

## Особенности нейтронного легирования фосфором кристаллов кремния, обогащенных изотопом $^{30}\text{Si}$ : исследования методом электронного парамагнитного резонанса

© П.Г. Баранов, Б.Я. Бер, О.Н. Годисов\*, И.В. Ильин<sup>†</sup>, А.Н. Ионов, А.К. Калитеевский\*, М.А. Калитеевский, И.М. Лазебник<sup>^</sup>, А.Ю. Сафронов\*, Х.-Дж. Пол\*, Х. Риманн<sup>+</sup>, Н.В. Абросимов<sup>+</sup>, П.С. Копьев, А.Д. Буланов<sup>◇</sup>, А.В. Гусев<sup>◇</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* НТЦ-Центротех,

198096 Санкт-Петербург, Россия

<sup>^</sup> Институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,  
188300 Гатчина, Россия

• VITCON Projectconsult GmbH,

D-07745 Jena, Germany

<sup>+</sup> Leibniz Institute of Crystal Growth,

D-12489 Berlin, Germany

<sup>◇</sup> Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук,  
603905 Нижний Новгород, Россия

(Получена 16 ноября 2005 г. Принята к печати 1 декабря 2005 г.)

Исследовано нейтронное трансмутационное легирование кристаллов кремния, обогащенных изотопом  $^{30}\text{Si}$ , методом электронного парамагнитного резонанса: наблюдались доноры фосфора и возникающие в процессе нейтронного легирования радиационные дефекты. Исследованы сигналы ЭПР неконтролируемой примеси фосфора в  $^{30}\text{Si}$  до нейтронного легирования (концентрация  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) и фосфора, введенного легированием с дозами  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  (концентрации  $\text{P} \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно). Благодаря резкому сужению линий ЭПР фосфора в  $^{30}\text{Si}$  интенсивность сигналов существенно увеличилась, что позволило контролировать фосфор в образцах с малым объемом (до  $10^{-6} \text{ мм}^{-3}$ ). Разработаны методы контроля концентрации доноров P по сверхтонкой структуре в спектрах ЭПР изолированных атомов P, обменно-связанных пар, троек, четверок и более крупных кластеров доноров P. В области высоких концентраций P, когда сверхтонкая структура исчезает, концентрация доноров P оценивалась по ширине обменно-суженной линии ЭПР.

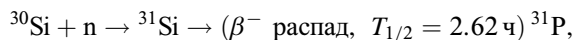
PACS: 81.40.Wx, 61.80.Hg, 61.82.Fk, 76.30.Da

В процессе легирования полупроводниковых материалов возникает проблема получения однородного распределения донорных или акцепторных примесей, а также проблема контролируемого введения этих примесей в широком диапазоне концентраций. Одним из перспективных методов получения однородного распределения примеси в кристалле является нейтронное трансмутационное легирование (НТЛ) [1–6]. Ядра стабильных изотопов могут поглощать медленные (тепловые) нейтроны с определенным сечением захвата. После такого поглощения в результате ядерных реакций образуются стабильные изотопы новых элементов. Концентрация примеси  $N$ , образующейся в процессе НТЛ, пропорциональна дозе тепловых нейтронов  $\Phi_n$  ( $\text{н} \cdot \text{см}^{-2}$ ), сечению захвата тепловых нейтронов для данного  $i$ -го изотопа  $\sigma_i$  ( $10^{-24} \cdot \text{см}^{-2}$ ) и содержанию этого изотопа  $C_i$ :

$$N = \Phi_n \cdot \sigma_i \cdot C_i.$$

Наиболее важным техническим применением НТЛ было приготовление чрезвычайно однородных пленок кремния  $n$ -типа для производства приборов высокой мощности [7]. Природный кремний содержит три ста-

бильных изотопа  $^{28}\text{Si}$  (92.3%),  $^{29}\text{Si}$  (4.7%) и  $^{30}\text{Si}$  (3.1%) [8]. Легирование кремния донорами фосфора производилось в процессе реакции захвата медленных нейтронов изотопом кремния  $^{30}\text{Si}$  (сечение захвата  $\sigma(^{30}\text{Si}) = 0.11$  [8]) с последующей трансформацией в фосфор:



где  $T_{1/2}$  — период полураспада. Малое содержание  $^{30}\text{Si}$  ограничивает практический уровень легирования до нескольких единиц  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Естественно, обогащение выделенным изотопом  $^{30}\text{Si}$  значительно увеличит уровень легирования.

