

# Идентификация триплетного основного состояния и фотоиндуцированной инверсной населенности для дивакансии Si-C в карбиде кремния методом ЭПР

П. Г. Баранов<sup>1)</sup>, И. В. Ильин, Е. Н. Мохов, М. В. Музафарова, С. Б. Орлинский<sup>\*2)</sup>, Я. Шмидт<sup>\*2)</sup>

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 С.-Петербург, Россия

<sup>\*</sup>Huygens Laboratory, Department of Physics, Leiden University, Leiden, The Netherlands

Поступила в редакцию 17 августа 2005 г.

Показано, что собственные дефекты, ответственные за полуизолирующие свойства SiC, представляют собой дивакансии Si-C в нейтральном состоянии  $(V_{\text{Si}}-V_{\text{C}})^0$ , имеющие триплетное основное состояние. Установлена схема энергетических уровней и механизм создания фотоиндуцированной инверсной населенности триплетных подуровней основного состояния дивакансии, и сделан вывод о наличии синглетного возбужденного уровня, через который и осуществляется спиновая поляризация, что открывает возможность регистрации магнитного резонанса на одиночных дивакансиях.

PACS: 61.72.Ji, 61.72.Bb, 76.30.-v

Существует потребность в замене примеси вадания, ответственной за полуизолирующие свойства карбида кремния (SiC), собственными дефектами для создания полуизолирующих подложек, необходимых при изготовлении приборных структур. Подобная проблема была решена при оптимизации полуизолирующих свойств GaAs путем замены примеси хрома собственными EL2 дефектами. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в полуизолирующих кристаллах SiC были обнаружены так называемые дефекты P6 и P7 (наблюдавшиеся в кристаллах SiC в работе [1]), и было высказано предположение о том, что эти дефекты ответственны за полуизолирующие свойства SiC [2]. В работе [1] спектры ЭПР центров P6 и P7 наблюдались только при оптической подсветке, поэтому было высказано мнение, что эти центры принадлежат возбужденному триплетному состоянию дивакансии Si-C ( $V_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ ). Недавно на основании исследований методом оптической регистрации ЭПР структура P6 и P7 центров была переинтерпретирована и была предложена модель в виде пары  $C_{\text{Si}}-V_{\text{C}}$ , где  $C_{\text{Si}}$  представляет собой атом углерода в позиции кремния, то есть дефект перестановки (antisite defect) и спектры ЭПР соответствуют возбужденному триплетному состоянию дефекта [3]. Фактически в последней интерпретации речь шла о возбужденном триплетном состоянии вакансии кремния, которая захватывала один из четырех атомов углерода, находящихся в ближайшем окружении ва-

кансии, при этом вакансия углерода оставалась рядом. Основным пунктом такой интерпретации было утверждение, что спектр ЭПР принадлежит возбужденному триплетному состоянию, поскольку трудно представить, что подобная структура могла образоваться непосредственно в кристалле после отжига при 700–1000 °C и при этом не существовала непосредственно после облучения нейтронами. До настоящей работы спектры ЭПР центров P6 и P7 наблюдались только при оптической подсветке, что привело к неверной интерпретации их основного состояния и, как следствие, к ошибочной модели их структуры. Подобная ошибка уже имела место при интерпретации триплетного состояния известного N-V дефекта в алмазе [4] и нейтральной вакансии  $V_{\text{Si}}^0$  в SiC [5]. Считалось, что спектры ЭПР принадлежат возбужденным триплетным состояниям соответствующих дефектов, поскольку эти спектры наблюдались только при оптической подсветке. На самом деле причиной наблюдения спектров ЭПР было оптическое выстраивание в основном триплетного состояния через метастабильное синглетное состояние и отклонение населенностей триплетных уровней от больцмановского распределения, в результате чего сигнал ЭПР резко усиливался. Эта проблема была решена, когда была увеличена концентрация дефектов и спектры ЭПР N-V дефекта в алмазе [6] и  $V_{\text{Si}}^0$  в SiC [7] удалось наблюдать без оптической подсветки при низких температурах, что однозначно свидетельствовало о наличии основного триплетного состояния.

Целью настоящей работы является доказательство наличия основного триплетного состояния для

<sup>1)</sup> e-mail: Pavel.Baranov@mail.ioffe.ru

<sup>2)</sup> S. B. Orlinskii, J. Schmidt.

центров  $P6$  ( $P7$ ), выяснение механизма создания инверсной населенностей спиновых подуровней в основном состоянии и, как результат, утверждение, что структура центра представляет собой дивакансию  $V_{Si}-V_C$  в нейтральном состоянии.

