

ZASTOSOWANIE ELEKTRONOWEGO REZONANSU SPINOWEGO (ESR) DO OKREŚLANIA POLITYPU KRYSZTAŁÓW SiC

Mariusz Pawłowski¹

W pracy przedstawiono widma elektronowego rezonansu spinowego (ESR) dla atomów azotu występujących w różnych politypach monokryształów SiC. Określono wartości czynnika rozszczepienia spektroskopowego g oraz wartości parametru A , charakteryzującego wielkość rozszczepienia wywołanego oddziaływaniem nadsubtelnym. Przeprowadzono identyfikację politypu oraz oszacowano zawartość azotu. Stwierdzono możliwość określania politypu monokryształów SiC na podstawie pomiaru linii ESR dla atomów azotu.

1. WPROWADZENIE

SiC jest związkiem półprzewodnikowym, składającym się z pierwiastków przynależnych do IV grupy układu okresowego, który posiada szeroką przerwę energetyczną². Silne wiązanie kowalencyjne występujące pomiędzy atomami Si–C odpowiada za dużą twardość kryształów SiC, odporność na wysokie temperatury, a także destrukcyjne działanie promieniowania jonizującego oraz żrącego środowiska chemicznego. Wymienione powyżej właściwości SiC umożliwiają pracę przyrządów elektronowych wytworzonych z tego materiału w ekstremalnych warunkach (przestrzeń kosmiczna, wnętrza turbin gazowych i silników spalinowych). Jednocześnie wysoka wartość prądu nasycenia, duże natężenie pola elektrycznego powodującego

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, 01-919 Warszawa, ul. Wólczyńska 133, e-mail: Mariusz.Pawlowski@itme.edu.pl

² Zależnie od politypu skośna przerwa energetyczna przyjmuje wartość z zakresu 2,3-3,3 eV, a proste przejścia optyczne występują przy energii fotonu około 6 eV.

przebiecie oraz bardzo dobre przewodnictwo cieplne czynią ten materiał bardzo przydatnym do zastosowań w przyrządach dużej mocy. Dodatkowo monokryształy SiC wykazują wiele innych korzystnych właściwości, takich jak odporność na szok termiczny oraz mała wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej. Jednocześnie sam związek SiC jest nietoksyczny³, a na powierzchni tego materiału możliwe jest tworzenie się tlenku krzemu, czyli warstwy izolatora⁴. Tak więc, właściwości fizyko-chemiczne SiC pozwalają na szerokie wykorzystanie tego materiału do wytwarzania nowej generacji przyrządów elektronowych [1-2].

Analiza strukturalna wykazała, że monokryształy SiC mogą mieć różny układ płaszczyzn atomowych. Innymi słowy występuje jednowymiarowy polimorfizm i otrzymywane są różne politypy monokryształów. Zależnie od warunków procesu krystalizacji SiC może posiadać zarówno strukturę wurcytu jak i sfalerytu, a także znanych jest kilkanaście struktur pośrednich. Lokalne otoczenie dowolnego atomu jest prawie identyczne - każdy atom zachowuje tetraedryczną konfigurację wiązań, a jedyna różnica związana jest z orientacją i długością wiązania wzdłuż osi $\langle 0001 \rangle$. Całkowita symetria kryształu jest określona poprzez periodyczność ułożenia warstw Si-C wzdłuż osi $\langle 0001 \rangle$.⁵ Rozpatrując możliwe warianty konfiguracyjne stwierdzamy, iż skrajnym przypadkiem jest występowanie politypu „czysto” kubicznego (charakterystycznego dla sfalerytu), oznaczanego 3C, i „czysto” heksagonalnego (typowego dla wurcytu) oznaczonego 2H. Inne politypy mają charakter pośredni między tymi dwoma, tworząc struktury o symetrii heksagonalnej lub romboedrycznej np. 4H lub 15R. Oznaczenie liczbowe nawiązuje do ilości warstw Si-C składających się na komórkę elementarną, a litera określa całkowitą symetrię tejże komórki: C dla symetrii kubicznej, H dla heksagonalnej, R dla romboedrycznej.⁶

Występowanie politypizmu w sposób zauważalny wpływa na szereg właściwości monokryształów SiC, w tym na strukturę pasmową kryształu⁷. Jednocześnie fakt istnienia wielu odmian alotropowych, w pewnym sensie tylko nieznacznie różniących się wzajemnie, może stwarzać wiele problemów podczas procesu wzrostu monokryształów o zadanej strukturze krystalicznej. Dlatego identyfikacja danego politypu monokryształów SiC jest zagadnieniem bardzo ważnym dla opracowania technologii procesu monokrysztalizacji. Najczęściej identyfikacja ta przeprowadzana jest metodami rentgenowskimi. W niniejszej pracy przedstawiono możliwość okre-

³ Dzięki temu brak dodatkowych ograniczeń podczas wytwarzania i eksploatacji urządzeń bazujących na tym materiale.

⁴ Ta własność ułatwia konstruowanie urządzeń bazujących na tym materiale.

⁵ Teoretycznie oznacza to możliwość występowania nieskończonej liczby konfiguracji ułożeń (a więc i politypów).

⁶ Schemat ułożenia warstw i oznaczeń politypów jest zamieszczony w dodatku na końcu artykułu.

⁷ Jedną z ciekawszych konsekwencji takiego stanu rzeczy jest potencjalna możliwość stworzenia struktury warstwowej z niemal idealnym dopasowaniem sieciowym [3].

ślania politypu monokryształów SiC za pomocą metody Elektronowego Rezonansu Spinowego (ESR).

