Физика низких температур, 1996, т. 22, № 9, с. 1059–1063

Спектр ЭПР в n-6H SiC при больших концентрациях донорного азота

Е. Н. Калабухова

Институт физики полупроводников НАН Украины, Украина, 252000, г. Киев, пр. Науки, 45

С. Н. Лукин

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины, Украина, 340114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

E-mail: lukin@host.dipt.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 22 февраля 1996 г.

В температурном интервале 4,2–40 К на частоте 140 ГГц исследованы спектры ЭПР азота в образцах 6H политипа карбида кремния, выращенных методом Лели, с концентрацией нескомпенсированного азота от $2\cdot10^{16}$ до 10^{19} см$^{-3}$. При увеличении концентрации азота свыше $7\cdot10^{17}$ см$^{-3}$ на фоне спектра ЭПР одиночных центров азота наблюдаются две дополнительные широкие S-линии. Температурные зависимости ширины, интенсивности и g-факторов $S1$- и $S2$-линий показывают, что механизмом электронной делокализации в 6H SiC с большой концентрацией доноров является прыжковое движение электрона донора между атомами азота в гексагональной и кубических позициях. Определены величины разности потенциальных барьеров между занятой и незанятой донорным электроном позициями атомов азота.

У температурному інтервалі 4,2–40 К на частоті 140 ГГц досліджено спектри ЕПР азоту у зразках 6H політипа карбіда кремнію, вирощених методом Лелі з концентрацією некомпенсованого азоту від $2\cdot10^{16}$ до 10^{19} см$^{-3}$. При збільшенні концентрації азоту понад $7\cdot10^{17}$ см$^{-3}$ на фоні спектра ЕПР одиночних центрів азоту спостерігаються дві додаткові широкі S-лінії. Температурні залежності ширин, інтенсивностей та g-факторів $S1$- та $S2$-ліній вказують, що механізмом електронної делокалізації у 6H SiC при великій концентрації донорів є стрибковий рух електрона донора між атомами азоту у гексагональній та кубічних позиціях. Встановлено величини різниці потенціальних бар'єрів між зайнятою та незайнятою донорним електроном позиціями атомів азоту.

Введение

Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в таком перспективном полупроводниковом соединении, каким является карбид кремния (SiC), осложняется, с одной стороны, существованием у этого соединения множества политипов, а с другой — тем обстоятельством, что при использовании традиционной техники ЭПР не удается надежно разрешать линии поглощения от различных кристаллографических позиций. Ситуация еще более усложняется с появлением дополнительных линий в спектре поглощения при повышенных концентрациях донорной (d) или акцепторной (a) примеси.

Использование такой новой техники ЭПР, как радиоспектрометр 2 мм диапазона длин волн, позволяет получить новую, зачастую недоступную традиционным методам исследования информацию. Уже первые исследования с применением этого оборудования позволили по новому подойти к вопросу о числе и свойствах донорных центров в политипах карбида кремния [1–3]. Примененная техника позволила наблюдать все позиции донорной примеси, предсказываемые кристаллографическими исследованиями [4,5]. Возможности новой техники позволяют исследовать и линии поглощения, возникающие при повышении концентрации парамагнитной примеси, изучить их свойства и получить информацию о механизмах проводимости в карбиде кремния. Примечательно, что концентрации, при которых в спектре ЭПР появляются дополнительные линии поглощения, являются характерными для промышленных образцов, используемых при изготовлении приборов на основе SiC.

Задачей настоящей работы является исследование спектров ЭПР высокого разрешения и их температурных зависимостей на промышленных образцах карбида кремния с целью выяснения механизмов обменного взаимодействия и процессов проводимости.

1. Техника эксперимента и исследуемые образцы

Эксперименты проводились на радиоспектрометре ЭПР двухмиллиметрового диапазона длин волн в температурном интервале 4,2–40 К. Большая частота СВЧ поля при наличии постоянного магнитного поля до 74 кЭ, создаваемого сверхпроводящей магнитной системой с высокой однородностью (10^{-5} в см^3), позволяет проводить исследования спектров ЭПР с рекордно высоким разрешением по g-фактору. Относительные измерения величины g-фактора для неизвестных спектров могут быть проведены с точностью $2 \cdot 10^{-5}$ (при ширине линии поглощения ≈ 5 Э). Высокая рабочая частота и использованные технические решения позволили при исследовании монокристаллических образцов объемом $\approx 10^{-4}$ см^3 реализовать чувствительность $5 \cdot 10^8$ спин/Э [2].