В настоящей работе рассмотрено нейтронное трансмутационное легирование полупроводниковых кристаллов кремния, выращенных с повышенным содержанием изотопа  $^{30}\text{Si}$ , с использованием возможностей электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для контроля за этими процессами. ЭПР является одним из наиболее информативных методов регистрации и нахождения электронной структуры примесных и собственных дефектов в полупроводниках, включая донорные примеси фосфора и мышьяка в кремнии [9–12]. Таким

<sup>†</sup> E-mail: Ivan.ilyin@mail.ioffe.ru

образом, ЭПР позволяет наблюдать и контролировать сигналы примесных атомов, возникающих в материалах в процессе нейтронного легирования. Не менее важным достоинством метода ЭПР является возможность контроля за радиационными дефектами [9], возникающими в процессе НТЛ, поскольку наряду с полезными для НТЛ тепловыми нейтронами в потоке всегда присутствуют быстрые нейтроны, вызывающие различные повреждения в решетке кристалла. При этом крайне важно следить за дефектами и примесными центрами, а также их трансформацией в процессе отжига полупроводниковых материалов с целью оптимизации процесса легирования этих материалов. Возникающие под действием нейтронного облучения радиационные дефекты смещают уровень Ферми в полупроводниковых материалах в середину запрещенной зоны и в результате спектры ЭПР доноров не могут наблюдаться. В общем концентрация и тип дефектов зависят от условий облучения, таких как величина потока нейтронов, соотношение потоков быстрых и медленных нейтронов, а также температуры облучения. Кроме того, распределение быстрых нейтронов по энергиям также существенно при образовании дефектов. ЭПР может быть чрезвычайно полезен при выборе оптимального режима нейтронного легирования с точки зрения минимального выхода радиационных дефектов, характеризующихся высокой температурной стабильностью и, следовательно, требующих высоких температур для их отжига.

Методом ЭПР исследуются неионизованные мелкие доноры: при достаточно низких температурах электрон локализован на мелком доноре, и в этом случае мелкий донор может быть исследован методом ЭПР. Естественно, температура регистрации мелких доноров зависит от величины их энергии ионизации. Так, в кристалле кремния эта температура должна быть ниже 40 К. Ранее мы уже исследовали процесс нейтронного трансмутационного легирования донорной примесью As кристалла германия, обогащенного изотопом  $^{74}\text{Ge}$  [13]. В этой работе на основании изучения относительных концентраций изолированных доноров As и обменно-связанных комплексов в виде пар и троек доноров при известной концентрации доноров было показано, что доноры распределены равномерно.

Крайне важно контролировать концентрацию доноров Р методом ЭПР, особенно в тех случаях, когда электрические методы мало применимы ввиду малых размеров образцов или порошковых материалов. Традиционный метод определения концентрации парамагнитной примеси с использованием реперного сигнала применим только для оценки малых концентраций Р, когда сигнал ЭПР изолированных доноров Р имеет наиболее простую форму в виде двух сверхтонких компонент. В случае, когда сигнал ЭПР усложняется из-за эффектов обменного взаимодействия между донорами, представляется весьма перспективно разработать методы определения концентрации доноров Р по изменению структуры спектра ЭПР с концентрацией, что и сделано в настоящей работе.

## 1. Методика эксперимента

В данной работе методом ЭПР исследовалась серия монокристаллических образцов кремния.

1) Номинально не легированный кристалл  $^{30}\text{Si}$  [14], выращенный методом бестигельной зонной плавки, в котором, как было показано в работе [15], концентрация изотопа  $^{29}\text{Si}$  была примерно 0.25%. При выращивании кристалла использовался исходный материал следующего изотопического состава:  $^{28}\text{Si}$  — 0.499%,  $^{29}\text{Si}$  — 0.496%,  $^{30}\text{Si}$  — 99.005%.

2) Кристаллы кремния, подвергнутые облучению медленными нейтронами при температуре облучения, близкой к комнатной, (поток нейтронов  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , соотношение тепловых и быстрых нейтронов в общем потоке примерно равнялось трем) для трансформации изотопа  $^{30}\text{Si}$  в доноры фосфора  $^{31}\text{P}$ . Концентрация неконтролируемой электрически активной примеси перед НТЛ составляла менее  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и была намного меньше, чем концентрация доноров после НТЛ. Затем образцы были отожжены в кварцевых ампулах в течение 30 мин при температуре  $700^\circ\text{C}$  для удаления радиационных дефектов, которые создаются быстрыми нейтронами. Концентрация доноров фосфора, оцененная по электрическим измерениям (эффект Холла), для образца с дозой облучения  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  составляла  $N_D \approx 5.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , для образца с большей дозой облучения электрические измерения не проводились ввиду малого размера образца. ЭПР исследования проводились до отжига и после отжига образцов  $^{30}\text{Si}$ .