2. OPIS METODY ESR

Spektroskopia wykorzystująca zjawisko Elektronowego Rezonansu Spinowego (ESR - Electron Spin Resonance) jest metodą badawczą mającą zastosowanie do uzyskiwania szczegółowych informacji o strukturze elektronowej atomów i cząsteczek różnych pierwiastków i związków chemicznych, a także do określania właściwości elektronowych i konfiguracji atomowej defektów punktowych w monokryształach. W technice tej próbka umieszczana jest w jednorodnym polu magnetycznym B_0 i jednocześnie poddawana jest działaniu promieniowania elektromagnetycznego o odpowiedniej częstotliwości ν (najczęściej z zakresu mikrofal). W przypadku występowania w kryształach defektów o niesparowanych spinach elektronów możliwa staje się absorpcja promieniowania elektromagnetycznego. Warunek rezonansu określa równanie [4] :

$$h\nu = g\mu_B B \quad , \quad (1)$$

w którym h jest stałą Plancka ($6,626 \times 10^{-34}$ J·s), μ_B oznacza magneton Bohra ($9,274 \times 10^{-24}$ J/T), g jest czynnikiem rozszczepienia spektroskopowego (wartość tego parametru może zmieniać się od 0 do ∞ i zależy od specyficznej natury badanego obiektu, ale najczęściej przyjmuje wartość bliską 2), B oznacza pole magnetyczne oddziaływujące na spin, które może być złożone z dwóch składowych : $B = B_0 + B_L$, gdzie B_0 jest zewnętrznym polem magnetycznym wytworzonym przez elektromagnes, zaś B_L jest lokalnym polem magnetycznym, źródłem którego są sąsiednie elektrony i jądra atomowe, powodującym tzw. oddziaływanie subtelne i nadsubtelne.

W sytuacji gdy B_L jest określone przez moment magnetyczny μ_N znajdującego się w pobliżu, jądra atomowego o spinie I , pojedynczy sygnał wywołany obecnością spinu elektronowego może zostać rozszczepiony na $2I+1$ linii. Oznacza to, że liczba linii sygnału niesie w sobie informację o spinie jądra, a zatem może być użyteczna przy identyfikacji centrum defektowego.⁸

Warunek rezonansu może być osiągnąć zarówno przy ustalonym polu magnetycznym, przy zmianie częstotliwości fali elektromagnetycznej, jak i przy stałej częstotliwości promieniowania mikrofalowego, poprzez zmianę natężenia pola magnetycznego. Ten drugi sposób jest znacznie częściej stosowany, ze względu na prostszą

⁸ Sytuację tę komplikuje fakt, że do podobnego rozszczepienia linii może dojść w wyniku oddziaływania pomiędzy poszczególnymi elektronami składającymi się na spin S , w przypadku gdy $S > 1/2$.

realizację techniczną.⁹ Wybór częstotliwości zależy od kilku czynników. Z jednej strony zastosowanie wyższych częstotliwości poprawia czułość detekcji, z drugiej zaś wymaga stosowania próbek o mniejszej objętości i tym samym przyczynia się do zmniejszenia amplitudy sygnału pomiarowego. Ponadto, preparatyka mniejszych próbek jest trudniejsza i bardziej pracochłonna. Z drugiej strony, wykorzystując w badaniach próbki o dużej objętości, tracimy na rozdzielczości przestrzennej. Tak więc, wybór częstotliwości rezonansowej jest pewnym kompromisem, pomiędzy czułością metody, rozdzielczością przestrzenną i trudnościami związanymi z preparatyką.

W obszarze węgli mikrofalowej, w którym umieszczana jest próbka, wymagana jest duża jednorodność pola magnetycznego. Dla wyższych częstotliwości mikrofal stosowane są większe natężenia pól magnetycznych, co oznacza konieczność stabilizacji wyższych prądów, ale jednocześnie wymagana wielkość obszaru jednorodności tych pól ulega zmniejszeniu. W praktyce za pomocą konwencjonalnych magnesów uzyskiwane są pola magnetyczne o maksymalnej indukcji rzędu 1-2 Tesli. Nie trudno jest jednak przy użyciu magnesów o trochę bardziej wyrafinowanej konstrukcji (tzw. magnesy Bitterowskie) uzyskać wartości kilkukrotnie większe (rzędu kilkunastu Tesli), a to w zupełności wystarcza dla większości zastosowań metody ESR.

Ponieważ ilość defektów o niesparowanych spinach może być w kryształach niewielka, a jednocześnie sygnał absorpcji jest proporcjonalny do różnicy obsadzeń poziomów energetycznych, pomiędzy którymi zachodzą rezonansowe przejścia stanów elektronowych (w temperaturze pokojowej różnica ta jest dużo mniejsza niż 1 %), koniecznym staje się zastosowanie technik umożliwiających poprawę stosunku sygnału do szumu. Powszechnym rozwiązaniem polepszającym czułość detekcji jest modulacja pola magnetycznego sygnałem o częstotliwości radiowej (np. 100 kHz) i rejestracja zmian sygnału ESR zachodzących podczas rezonansu (wpływa to na kształt widma, które w tym przypadku tworzy krzywa będąca pierwszą pochodną sygnału absorpcji).

3. SiC W BADANIACH ESR

Zarówno krzem jak i węgiel należą do pierwiastków z IV grupy układu okresowego, a zatem ich powłoki walencyjne są izoelektronowe, a cały kryształ utworzony z tych pierwiastków będzie wykazywał własności diamagnetyczne. Wprowadzenie do kryształu SiC domieszki pierwiastka z III lub V kolumny układu okresowego spowoduje, że jeden z elektronów wiążących nie będzie sparowany, a tym samym pojawi się wkład paramagnetyczny (niezerowy spin układu) i wskutek oddziaływania pola magnetycznego będzie możliwa obserwacja rezonansowej absorpcji promieniowania mikrofalowego.

⁹ Łatwiej jest poddawać zmianom pole magnetyczne wytwarzane przez elektromagnes, niż stroić źródło fali elektromagnetycznej o częstotliwości mikrofalowej (klistron).

W sieci krystalicznej różnych politypów monokryształów SiC, atomy tych samych pierwiastków chemicznych, mogą być ułożone w otoczeniu o różnej symetrii. W przypadku struktury wurcytu (2H-SiC) mamy tylko węzły o symetrii heksagonalnej (h), a w przypadku struktury sfalerytu (3C-SiC) tylko o symetrii kubicznej (k). Ale już w sieci kryształów 4H-SiC atomy domieszki mogą zajmować węzły o symetrii heksagonalnej (h) i o symetrii kubicznej (k). W sieci kryształów 6H-SiC atomy domieszki mogą obsadzić trzy rodzaje węzłów: jeden węzeł heksagonalny (h) oraz dwa węzły kubiczne (k_1 i k_2). Natomiast w kryształach 15R-SiC wyodrębniamy już dwa węzły heksagonalne (h_1 i h_2) i trzy kubiczne (k_1 , k_2 , k_3). [1].