ЭПР эксперименты были выполнены при низких температурах (1.2–4 К) в полной темноте, что исключало возможность термического или оптического заселения возбужденного состояния. Спектры ЭПР регистрировались в  $X$ -диапазоне (9.3 ГГц) на св радиоспектрометре в области температур 3.5–300 К, а также в  $W$ -диапазоне (95 ГГц) на импульсном спектрометре электронного спинного эха (ЭСЭ) при температурах 1.2–2 К. Представлены результаты исследования четырех образцов 6H-SiC, подвергнутых различным дозам облучения быстрыми нейтронами. Образцы #1 и #2 были облучены нейтронами с дозой  $10^{20} \text{ см}^{-2}$  и образцы #3 и #4 были облучены нейтронами с дозой  $10^{18} \text{ см}^{-2}$ , при этом образец #4 был выращен с измененным изотопным составом  $^{13}\text{C}$  (13%  $^{13}\text{C}$  при природном содержании 1.1%, точное содержание изотопа  $^{13}\text{C}$  было определено по сверхтонкой (СТ) структуре, наблюдавшейся в спектре ЭПР вакансии кремния). После нейтронного облучения все образцы были подвергнуты отжигу при температуре 700 °С в течение 20 мин.

На рис.1а представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в образцах #1 (4 К) и #2 (15 К), приведены отдельные линии для центров  $P6$ , относительная интенсивность линий ЭПР центров  $P7$  в этом образце существенно меньше) в  $X$ -диапазоне в темноте в нескольких ориентациях кристалла в магнитном поле. Спектры ЭПР описываются стандартным спинным гамильтонианом для электронного спина  $S = 1$  с параметрами, совпадающими в пределах экспериментальной ошибки с соответствующими величинами, приведенными в работе [1] для центров  $P6$  и  $P7$ . Ориентации  $B \parallel c$  ( $\theta = 0^\circ$ ) и  $\theta = 70^\circ$  соответствуют осям симметрии центров  $P6$  и  $P7$ , соответственно и в этих ориентациях спектры ЭПР центров  $P6$  и  $P7$ , отмеченные квадратными скобками, имеют максимальное расщепление тонкой структуры. Сигналы для каждого центра состоят из трех пар линий, соответствующих различным позициям в решетке политапа 6H-SiC. На рис.1b показаны сигналы ЭСЭ, зарегистрированные в образце #1 на высокой частоте (95 ГГц) и при очень низких температурах (1.2–1.5 К) в полной темноте.

В спектрах ЭПР, зарегистрированных по ЭСЭ при температурах 1.2 и 1.5 К, интенсивности низкополевой и высокополевой компонент тонкой структуры резко отличаются вследствие сильного различия на-