3) Для сравнения были проведены исследования нейтронного легирования кристаллов кремния с природным содержанием изотопов. Исходные кристаллы кремния были выращены методом бестигельной зонной плавки с содержанием кислорода менее  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . До нейтронного легирования кристаллы были р-типа с содержанием бора  $N(\text{B}) \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ , удельное сопротивление  $\rho = 1 \text{ кОм}$ . Доза облучения медленными нейтронами составляла  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ .

Кристаллы кремния вырезались или выкальвывались в виде пластинок с известными ориентациями и могли вращаться в резонаторе спектрометра в определенных плоскостях.

Эксперименты проводились на серийном спектрометре ЭПР Jeol на частоте 9.3 ГГц (X-диапазон) с использованием проточного гелиевого криостата, изготовленного в лаборатории и позволяющего изменять температуру в области 4–300 К. Все спектры ЭПР, представленные на рисунках, зарегистрированы без накопления в результате одного сканирования.

## 2. Экспериментальные результаты

В номинально чистых кристаллах  $^{30}\text{Si}$  до НТЛ наблюдались сравнительно слабые сигналы ЭПР мелких доноров Р и примерно в 10 раз менее интенсивные сигналы мелких доноров As. Наблюдение этих сигналов

ЭПР свидетельствует о том, что исходные образцы — *n*-типа проводимости, а фосфор и мышьяк вошли в образцы в виде неконтролируемых примесей.

На рис. 1, *a* показан спектр ЭПР мелких доноров Р и As, зарегистрированный на частоте 9.3 ГГц в кристалле <sup>30</sup>Si до облучения нейтронами при температуре 4.2 К при межзонном световом возбуждении. Для фосфора спектр состоит из двух линий одинаковой интенсивности, расстояние между которыми *A*, равное 4.2 мТл, характеризует величину сверхтонкого (СТ) взаимодействия неспаренного электрона мелкого донора с ядерным магнитным моментом одного атома <sup>31</sup>P (*I* = 1/2,

содержание 100%). Для мышьяка спектр ЭПР состоит из 4 линий равной интенсивности с расстоянием между соседними линиями 7.08 мТл, обусловленных СТ взаимодействием с одним ядром <sup>75</sup>As (*I* = 3/2, содержание 100%). Ориентация кристалла не фиксирована, поскольку спектр ЭПР мелких доноров изотропный с примерно равными *g*-факторами (в литературе [10,11] приводятся 1.99850 и 1.99837 для Р и As соответственно). В средней части спектра видны линии поверхностных состояний в кремнии, которые в работе не рассматриваются. Звездочками обозначены реперные сигналы марганца, имеющие обратную фазу. На рис. 1, *b* представлены спектры ЭПР доноров фосфора, зарегистрированные в кристалле <sup>30</sup>Si до облучения нейтронами и природном кремнии. На вставке в увеличенном масштабе приведены для сравнения высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров Р, зарегистрированные в <sup>30</sup>Si (верхняя линия), и мелких доноров фосфора в природном кремнии.