Tak więc, w różnych politypach kryształów SiC funkcje falowe stanów elektronowych wprowadzanych przez atomy domieszki są zróżnicowane wskutek różnej konfiguracji atomowej ich najbliższego otoczenia. Z takim przypadkiem mamy do czynienia w kryształach SiC zanieczyszczonych azotem, w chwili gdy atomy domieszki są ułożone w otoczeniu o różnej symetrii. Jednym z symptomów tego zjawiska jest fakt, że w zależności od rodzaju politypu obserwowane są różne wartości energii jonizacji atomów azotu [5-6]. Różnice występują także w oddziaływaniach niesparowanego elektronu z jądrem atomu azotu ułożonym w sieci krystalicznej różnych politypów kryształów SiC, a także w nierównoważnych węzłach sieci danego politypu. Różnice jakie występują w tych oddziaływaniach dają możliwość wykorzystania zjawiska ESR do określania rodzaju politypu kryształów SiC.

4. METODYKA BADAŃ

Kryształy SiC

Monokryształy SiC otrzymano metodą transportu masy z fazy gazowej czyli metodą PVT (Physical Vapour Transport). Jest to metoda zapoczątkowana przez Lely'ego polegająca na wzroście kryształów SiC z fazy gazowej poprzez sublimację materiału wsadowego. W metodzie tej wykorzystuje się źródło w postaci sproszkowanego SiC, umieszczonego w dolnej, cieplejszej części reaktora, gdzie w wyniku działania wysokiej temperatury (~ 2400 °C) materiał wsadowy ulega stopieniu i stopniowemu odparowaniu. W trakcie tego procesu w górnej, chłodniejszej części komory reaktora (~ 2200 °C) zachodzi kondensacja i krystalizacja, w wyniku której otrzymujemy kilkadziesiąt niewielkich (kilku milimetrych) dowolnie zorientowanych kryształków SiC. Udoskonaleniem tej metody jest zastosowanie monokryształicznego zarodka, w postaci dwucalowej płytki SiC, wymuszającego wzrost pojedynczego kryształu o określonej orientacji (zazwyczaj w kierunku $\langle 0001 \rangle$).

Komora reakcyjna jest wypełniona argonem pod ciśnieniem 10-250 mbar. Dodatek paru procent azotu do atmosfery wzrostu poprawia proces rekrystalizacji jak i wprowadza lekkie domieszkowanie na typ n.

Mimo tych zabiegów osiągnięcie dużej doskonałości kryształów, w tym wymaganej jednorodności politypowej, nastęcza sporo trudności. Większość otrzymanych kryształów zawierała wyraźnie widoczne makroskopowe defekty strukturalne: ciemne punkty, liniowe smugi, mini pęknięcia, pęcherzyki uwiecznionego gazu, przebarwienia.

Próbki

Próbki przeznaczone do badań ESR były wycięte z wypolerowanych płytek, na których to wcześniej nie przeprowadzano innych eksperymentów fizyko-chemicznych, a zatem co do których nie było żadnych istotnych informacji charakteryzujących ten materiał. Wycinając próbki starano się wybierać takie obszary płytki, w których zabarwienie było w miarę jednolite, a ilość makroskopowo widocznych struktur defektowych jak najmniejsza. Ostatecznie próbki, które posłużyły do badań ESR, miały grubość ~ 1 mm i powierzchnię kilkunastu mm^2 , były półprzezroczyste i miały różnorakie odcienie zieleni.

Płytki pogrupowano według barwy na: brązowozielone, zielone, żółtozielone, i oznaczono odpowiednio symbolem Z1, Z2, Z3. Próbki zebrane w ramach jednej grupy, różniły się wzajemnie intensywnością barwy (były jaśniejsze lub ciemniejsze).

Tabela 1. Charakterystyka próbek kryształów SiC.
Table 1. Description of the samples of SiC crystals.

Symbol próbki	Barwa
Z1	Brązowozielona
Z2	Zielona
Z3	Żółtozielona

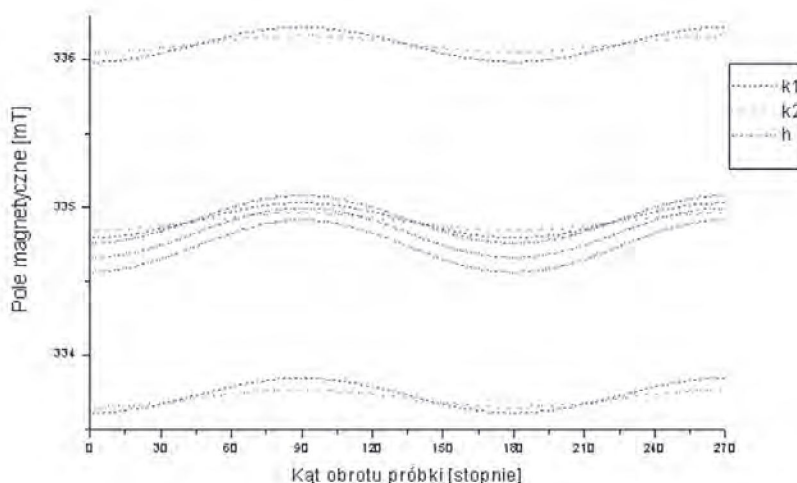
Przeprowadzone pomiary finalnie wykazały, że barwa próbki była skorelowana z politypem, a jej intensywność z koncentracją azotu.