Исследованные в настоящей работе образцы монокристаллов 6H SiC выращены методом Лели с концентрацией нескомпенсированного азота (N_d–N_a) от $2 \cdot 10^{16}$ до 10^{19} см$^{-3}$. Концентрация нескомпенсированного азота определялась по измерениям эффекта Холла при $T = 300$ К.

2. Спектр ЭПР и обсуждение результатов

Спектр ЭПР донорного азота в 6H SiC при концентрации нескомпенсированного азота от $2 \cdot 10^{16}$ до $7 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ состоит из двух триплетов сверхтонкой структуры (СТС), обязанных сверхтонкому взаимодействию с ядрами азота ^{14}N, от так называемых кубических позиций (*Ik*1 и *Ik*2) и одиночной линии с анизотропной шириной, соответствующей гексагональной позиции (*Ih*) азота в кристаллической решетке карбида кремния [1]. Характерный вид спектра ЭПР в этом интервале концентраций представлен на рис. 1,*а*. Как показали предыдущие исследования, интенсивность и даже наличие линии поглощения от гексагональной позиции зависят от степени компенсации исследуемого образца контролируемыми и неконтролируемыми акцепторными примесями [6].

При увеличении концентрации азота N_d свыше $7 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ кроме спектра ЭПР от одиночных центров наблюдается широкая S-линия, интенсивность которой увеличивается с ростом концентрации азота. Такую линию в литературе часто называют обменной. Характерный вид спектра ЭПР

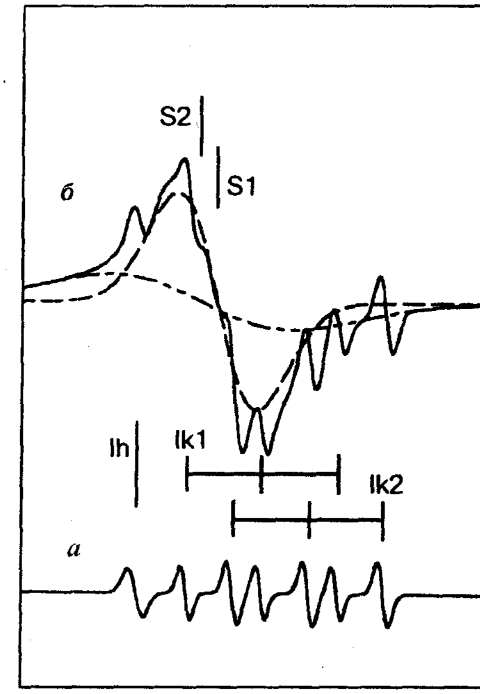

Рис. 1. Вид спектра ЭПР донорного азота в 6H SiC при ($N_d - N_a$): $3 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ (*а*); $3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ (*б*), показаны обменные линии (*S*1 –·– и *S*2 – – –), выделенные из спектра при его обработке. Обозначены положения линий поглощения от двух кубических (*Ik*1, *Ik*2) и гексагональной (*Ih*) позиций.

при повышенной концентрации азота представлен на рис. 1,*б*. Положение новой линии не соответствует центру тяжести спектра ЭПР ни одной из кубических позиций азота. Не соответствует оно и центру тяжести всего наблюдаемого спектра ЭПР. S-линия имеет ассимметричную форму и анизотропный g-фактор. При концентрации донорной примеси $3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ ее интенсивность существенно больше суммарной интенсивности поглощения от изолированных центров азота.

Дальнейшее повышение концентрации азота, когда ($N_d - N_a$) больше $8 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$ приводит к исчезновению спектра ЭПР от одиночных центров азота. S-линия при этом несколько сужается, сохраняя анизотропию g-фактора.