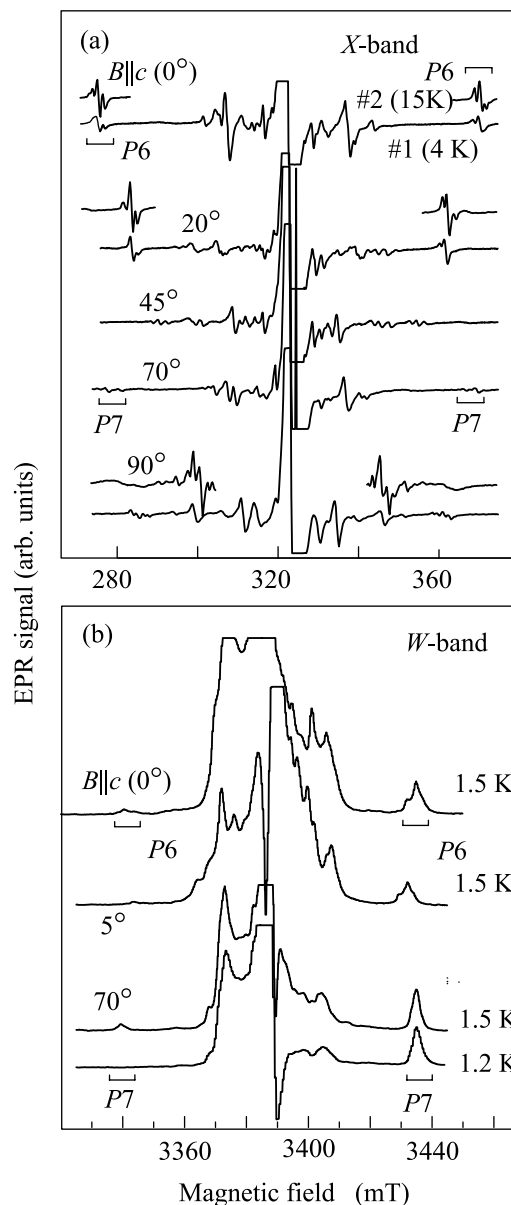


Рис.1. Спектры ЭПР центров  $P6$  и  $P7$  в кристалле 6H-SiC, зарегистрированные в образцах #1 и #2 в нескольких ориентациях в темноте (а) в  $X$ -диапазоне при 4 К (#1) и 15 К (#2); (б) методом ЭСЭ в  $W$ -диапазоне при 1.2 и 1.5 К в образце #1

селенностей триплетных подуровней при низких температурах и больших зеемановских расщеплениях. Соотношение интенсивностей этих компонент непосредственно дает информацию о температуре образца, а также позволяет определить знак расщепления тонкой структуры  $D$  ( $D > 0$ ).

На рис.2 представлены спектры ЭПР центров  $P6$  и  $P7$ , зарегистрированные в образце #3 при непрерывной оптической подсветке в видимой области. При

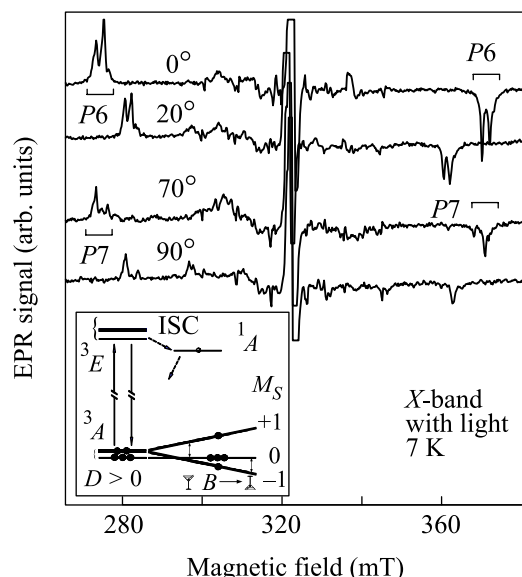


Рис.2. Спектры ЭПР центров  $P6$  и  $P7$  в кристалле 6H-SiC, зарегистрированные в образце #3 в нескольких ориентациях при оптической подсветке. На вставке представлены схема энергетических уровней и процесс оптического выстраивания триплетных подуровней основного состояния нейтральной дивакансии  $(V_{Si}-V_C)^0$

этом распределение населенностей триплетных подуровней отклоняется от распределения Больцмана и в результате для высокополевого перехода вместо поглощения зарегистрировано излучение вследствие создания инверсной населенности для триплетных подуровней. В кристаллах, подвергнутых высоким дозам облучения нейтронами, сигнал ЭПР центров  $P6$  ( $P7$ ) наблюдается непосредственно без фотовозбуждения вследствие высокой концентрации дефектов и более короткому времени спин-решеточной релаксации  $T1$ . Для низких концентраций дефектов из-за длинных  $T1$  сигнал ЭПР насыщается [1], что также препятствует его наблюдению.

Регистрация спектров ЭПР центров  $P6$  ( $P7$ ) при низких температурах в темноте доказывает, что эти центры имеют основное триплетное состояние ( $S=1$ ), а не синглетное, как утверждалось в работах [1, 3]. Одним из аргументов авторов [3] в пользу наличия  $C_{Si}$  в структуре центров  $P6$  являлось наблюдение СТ взаимодействия с одним атомом углерода величиной 48 МГц. Мы не считаем этот результат весомым аргументом. Во-первых, спектры ЭПР в работе [3] были зарегистрированы только для одной ориентации  $B \parallel c$  и небольшая неточность в ориентации приведет к изменению соотношения интенсивностей сигналов ЭПР. Таким образом, наблюдаемая структура, по-видимому, является взаимодействием