Pomiary

Pomiary widm ESR były przeprowadzane za pomocą spektrometru ESR firmy Bruker (model ESP 300, z wykorzystaniem detekcji fazoczułej¹⁰), zespolonego z odbiciową wnęką rezonansową (mod wnęki TE_{103}) i generatorem mikrofal w paśmie X (9,4 GHz), przy mocy mikrofal 2 mW. Sprzężony z układem pomiarowym elektromagnes osiągał maksymalną indukcję pola magnetycznego 1,4 T. Przepływowy kriostat helowy firmy Oxford umożliwiał schłodzenie próbki do 6 K.

¹⁰ Detekcja fazoczuła poprawia czułość przyrządu.

Zazwyczaj pomiary próbek krystalicznych trzeba rozpocząć od sprawdzenia zależności sygnału ESR w funkcji kąta między wyróżnionymi osiami w kryształce, a polem magnetycznym. Wykonanie tego pomiaru pozwala nam na ustalenie kierunków krystalograficznych, dla których mierzone wartości przyjmują wartości ekstremalne i tym samym charakterystyczne dla danego defektowego centrum paramagnetycznego.



Rys. 1. Zależności kątowe teoretycznego przebiegu linii związanych z sygnałem azotu w kryształce SiC-6H dla 3 różnych obecnych w tym politypie węzłów.

Fig. 1. Theoretical angular dependences of the nitrogen-related ESR lines for the three inequivalent lattice site in 6H-SiC polytype.

Rys. 1 przedstawia wspomniane zależności kątowe (w przedziale od 0° do 270°) oczekiwane dla atomu azotu ulokowanego w sieci kryształu SiC w politypie 6H. Ponieważ jądro azotu rozszczepia sygnał na 3 linie, a w tym politypie występują 3 różne węzły podstawieniowe, łącznie w widmie powinno być obserwowalnych 9 linii. Jednak jak widzimy większość sygnałów występuje w zbliżonych polach magnetycznych, więc ich rozdzielenie i identyfikacja może być utrudniona.

5. WYNIKI BADAŃ

Aby mieć możliwość identyfikacji linii widmowych otrzymanych w wyniku przeprowadzonych w naszym eksperymencie pomiarów, na podstawie wcześniejszych badań, których wyniki zostały opublikowane w pracach [5-8] utworzono zbiorczą tabelę, prezentującą wartości czynników g (dla równoległego i prostopadłego usta-

wienia kierunku pola magnetycznego względem osi c), stałych oddziaływania nadsubtelnego A i energii jonizacji E_a dla danego węzła, w przypadku kilku najbardziej rozpowszechnionych politypów kryształów SiC domieszkowanych azotem.

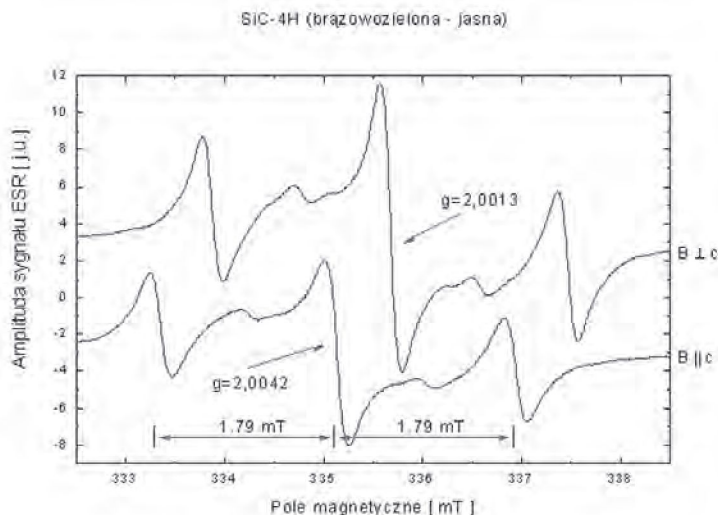
Tabela 2. Parametry charakteryzujące właściwości azotu dla wybranych politypów SiC.
Table 2. Parameters describing nitrogen properties for selected SiC polytypes.

polityp	węzeł	g_{\parallel}	g_{\perp}	A [mT]	E_a [meV]
3C	k	2,0050	2,0050	0,13	54
4H	h	2,0055	2,0010	0,10	52
	k	2,0043	2,0013	1,82	92
6H	h	2,0048	2,0028	0,09	81
	k_1	2,0040	2,0026	1,18	138
	k_2	2,0037	2,0030	1,20	142
15R	h_1	2,0035	2,0028	-	-
	h_2	2,0031	2,0022	-	-
	k_1	2,0035	2,0030	1,07	-
	k_2	2,0041	2,0028	1,19	-
	k_3	2,0038	2,0033	1,19	-

Jak wskazują dane literaturowe sygnał ESR od domieszki azotu jest anizotropowy z wyróżnionym kierunkiem gdy pole magnetyczne jest równoległe do osi c $\langle 0001 \rangle$, dlatego w tabeli są podane dwie wartości czynnika g – równoległa i prostopadła do tego kierunku. Dodatkowo na skutek obecności spinu jądra azotu $I = 1$ sygnał ten jest reprezentowany przez trzy linie, których wzajemna separacja jest określona przez parametr A .

Dysponując tymi danymi można było przeprowadzić porównanie wartości parametrów zmierzonych na naszych kryształach i dokonać identyfikacji ich politypów, co zostało wykonane dla kolejnych próbek kryształów z grup Z1, Z2, Z3.

W dalszej części pracy przedstawiamy najbardziej charakterystyczne widma, które zostały zmierzone dla zestawu próbek którym dysponowaliśmy.



Rys. 2. Widmo ESR ($T = 6$ K) dla atomów azotu w brązowozielonej próbce SiC (z grupy Z1) o jasnym odcieniu dla prostopadłego i równoległego kierunku pola magnetycznego względem kierunku $\langle 0001 \rangle$.

Fig. 2. The ESR spectrum ($T = 6$ K) for nitrogen atoms in a nitrogen-doped SiC sample of light brown-green colour (group Z1) for perpendicular and parallel magnetic field orientation with respect of the $\langle 0001 \rangle$ direction.