Анализ формы наблюдаемой S-линии показал*, что она состоит из двух перекрывающихся линий (*S*1 и *S*2) разной ширины и интенсивности (рис. 1,*б*). При $T = 4,2$ К g-фактор *S*1-линии соответствует среднему значению g-фактора *Ih*- и *Ik*1-спектров, в то время как g-фактор *S*2-линии соот-

* Программа для выделения обменных линий из спектра ЭПР разработана И. М. Крыгиным.

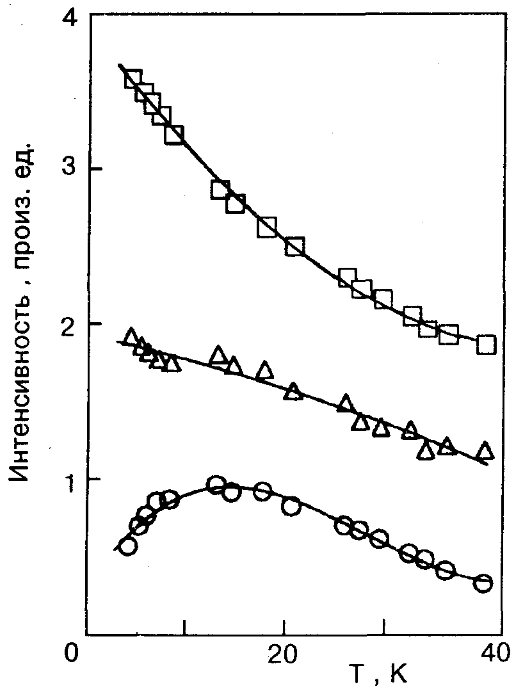

Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности спектров ЭПР от гексагональной (Ih — ○) и кубических ($Ik1$ — □, $Ik2$ — △) позиций донорного азота в 6H SiC при $(N_d - N_a) = 3\cdot 10^{18}$ см$^{-3}$. $h\nu \approx 140$ ГГц. $H_0 \parallel c_6$.

ветствует среднему значению g-фактора Ih- и $Ik2$-спектров.

Для установления механизмов проводимости полупроводникового материала необходимо проведение комплексных исследований, включающих в себя изучение температурных зависимостей проводимости, эффекта Холла, оптических спектров поглощения и т.п. В настоящей работе изучались температурные зависимости спектров ЭПР.

При повышении температуры образца от 4,2 К интенсивность наблюдаемого спектра ЭПР от невзаимодействующих центров донорного азота в кубических позициях ($Ik1$ и $Ik2$) монотонно уменьшается по нелинейному закону. Для учета возможного изменения чувствительности радиоспектрометра при изменении температуры в рабочий резонатор в непосредственной близости от исследуемого образца помещался эталонный образец. В качестве эталонного образца в 2 мм диапазоне длин волн целесообразным оказалось использовать кремний, легированный фосфором. При концентрации примеси $7\cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ спектр ЭПР эталонного образца представляет собой одиночную линию поглощения от электронов проводимости, не перекрывающуюся с исследуемым спектром. Температурная зависимость интенсивности поглощения от эталонного образца хорошо изучена ранее [7-9].

На рис. 2 приведена температурная зависимость интенсивности поглощения от кубических ($Ik1$, $Ik2$) и гексагональной (Ih) позиций азота. Ширина и g-фактор спектров ЭПР от одиночных донорных центров азота в пределах погрешности эксперимента от температуры не зависят. Анализ полученных результатов показывает, что интенсивность сигнала поглощения ЭПР от кубических центров уменьшается быстрее, чем по закону Кюри. Наиболее важным фактом, на наш взгляд, является обнаружение немонотонной температурной зависимости интенсивности поглощения от гексагональной позиции азота (Ih) в 6H SiC — интенсивность поглощения, а, следовательно, и населенность примесного уровня имеют четко выраженный максимум при температуре около 15 К. Обнаруженная аномалия в температурной зависимости поглощения при ЭПР от невзаимодействующих центров донорного азота указывают на сложность процесса заселения примесных уровней в запрещенной зоне изучаемого полупроводникового соединения при больших степенях легирования и возможное присутствие в материале непарамагнитных ловушек для донорных электронов.