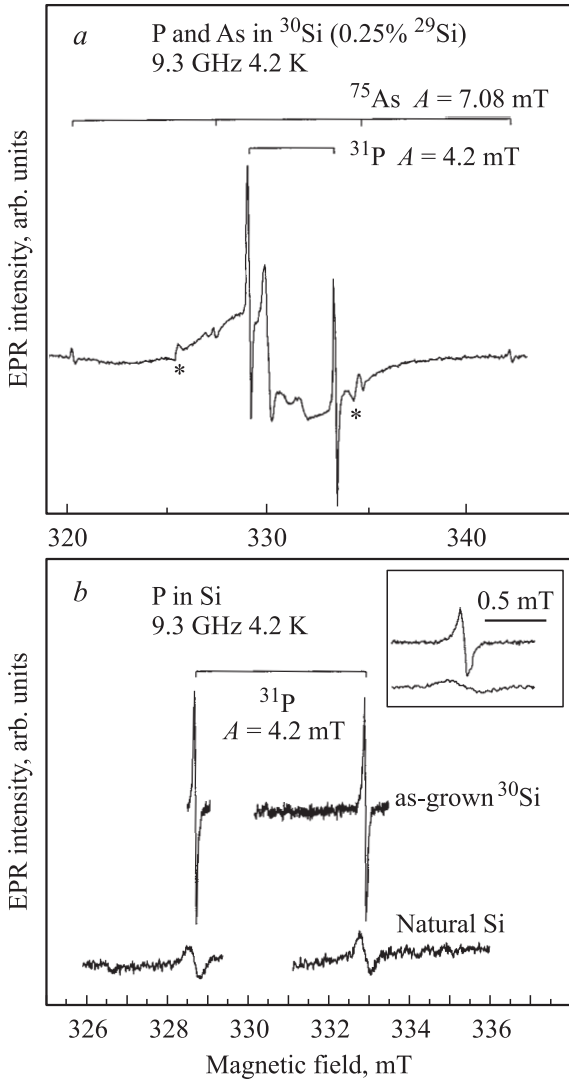
Спектры ЭПР мелких доноров фосфора и мышьяка в кристалле <sup>30</sup>Si могли быть зарегистрированы только при оптической подсветке, поскольку без подсветки сигналы ЭПР насыщены из-за очень длинных времен спин-решеточной релаксации *T*<sub>1</sub> вследствие пониженного содержания изотопа <sup>29</sup>Si с ядерным магнитным моментом. Оптическая подсветка приводит к резкому уменьшению *T*<sub>1</sub> из-за взаимодействия с носителями и к возможности наблюдения ЭПР [16].

Как видно из рис. 1, *b*, изменение содержания изотопа с ядерным магнитным моментом <sup>29</sup>Si приводит к изменению ширины линии ЭПР мелких доноров, поскольку эта ширина определяется СТ взаимодействием неспаренного электрона с окружающими ядрами <sup>29</sup>Si (иногда называемого суперсверхтонким (ССТ) взаимодействием). В соответствии с теорией эффективной массы (ЭМ) [17] волновая функция мелкого донора распространяется на большое количество координационных сфер, и в ССТ взаимодействие вовлечено много ядер изотопов <sup>29</sup>Si. Для мелких доноров в кремнии ширина линии ЭПР определяется неразрешенной ССТ структурой, т.е. линия неоднородно уширена.

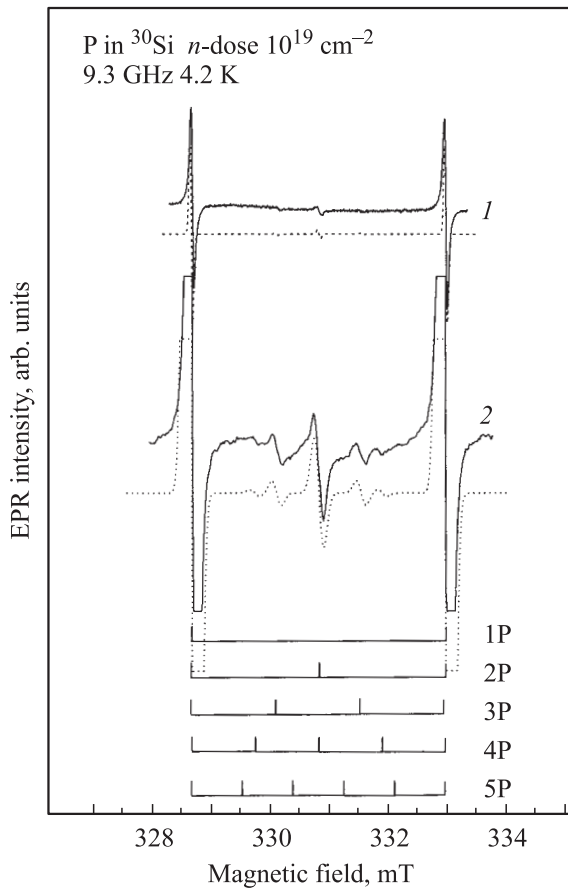
Формула для ширины на полувысоте неразрешенной линии ЭПР  $\Delta B$  в случае, когда эта ширина определяется ССТ взаимодействиями, имеет вид [10]

$$\Delta B = \frac{2}{g\mu_B} \left[ \sum_i^R f(^{29}\text{Si}) n_i(\text{Si}) \frac{a_i^2(^{29}\text{Si}) I(I+1)}{3} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где *f* — относительное содержание изотопа <sup>29</sup>Si (для природного кремния *f*(<sup>29</sup>Si) = 0.0467), *n<sub>i</sub>* — число эквивалентных мест для атомов Si в *i*-й координационной сфере, *a<sub>i</sub>* — константа ССТ взаимодействия для атомов <sup>29</sup>Si, расположенных в эквивалентных местах в *i*-й координационной сфере, *g* — электронный *g*-фактор,  $\mu_B$  — магнетон Бора, *I* — ядерный момент для изотопа <sup>29</sup>Si (*I* = 1/2). Изотропное СТ взаимодействие пропорционально плотности волновой функции на ядре