W pierwszej kolejności przebadano próbkę z grupy Z1 o zabarwieniu brązowozielonym i jasnym odcieniu. Widma otrzymane w wyniku pomiaru, dla ustawienia prostopadłego oraz równoległego kierunku pola magnetycznego względem kierunku krystalograficznego $\langle 0001 \rangle$ (wyznaczającego oś c), przedstawione jest na Rys. 2. Widmo to jest zdominowane przez 3 linie, przy czym linia centralna ma największą amplitudę. Czyli jest zgodne z tym czego spodziewaliśmy się po sygnale pochodzącym od domieszki azotu. Pomiar położenia tych linii, dla orientacji równoległej i prostopadłej względem zewnętrznego pola magnetycznego, transformowany na czynnik g , jak i wielkość ich rozszczepienia, tj. parametr A (miara wpływu oddziaływania spinu jądra na spin elektronu związanego na atomie), sugerują przypisanie tego sygnału węzłowi kubicznemu w politypie 4H.

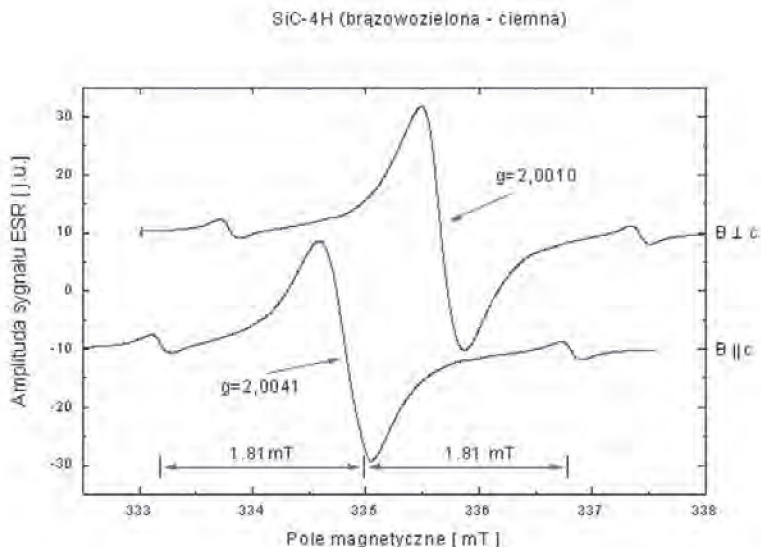
Dodatkowe, niewielkie linie leżące pomiędzy nimi (dokładnie w połowie pola) mogą mieć podwójne wytłumaczenie. Albo są one związane z kwazi-wzbronionymi przejściami kwantowymi, w których uczestniczy również spin jądra azotu ($\Delta m_I = \pm 1$), jak jest sugerowane w pracy [9], lub są to sygnały pochodzące od defektu par azotowych [10]. Niestety rozstrzygnięcie tego dylematu nie było możliwe do wykonania ze względu na brak szczegółowych danych na temat koncentracji azotu w próbkach.

Widzimy, że widmo w sposób oczywisty demonstruje obecność linii związanych z węzłem kubicznym natomiast brak jest sygnału od azotów ulokowanych w węzłach

heksagonalnych. Zgodnie z tym co stwierdzono [5] jest tak albowiem w częściowo skompensowanych kryształach SiC, linie związane z węzłem heksagonalnym widoczne są dopiero po podświetleniu próbki światłem o energii osiągającym wartość bliską przerwie energetycznej. Ma to swoje wytłumaczenie w fakcie, iż węzły heksagonalne tworzą płytszy poziom donorowy niż węzły kubiczne (różnica $\sim 0,04$ eV) [11], tym samym gdy mamy do czynienia z materiałem częściowo skompensowanym, poziomy te mogą nie być obsadzone, i dopiero wzbudzenie elektronów związanych na akceptorach, wywołane światłem, obsadza te poziomy i umożliwia ich obserwację metodą ESR.

Niemniej jednak, ponieważ celem tejże pracy było jedynie wykorzystanie zjawiska ESR do identyfikacji politypu, to już obserwacja pojedynczego węzła dostarcza informacji na żądany temat, a zatem dalsze badania prowadzące w kierunku potwierdzenia tego faktu nie były wykonywane.

Warto w tym miejscu jeszcze zaprezentować jedno widmo (Rys. 3) otrzymane także dla próbki z grupy Z1, które na podstawie parametrów g i A również zostało zidentyfikowane jako przynależne do politypu 4H, ale różniące się stosunkiem amplitud linii centralnej do linii bocznych.

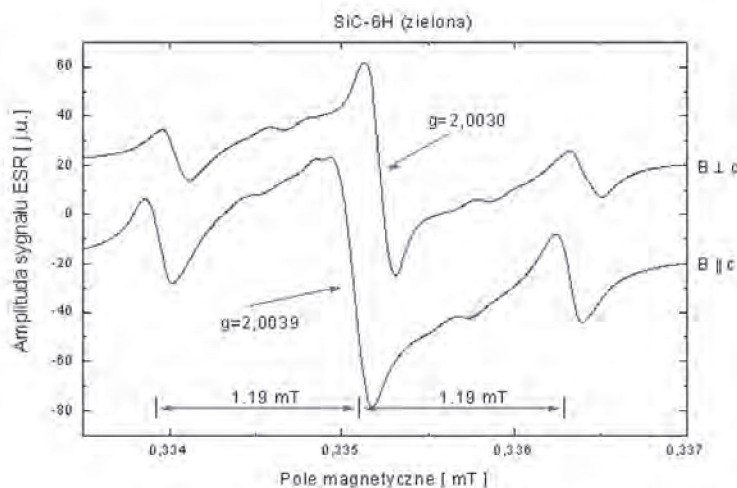


Rys. 3. Widmo ESR ($T = 6$ K) dla atomów azotu w brązowozielonej próbce SiC (z grupy Z1) o ciemnym odcieniu dla prostopadłego i równoległego kierunku pola magnetycznego względem kierunku $\langle 0001 \rangle$.

Fig. 3. The ESR spectrum ($T = 6$ K) for nitrogen atoms in a nitrogen-doped SiC sample of dark brown-green colour (group Z1) for perpendicular and parallel magnetic field orientation with respect of the $\langle 0001 \rangle$ direction.