По иному ведут себя с изменением температуры такие характеристики сигналов поглощения ЭПР обменных линий, как ширина, интенсивность и положение в магнитном поле, т.е. g-фактор. Как видно из экстраполяции температурной зависимости g-факторов обменных $S1$ и $S2$-линий, при температуре около 77 К они становятся равными g-факторам кубических позиций $Ik1$ и $Ik2$ соответственно (рис. 3).

На рис. 4 приведена температурная зависимость интегральной интенсивности $S1$- и $S2$-линий в интервале 4,2–40 К. При определении величины интегральной интенсивности учитывались изменение пиковой интенсивности линий поглощения, изменение ширины линий поглощения при учете влияния амплитуды модуляции магнитного поля радиоспектрометра на наблюдаемую интенсивность линий. Как видно из рис. 4, интегральные интенсивности увеличиваются при понижении температуры по закону

$$I(T) = \frac{C}{T^{(1-\alpha)}}, \qquad (1)$$

отличному от закона Кюри ($I(T) = C/T$), характерному для изменения интенсивности поглощения от крамерсова дублета.

Параметр α, характеризующий отличие наблюдаемой зависимости от закона Кюри, в рассматри-

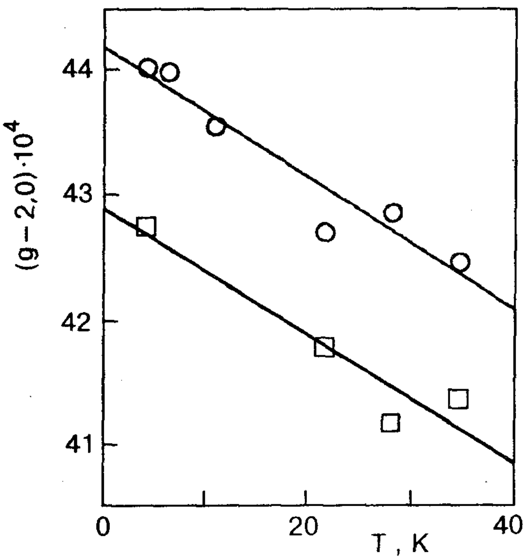

Рис. 3. Температурная зависимость g-факторов $S1$- и $S2$-линий спектра ЭПР донорного азота в 6H SiC при $(N_d - N_a) = 3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. ○ — $S1$-линия, □ — $S2$-линия, $h\nu \approx 140$ ГГц. $H_0 \parallel c_6$.

ваемом случае имеет значение 0,3 и 0,5 для $S1$- и $S2$-линий соответственно, типичное для температурного закона изменения прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Полученный результат согласуется с результатом работы по исследованию характера низкотемпературной проводимости в 6H SiC [10], в которой наблюдалась температурная зависимость проводимости с $\alpha = 0{,}5$.

Температурная зависимость ширины линии поглощения $S1$- и $S2$-линий показана на рис. 5. При повышении температуры ширина линий уменьшается. Подобное поведение обменной линии наблюдалось ранее при исследовании кремния, сильно легированного донорной примесью фосфора, и подробно описано в работах [7–9].

Изменение ширины обменной линии ($S1$- и $S2$-линий в рассматриваемом случае) может быть описано выражением [7]

$$\delta H_{pp} \approx \exp\left(\frac{2R_0}{a_0}\right) \operatorname{th}\left(\frac{\Delta}{kT}\right), \qquad (2)$$

где R_0 — расстояние между соседними донорами; a_0 — эффективный боровский радиус; Δ — потенциальный барьер между занятой и незанятой донорным электроном позициями атома азота.

Для 6H SiC $a_0 = 5$–7 Å [11]. Наблюдаемая температурная зависимость ширин линий поглощения для $S1$- и $S2$-линий хорошо описывается уравнением (2) при значениях параметров $R_0 = 14$ Å, $\Delta = 50$ K для $S1$-линии и $R_0 = 12$ Å, $\Delta = 52$ K для $S2$-линии.