**Рис. 1.** *a* — спектры ЭПР мелких доноров Р и As в кристалле <sup>30</sup>Si до облучения нейтронами при межзонном световом возбуждении. Звездочками обозначены реперные сигналы марганца, имеющие обратную фазу. Концентрация <sup>29</sup>Si оценена по ширине линий ЭПР, *A* — константа СТ взаимодействия. *b* — сравнение спектров ЭПР мелких доноров Р в кристалле <sup>30</sup>Si и природном кремнии. На вставке в увеличенном масштабе приведены высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров Р, зарегистрированные в <sup>30</sup>Si (верхняя линия) и в природном кремнии.



**Рис. 2.** Спектр ЭПР доноров Р в кристалле кремния  $^{30}\text{Si}$ , облученном медленными нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и отожженном при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, зарегистрированный при амплитуде модуляции 0.04 мТл. Для выделения центральной части спектра ЭПР нижний спектр зарегистрирован с большим усилением и амплитудой модуляции 0.1 мТл. Пунктиром показаны расчетные спектры, выполненные для соотношения интенсивностей сигналов ЭПР изолированных доноров Р, пар и троек, равные 1:0.05:0.01 соответственно.

центрального или лигандного атома ( $i$ ) в соответствии с выражением  $a_i = (8\pi/3)g\mu_B g_i \mu_N |\psi(\mathbf{r}_i)|^2$ , где  $g_i$  и  $\mu_N$  есть ядерный  $g$ -фактор и ядерный магнетон соответственно;  $|\psi(\mathbf{r}_i)|^2$  — плотность волновой функции донорного неспаренного электрона в месте  $i$ .

На рис. 1 видно, что в кристалле с пониженным содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}$ , имеющего ядерный магнитный момент, ширина линии, равная 0.06 мТл, намного меньше по сравнению с шириной линии в кристалле с природным содержанием кремния (0.26 мТл). Согласно расчету по формуле (1), отношение ширины линий ЭПР для мелких доноров в кристалле кремния с уменьшением содержания изотопа  $^{29}\text{Si}$  к ширине линий в кристалле с нормальным содержанием изотопа равно корню квадратному из отношения процентных содержаний этих изотопов. Таким образом, сужение линии ЭПР для Р в кремнии  $^{30}\text{Si}$  в наших экспериментах в 4.3 раза соответствует уменьшению содержания  $^{29}\text{Si}$  почти в 20 раз,

т. е. такое сужение соответствует содержанию изотопа  $^{29}\text{Si}$ , равному  $\sim 0.25\%$ , т. е. примерно в 2 раза меньшему, чем приведено выше согласно паспорту материала [14]. Аналогичный эффект сужения линии ЭПР наблюдался для доноров As в кремнии  $^{30}\text{Si}$ .

На рис. 2 показан спектр ЭПР доноров Р в кристалле  $^{30}\text{Si}$ , подвергнутом облучению медленными нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и отожженном при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, зарегистрированный в  $X$ -диапазоне при температуре 4 К с амплитудой модуляции 0.04 мТл (меньше ширины линии). Нижний спектр зарегистрирован с большим усилением и амплитудой модуляции 0.1 мТл, чтобы выделить центральную часть. Как видно на рис. 2, наряду с двумя линиями, принадлежащими изолированным донорам Р в спектре ЭПР, наблюдается ряд дополнительных линий меньшей интенсивности, которые расположены в промежутке между основными двумя линиями. Эти сигналы ЭПР принадлежат парам, тройкам и четверкам доноров фосфора, между которыми имеется сравнительно сильное изотропное обменное взаимодействие, вызванное перекрытием волновых функций соседних донорных атомов. Ранее такой эффект наблюдался в ряде работ для мелких доноров Р в кремнии [18–22]. Теоретическое объяснение наблюдения обменно-связанных пар в спектрах ЭПР было представлено в работе [20].