Zgodnie z systematycznymi badaniami opisanymi w pracy [10] można stwierdzić, iż opisujące tą próbkę widmo, w którym linie boczne ulegają marginalizacji, jest konsekwencją zwiększonej zawartości azotu wbudowanego w kryształ SiC. W pracy tej zostało bowiem pokazane, iż wraz ze wzrostem koncentracji azotu w próbce obie linie boczne zmniejszają swą intensywność, a linia centralna w wyraźny sposób zwiększa zarówno swoją amplitudę jak i szerokość (co możemy obserwować porównując widmo z Rys. 2-3)¹¹. Opierając się na tym źródle można szacować koncentrację azotu w pierwszej próbce na $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, a w drugiej próbce na $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Obok tych oszacowań można wskazać na obserwację, że druga próbka również była koloru brązowozielonego jednak jej barwa była zauważalnie ciemniejsza, co w oczywisty sposób mogło sugerować wyższy poziom domieszkowania, albowiem niedomieszkowany kryształ SiC jest niemal całkowicie przezroczysty. Tak więc badania te potwierdziły dość oczywistą korelację między przezroczystością kryształu, a koncentracją domieszek.

Kolejną grupę próbek stanowiły kryształy zabarwione na zielono - z grupy Z2. Widmo uzyskane w wyniku pomiarów, dla dwóch orientacji próbki względem pola magnetycznego, prezentuje Rys. 4.



Rys. 4. Widmo ESR ($T = 6 \text{ K}$) dla atomów azotu w zielonej próbce SiC (z grupy Z2) dla prostopadłego i równoległego kierunku pola magnetycznego względem kierunku $\langle 0001 \rangle$.
Fig. 4. The ESR spectrum ($T = 6 \text{ K}$) for nitrogen atoms in a nitrogen-doped SiC sample of green colour (group Z2) for perpendicular and parallel magnetic field orientation with respect of the $\langle 0001 \rangle$ direction.

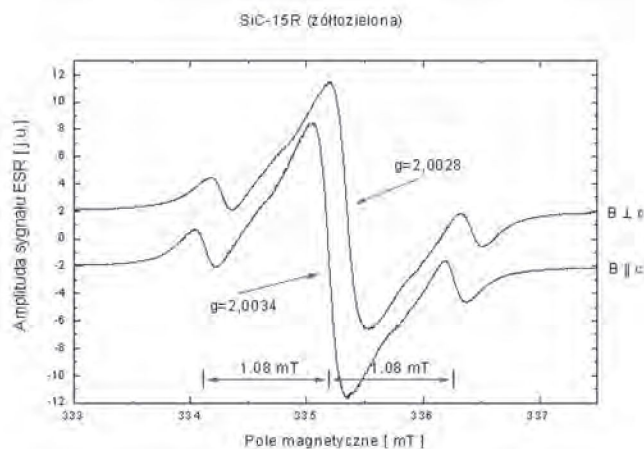
¹¹ Zjawisko to było już również obserwowane w krzemie domieszkowanym fosforem, gdzie zostało wytłumaczone jako efekt delokalizacji elektronów będące konsekwencją oddziaływania wymiennego [12].

Również w tej próbce obserwujemy trzy dominujące linie rozszczepione oddziaływaniem nadsubtelnym jądra o spinie $I = 1$, które przypisujemy atomom azotu. Na podstawie porównania zmierzonych wartości czynnika g , jak i parametru A , z Tab. 1 można stwierdzić, iż otrzymane w badaniu wartości z dobrą zgodnością opisują oba węzły kubiczne w politypie 6H. A ponieważ parametry opisujące oba węzły kubiczne w politypie 6H niewiele się różnią, widmo zarejestrowane w naszym eksperymencie można interpretować jako wynik nałożenia się na siebie tych sygnałów i tym samym uśrednienia ich wartości. Jednym słowem widmo to zawiera sygnały pochodzące od obu węzłów, ale ze względu na niewielkie różnice w ich parametrach, sygnały te nachodzą na siebie. Rozdzielenie ich jest jednak możliwe, jeśli zastosować technikę ESR przy innej, wyższej częstotliwości mikrofal. Wtedy to każdy z trypletów znajdował by się w wyraźnie innym polu magnetycznym umożliwiającym niezależne stwierdzenie obecności obu sygnałów (przy czym rozszczepienie wewnątrz trypletu nie uległo by zmianie). Takie pomiary zostały opisane w pracach [13-14].

Również w politypie 6H węzły heksagonalne są płytszymi donorami niż węzły kubiczne (różnica $\sim 0,06$ eV) [15] i widoczność sygnału pochodzącego od nich jest możliwa dopiero po podświetleniu próbki światłem wzbudzającym nośniki z poziomów związanych leżących wewnątrz przerwy zabronionej [5].

Tak jak było to opisane dla politypu 4H, tak i tu zmiana charakteru widma – związana z wzrostem intensywności linii centralnej kosztem linii bocznych – sugerująca zwiększoną koncentrację azotu [10], była skorelowana z ciemniejszym odcieniem barwy próbki.

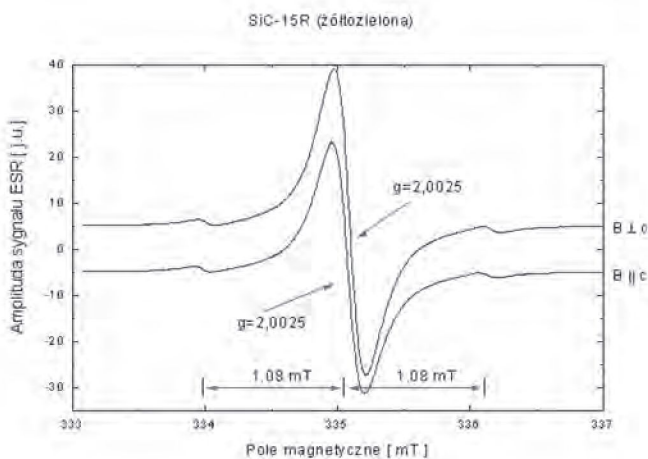
Ostatnią, mniej liczną grupę próbek stanowiły kryształy zabarwione na żółtozielono – z grupy Z3. Charakterystyczne dla nich widmo, bardzo przypominające dwa wcześniejsze, przedstawia Rys. 5.



