одинг В. Г., Холуянов Г. Ф. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 10. С. 2918—2922.
- [18] Вайнер В. С., Ильин В. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 12. С. 3659—3671.
- [19] Гирка А. И., Мокрушин А. Д., Мохов Е. Н., Осадчиев В. М., Свирида С. В., Шлякин А. В. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 2. С. 578—590.
- [20] Pensl G., Helbig R. // Festkorperprobleme. 1990. V. 30. N 1. P. 133—156.
- [21] Taиров Yu. M., Tsvetkov V. F. // Progress Cryst. Growth and Characterization. 1983. V. 7. P. 107—162.
- [22] Nikolaenko V. A., Gordeev V. G., Kuznetsov V. N. // Radiat. Eff. 1976. V. 27. N 1. P. 163—165.
- [23] Wrisht R. B., Cruen D. M. // Radiat. Eff. 1990. V. 33. N 1. P. 133—138.
- [24] Lin-Chuang P. Y., Li Y. // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 10—12. P. 1247—1252.
- [25] Калабухова Е. Н., Лукин С. Н., Шанина Е. Д., Мохов Е. Н. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 3. С. 789—794.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
17 июня 1991 г.