Полученные результаты подтверждают предположение о том, что электрон проводит большую часть времени на донорной позиции. Вероятность

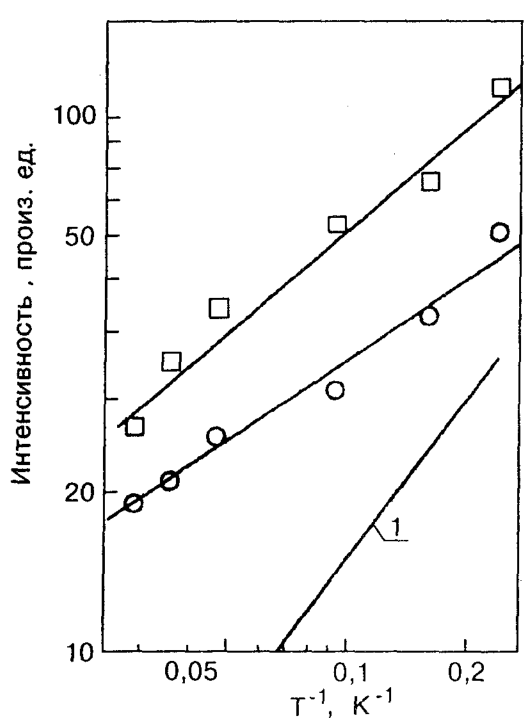

Рис. 4. Температурная зависимость интегральной интенсивности $S1$- и $S2$-линий спектра ЭПР донорного азота в 6H SiC при $(N_d - N_a) = 3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. ○ — $S1$-линия, □ — $S2$-линия, $h\nu \approx 140$ ГГц. $H_0 \parallel c_6$. 1 — Закон Кюри.

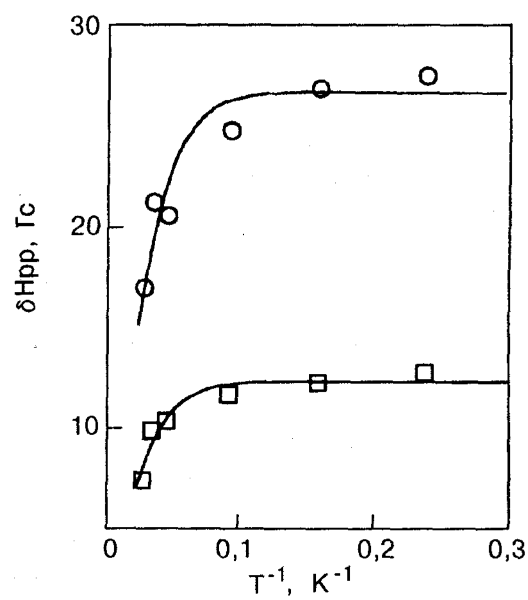

Рис. 5. Температурная зависимость ширины $S1$-и $S2$-линий спектра ЭПР донорного азота в 6H SiC при $(N_d - N_a) = 3\cdot10^{18}$ см$^{-3}$. ○ — $S1$-линия, □ — $S2$-линия, $h\nu \approx 140$ ГГц. $H_0 \parallel c_6$.

прямого гайзенберговского обмена между парамагнитными центрами азота низка, но вероятность прыжкового движения донорного электрона между парамагнитным и непарамагнитным атомами азота высока. Такой элементарный прыжок является, с одной стороны, важной составной частью процесса прыжковой проводимости, а, с другой стороны, обеспечивает прыжковый обмен донорным электроном между двумя парамагнитными системами. Исследование распределения парамагнитного азота между неэквивалентными позициями в 6H SiC показало [6], что большая часть атомов азота в гексагональных позициях находится в ионизированном состоянии и является непарамагнитной. Поэтому наиболее вероятным является обменный прыжок донорного электрона между одной из парамагнитных кубических позиций азота и непарамагнитной гексагональной позицией, характеризующийся вероятностями $Wk1h$ и $Wk2h$ [3]. В этом случае величина g-фактора $S1$- и $S2$-линий будет соответствовать среднеарифметической величине g-факторов ЭПР спектров азота в одной из кубических ($Ik1$ или $Ik2$) и гексагональной позициях (Ih). При увеличении температуры число ионизированных центров в кубических позициях возрастает, вероятность прыжкового обмена донорным электроном между парамагнитным и непарамагнитным атомами азота в одной кубической позиции возрастает и величина g-фактора $S1$- и $S2$-линий сдвигается к центру тяжести ЭПР спектра азота в кубических позициях $Ik1$ и $Ik2$ соответственно. Приведенные рассуждения подтверждаются и наглядно иллюстрируются температурной зависимостью g-факторов $S1$-, $S2$-обменных линий, приведенной на рис. 4.