Rys. 5. Widmo ESR ($T=6$ K) dla atomów azotu w żółtozielonej próbce SiC (z grupy Z3) dla prostopadłego i równoległego kierunku pola magnetycznego względem kierunku $\langle 0001 \rangle$.

Fig. 5. The ESR spectrum ($T=6$ K) for nitrogen atoms in a nitrogen-doped SiC sample of yellow-green colour (group Z3) for perpendicular and parallel magnetic field orientation with respect of the $\langle 0001 \rangle$ direction.

Parametry opisujące ten sygnał mają zbliżone wartości do tych, które opisują węzeł kubiczny k_1 w politypie 15R (Tab. 1). Ponieważ w politypie 15R istnieje aż pięć różnych węzłów, w widmie ESR należałoby się spodziewać pięciu grup linii – tymczasem otrzymujemy tylko jedną. Wyjaśnienie tego faktu możemy uzyskać zakładając silne zdefektowanie kryształu 15R-SiC skutkujące znaczącą obecnością defektów akceptorowych i w konsekwencji kompensacją płytszych poziomów donorowych wprowadzonych przez azot. Potwierdzeniem tej hipotezy może być fakt, iż według wyników badań luminescencji przedstawionych w pracy [6] również w 15R-SiC różnice między poszczególnymi energiami jonizacji związanymi z różnymi węzłami wynoszą kilkadziesiąt meV. Tym samym można założyć, że w materiale silnie skompensowanym wszystkie stany donorowe wygenerowane domieszką azotu, oprócz tego związanego z węzłem o najniższej energii, są zjonizowane, a więc nie dają wkładu do rejestrowanego sygnału.



Rys. 6. Widmo ESR ($T = 6$ K) dla atomów azotu w żółtozielonej próbce SiC (z grupy Z3), w przypadku odchylenia osi $\langle 0001 \rangle$ od kierunku prostopadłego do powierzchni próbki.

Fig. 6. The ESR spectrum ($T = 6$ K) for nitrogen atoms in a nitrogen-doped SiC sample of yellow-green colour (group Z3) in the case of disorientation $\langle 0001 \rangle$ axis from the direction perpendicular to the sample surface.

Na zakończenie warto pokazać jeszcze widmo (Rys. 6), którego interpretacja wydawała się utrudniona albowiem linia, którą obserwowaliśmy nie zmieniała swego położenie po obrocie o kąt 90 stopni. Takie izotropowe zachowanie jest charakterystyczne dla politypu 3C, jednakże ani wartość czynnika g , ani rozszczepienie nadsubtelne (parametr A) zmierzone dla tej próbki nie potwierdzały tego założenia albowiem nie pasowały do danych zawartych w Tab. 1. Natomiast z dużo lepszą zgodnością (nie idealnie, ale akceptowalnie w granicach błędu pomiarowego)

wartości te dobrze zgadzały się z uprzednio opisywanym węzłem kubicznym k_1 w politypie 15R dla prostopadłego ustawienia wektora normalnego do powierzchni płytki względem pola magnetycznego. Taka obserwacja może sugerować, że próbka, którą użyliśmy do tego badania była źle zorientowana tzn. jej płaszczyzna nie była prostopadła do osi c czyli kierunku $\langle 0001 \rangle$, domniemanej osi wzrostu kryształu. Może to o tyle nie dziwić, że polityp 15R jest niejako mieszaniną politypów 4H i 6H, tak więc możliwa jest dużo większa niestabilność płaszczyzn kierunku wzrostu i błędów ułożenia (taka ewentualność jest wspomniana w pracy [6]).

Podsumowaniem przeprowadzonych badań jest Tab. 3, w której zebrano wszystkie omówione powyżej wyniki eksperymentalne i poprzez przyrównanie ich do wartości referencyjnych określono przynależność danego sygnału ESR pochodzącego od azotu do określonego węzła w konkretnym politypie kryształu SiC.

Tabela 3. Zestawienie wartości czynnika g i parametru A dla atomów azotu w poszczególnych próbkach kryształów SiC.

Table 3. Comparison of the g -factor and A parameter values for nitrogen atoms in particular SiC crystals samples.

Symbol próbki	Wartości wyznaczone w niniejszej pracy			Wartości referencyjne			Rodzaj politypu	Położenie w sieci krystalicznej
	g_{\perp} ($\pm 0,0002$)	g_{\parallel} ($\pm 0,0002$)	A [mT] ($\pm 0,02$)	g_{\perp}	g_{\parallel}	A [mT]		
Z1	2,0013	2,0042	1,79	2,0013	2,0043	1,82	4H	k_1
	2,0010	2,0041	1,81					
Z2	2,0030	2,0039	1,19	2,0026	2,0040	1,20	6H	k_1
				2,0030	2,0037	1,18		k_2
Z3	2,0028	2,0034	1,08	2,0030	2,0035	1,07	15R	k_1
	2,0025	–	1,08					

6. PODSUMOWANIE

Należy stwierdzić, że we wszystkich zmierzonych próbkach, spośród dostępnych badaniom kryształów obserwowaliśmy jedynie linie rezonansowe związane z domieszką azotu.

Położenie linii azotu i ich rozseparowanie pozwoliły nam zidentyfikować poszczególne typy struktury krystalicznej SiC w większości przypadków. I tak, w wyniku pomiarów, z pośród dostępnych badaniom ESR kryształów, zostały zidentyfikowane następujące politypy: 4H, 6H, 15R.