с тремя атомами С, что соответствует величине СТ взаимодействия с тремя атомами С для нейтральной вакансии кремния [8]. Во-вторых, величина 48 МГц представляется очень малой для СТ взаимодействия в  $C_{Si}$  (примерно 1% спиновой плотности на С в предположении, что это константа изотропного СТ взаимодействия). В кристаллах 6H-SiC, содержащих 13%  $^{13}C$  (образец #3), нами были обнаружены центры с  $S = 1/2$ , для которых наблюдалось СТ взаимодействие с одним атомом С с константами, равными  $A_{\parallel} = 230$  МГц и  $A_{\perp} = 87$  МГц, что примерно соответствует распределению спиновой плотности 44% на  $2p$ -орбите и 3.6% на  $2s$ -орбите углерода. Подобные величины, являясь максимальным наблюдаемым СТ взаимодействием с углеродом в SiC, по-видимому, типичны для одиночного атома С в дефекте перестановки или междоузельном атоме С. Результаты по исследованию этого центра будут представлены в последующей публикации. Следует добавить, что энергии и структура безфононных линий, принадлежность которых центрам  $P6$  ( $P7$ ) была доказана в работе [3], близки к соответствующим характеристикам для нейтральной вакансии кремния, что также свидетельствует в пользу наличия нейтральной вакансии кремния в структуре центров  $P6$  ( $P7$ ). Таким образом, модель авторов [3] в виде пары  $C_{Si}-V_C$ , которая используется в настоящее время в многочисленных публикациях (см., например, [2]), не соответствует новым экспериментальным данным и должна быть пересмотрена.

Считаем, что центры  $P6$  ( $P7$ ) представляют собой наиболее естественный дефект в виде дивакансии кремния-углерода в нейтральном состоянии  $(V_{Si}-V_C)^0$ , при этом в центре  $P6$  ось дивакансии ориентирована вдоль связи, параллельной оси  $c$  кристалла, а в центре  $P7$  ось дивакансии ориентирована вдоль связи, не совпадающей с осью  $c$ .

Для объяснения фотокинетических процессов в дивакансии  $(V_{Si}-V_C)^0$  в карбиде кремния на основании имеющихся экспериментальных данных предложена схема энергетических уровней, включающая уровни основного состояния  $^3A$ , возбужденного состояния  $^3E$  и метастабильного синглетного уровня  $^1A$  (вставка на рис.2), то есть сделан вывод о наличии синглетного возбужденного уровня, через который и осуществляется спиновая поляризация. Люминесценция и оптическое поглощение обусловлены переходами между спиновыми подуровнями состояний  $^3E$  и  $^3A$ . При этом можно предположить (как и в N-V дефекте в алмазе [9]) безызлучательные переходы между состояниями  $^3E$  и  $^1A$  (так называемое, междусистемное пересечение, intersystem crossing –

ISC) являются строго спиново-зависимыми, и скорость перехода между подуровнем  $M_S = 0$  состояния  $^3E$  и состоянием  $^1A$  намного меньше по сравнению с переходами с подуровней  $M_S = \pm 1$ , напротив скорости безызлучательных переходов  $^1A \rightarrow ^3A$  примерно одинаковы для всех подуровней. В результате, преимущественно заполнен уровень с  $M_S = 0$  в основном состоянии  $^3A$ , то есть создается инверсная населенность, и только переходы между уровнями с  $M_S = 0$  в основном и возбужденном  $^3E$  состояниях вносят вклад в фотолюминесценцию и фотопоглощение. Наличие глубокой аналогии в свойствах дивакансии  $(V_{Si}-V_C)^0$  в карбиде кремния и N-V дефекта в алмазе, для которого впервые был зарегистрирован магнитный резонанс на отдельном дефекте (single defect) [9], позволяет рассматривать дивакансию в карбиде кремния как потенциальный дефект для спектроскопии индивидуальных квантовых объектов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты # 03-02-17645 и

# 04-02-17632, Программой РАН “Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника”.

1. V. S. Vainer and V. A. Il'in, Soviet Physics: Solid State **23**, 2126 (1981).
2. W. E. Carlos, E. R. Glaser, and D. V. Shanabrook, Physica B **340-342**, 151 (2003).
3. Th. Lingner et al., Phys. Rev. B **64**, 245212 (2001).
4. J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk, Rep. Prog. Phys. **41**, 1201 (1978).
5. E. Sörman, N. T. Son, W. M. Chen et al., Phys. Rev. B **61**, 2613 (2000).
6. D. A. Redman, S. Brown, R. H. Sands, and S. R. Rand, Phys. Rev. Lett. **67**, 3420 (1991).
7. S. B. Orlinski, J. Schmidt, E. N. Mokhov, and P. G. Baranov, Phys. Rev. B **67**, 125207 (2003).
8. M. Wagner, N. Q. Thinh, N. T. Son et al., Phys. Rev. B **66**, 155214 (2002).
9. A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz et al., Science **276**, 2012 (1997); A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin, F. Jelezko et al., Physica B **340-342**, 106 (2003).