Заключение

Проведенные в настоящей работе ЭПР исследования монокристаллов карбида кремния, выращенных промышленным методом Лели и сильно легированных азотом, показали, что при концентрации нескомпенсированного азота $(N_d - N_a) \approx \approx 10^{18}$ см$^{-3}$ в спектре ЭПР наблюдаются дополнительные линии поглощения $S1$, $S2$, обязанные обменному взаимодействию донорных атомов азота.

Из характера температурно-индуцированного изменения $S1$-, $S2$-линий ЭПР следует, что механизмом делокализации электронов является низкотемпературная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка, что согласуется с выводами работы [10]. При этом наиболее вероятными являются прыжки между атомами азота в кубической ($k1$ и $k2$) и гексагональной (h) позициях с вероятностями $Wk1h$ и $Wk2h$.

С помощью ЭПР техники высокого разрешения детально изучен процесс прыжкового движения электрона между атомами азота и определены величины разности потенциальных барьеров между занятой и незанятой донорным электроном позициями атомов азота.

Авторы благодарны И. М. Крыгину, любезно предоставившему в их распоряжение оригинальную программу разделения спектральных линий.

Работа финансировалась из фонда фундаментальных исследований Государственного комитета Украины по вопросами науки и технологий.

1. Е. Н. Калабухова, Н. Н. Кабдин, С. Н. Лукин, *ФТТ* **29**, 2532 (1987).
2. Е. Н. Калабухова, Н. Н. Кабдин, С. Н. Лукин, Е. Н. Мохов, Б. Д. Шанина, *ФТТ* 31, 50 (1989).
3. Е. Н. Калабухова, С. Н. Лукин, Б. Д. Шанина, Л. В. Артамонов, Е. Н. Мохов, *ФТТ* 32, 818 (1990).
4. L. Patric, *Phys. Rev.* B5, 2198 (1972).
5. H. H. Woodbury and G. W. Ludwig, *Phys. Rev.* **124**, 1083 (1961).
6. Е. Н. Калабухова, Н. Н. Кабдин, С. Н. Лукин, Т. Л. Петренко, *ФТТ* 30, 2531 (1988).
7. S. Maekawa and N. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 1447 (1965).
8. S. Maekawa and U. Hiromoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **22**, 1401 (1967).
9. K. Morigaki and S. Maekawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **32**, 462 (1972).
10. М. В. Алексеенко, А. И. Вейнгер, А. Г. Забродский, В. А. Ильин, Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков, *Письма в ЖЭТФ* 39, 255 (1984).
11. А. И. Вейнгер, *ФТП* 3, 70 (1969).

EPR spectrum of *n*-6H SiC at high concentration of donor nitrogen

E. N. Kalabukhova and S. N. Lukin

The EPR spectra of nitrogen in 6H SiC Lely grown samples with nitrogen concentration from $2\cdot10^{16}$ to 10^{19} cm^{-3} were investigated at a frequency 140 GHz and T = 4.2–40 K. As nitrogen concentration is increased above $7\cdot10^{17}$ cm^{-3} two additional wide exchange S-lines appear in the spectrum of single nitrogen centres. The temperature dependences of the width, intensity and the g-values of the $S1$- and $S2$-lines show that hopping motion of the donor electron between nitrogen atoms at hexagonal and cubic sites is responsible for electron delocalization in 6H SiC with higher donor concentration. The values of the potential difference between an occupied and an unoccupied hexagonal and two cubic sites were determined.