Mimo braku pewności co do przypisania kilku próbkom konkretnego politypu, to na reszcie przykładów można się było przekonać, że jeśli tylko mamy do czynienia z próbką o dostatecznie jednorodnej strukturze krystalicznej to pomiar metodą ESR jest odpowiedni do określenia konkretnego politypu, jak i może posłużyć do oszacowania zawartości wbudowanego azotu. Trzeba pamiętać, że w tym konkretnym przypadku możliwość takiego wnioskowania zawdzięczamy obecności azotu w kryształach SiC. Kryształ jakim posłużyliśmy się w tym badaniu był domieszkowany azotem intencjonalnie, jednakże azot jest bardzo częstym zanieczyszczeniem kryształów SiC i tym samym jego użyteczność w identyfikacji politypu jest znacząca. Warto w tym miejscu jeszcze dodać, że póki zawartość azotu jest duża wywołuje ona wyraźnie obserwowalne zabarwienie kryształów i tym samym ułatwia określenie politypu niemal na pierwszy rzut oka. Taka obserwacja jest nam na rękę, gdyż w przypadku kryształów SiC mocno domieszkowanych azotem widmo rezonansowe staje się mało czytelne, gdyż zawiera mniej użytecznych informacji (brak możliwości pomiaru stałej oddziaływania nadształnego, którą to wykorzystujemy do identyfikacji politypu) i mogłyby wystąpić kłopoty z interpretacją. Jednocześnie spektroskopia ESR jest bardzo czułą metodą pomiarową i sprawdza się nawet przy niewielkich zawartościach domieszek¹² tzn. jak w przypadku kryształów półizolacyjnych, które są już niemal przezroczyste dla światła widzialnego.

PODZIĘKOWANIE

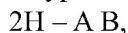
Chciałbym w tym miejscu podziękować dr Marcie Palczewskiej za przekazanie mi wiedzy na temat metody ESR oraz współpracę przy prowadzeniu badań. Dziękuję również technologom, którzy zajmowali się hodowlą kryształów SiC w Z-18 tj. dr. hab. Krzysztofowi Graszy i mgr. Emilowi Tymickiemu, za możliwość prowadzenia badań na tych kryształach. Pragnę także podziękować doc. dr. hab. Pawłowi Kamińskiemu za zainteresowanie pracą oraz dyskusje i sugestie dotyczące końcowej redakcji pracy.

DODATEK

Strukturalna odmienność różnych politypów SiC może być schematycznie przedstawiona poprzez porządek ułożenia trzech liter A, B i C, które to reprezentują nierównoważne płaszczyzny, w których rozmieszczone są atomy węgla i krzemu.

W kryształach o strukturze kubicznej 3C kolejność ułożenia tych warstw jest A B C.

W politypach o strukturze heksagonalnej możliwe są następujące sekwencje:



M. Pawłowski

4H – A B C B,
6H – A B C A C B,
8H – A B C A B A C B.

Zaś w politypach o strukturze romboedrycznej kolejność ułożenia warstw zawierających pary atomów Si i C przedstawia się następująco :

9R – A B C B C A C A B,
12R – A B C A C A B C B C A B,
15R – A B C A C B C A B A C A B C B.

LITERATURA

- [1] Willander M., Friesel M., Wahab Q., Straumal B.: Silicon carbide and diamond for high temperature device applications, *J.Mat.Sci. – Mat. Elect.* 17 (2006), 1-25
- [2] Morkoc H., Strite S., Gao G.B., Lin M.E., Sverdlov B., Burns M.: Large-band-gap SiC, III-V nitride, and ZnSe-based semiconductor device technologies, *J.Appl.Phys.* 76 (1994), 1363-1396
- [3] Iwata H.P., Lindefelt U., Oberg S., Briddon P.R.: Stacking faults in silicon carbide, *Phys. B*, 340-342 (2003), 165-170
- [4] Abragam A., Bleaney B.: Electron paramagnetic resonance of transition ions, Clarendon Press – Oxford 1970.
- [5] Greulich-Weber S.: EPR and ENDOR investigations of shallow impurities in SiC polytypes, *Phys.Stat.Sol.* (a) 162 (1997), 95-151
- [6] Patrick L., Hamilton D.R., Choyke W.J.: Optical properties of 15R SiC: Luminescence of nitrogen-exciton complexes, and interband absorption, *Phys. Rev* 132 (1963), 2023-2031
- [7] Kalabukhova E.N., Kabdin N.N., Lukin S.N., Mohov E.N., Shanina B.D.: Spektre EPR nieekwiwalentnych pozicij azota w 15R SiC, *Solid State Physics* 31 (1989), 50-59
- [8] Kalabukhova E.N., Lukin S.N., Shanina B.D., Artamonov L.W., Mohov E.N.: Efekty przyzkowej przewodimosti w spektrach EPR 4HSiC, silno legirowannych azotom, *Solid State Physics* 32 (1990), 818-825
- [9] Maier K., Doctoral Thesis, Freiburg 1991
- [10] Veinger A.O.: *Soviet Phys. – Semicond.* 1 (1967), 14
- [11] Colwell P.J., Klein M.V.: *Phys. Rev. B* 6 (1972), 498
- [12] Feher G.: *Phys. Rev.* 114, (1959) 1219
- [13] Kalabukhova E.N., Kabdin N.N., Lukin S.N.: Nowoje predstavlenie o donornych sostojaniach azota w 6HSiC, *Solid State Physics*, 29 (1987), 2532-2534
- [14] Greulich-Weber S., Feege M., Spaeth J.M., Kalabukova E.N., Lukin S.N., Mokhov E.N.: On the microscopic structures of shallow donors in 6H SiC: Studies with EPR and ENDOR, *Solid State Commun.* 93 (1995), 393-397
- [15] Choyke W.J., Patrick L.: *Phys. Rev.* 127 (1962), 1868

SUMMARY

APPLICATION OF ELECTRON SPIN RESONANCE (ESR) TO POLYTYPE DETERMINATION OF SiC CRYSTALS

This work presents ESR spectra for nitrogen atoms in various polytypes of SiC crystals. The values of the spectroscopy splitting factor g , as well as of the parameter A describing the amount of splitting induced by hyperfine interaction were determined. The polytype identification was done and nitrogen content was estimated. The possibility of the SiC polytype identification on the grounds of nitrogen related ESR lines measurement was shown.