Гамильтониан обменно-связанной пары, включающий изотропное обменное взаимодействие двух одиночных магнитных центров со спинами  $S_1 = S_2 = 1/2$  и зеемановское взаимодействие (без учета СТ взаимодействия), имеет вид

$$\hat{H} = JS_1 \cdot S_2 + \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g}(S_1 + S_2), \quad (2)$$

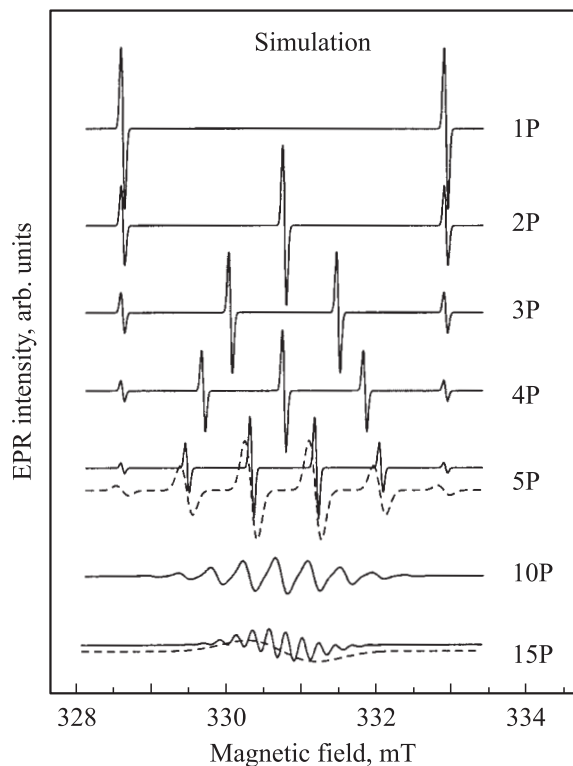
где  $J$  — константа изотропного обмена,  $\mathbf{g}$  —  $g$ -тензор димера, который в пределах экспериментальной ошибки равен величине  $g$ -тензора для изолированного донора. В случае, если величина изотропного обмена  $J \gg g\mu_B B$ , который и реализуется для парных центров в наших экспериментах, систему удобно описывать в представлении полного спина, равного 0 и 1. Для изотропной системы со спином  $S = 1$  спиновый гамильтониан записывается в виде

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{A}}{2} (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2), \quad (3)$$

при этом уменьшается в 2 раза расщепление СТ структуры.

Аналогичное рассмотрение может быть сделано и для кластеров из трех или четырех атомов фосфора с суммарным электронным спином  $S = 3/2$  или  $S = 2$  соответственно. В этом случае расщепление СТ структуры для изолированных атомов следует делить на три или четыре соответственно.

На рис. 3 приведены расчетные спектры, полученные с использованием программы Win-EPR: SimFonia для изолированных доноров (1P), а также обменно-связанных кластеров из двух (2P), трех (3P), четырех (4P), пяти (5P), десяти (10P) и пятнадцати донорных атомов (15P).



**Рис. 3.** Расчетные спектры ЭПР для одного донора фосфора (1P), а также обменно-связанных кластеров из двух (2P), трех (3P), четырех (4P), пяти (5P), десяти (10P) и пятнадцати доноров (15P). При расчетах спектров ЭПР для первых пяти спектров использовалась ширина линии 0.05 мТл, для спектров 10P и 15P использовалась ширина линии 0.16 мТл. Пунктиром представлены результаты расчетов при ширине линий 0.16 мТл для спектра 5P и 0.3 мТл для 15P.

При расчетах предполагалось, что  $g$ -факторы и ширины линий ЭПР изолированных доноров P, парных центров, троек и четверок и т.д. имеют одни и те же величины, а расщепления СТ структуры для пар, троек и четверок соответственно равны половине, одной трети, одной четвертой и т.д. расщепления СТ структуры для изолированных доноров. При расчете спектров ЭПР для первых пяти спектров использовалась ширина линии 0.05 мТл, для спектров 10P и 15P использовалась ширина линии 0.16 мТл. Очевидно, что с увеличением концентрации фосфора относительный вклад обменно-связанных комплексов с большим числом доноров фосфора растет и спектр ЭПР существенно изменяется: СТ структура пропадает и появляется интенсивная неразрешенная одиночная линия ЭПР с  $g$ -фактором, равным  $g$ -фактору изолированных доноров фосфора.

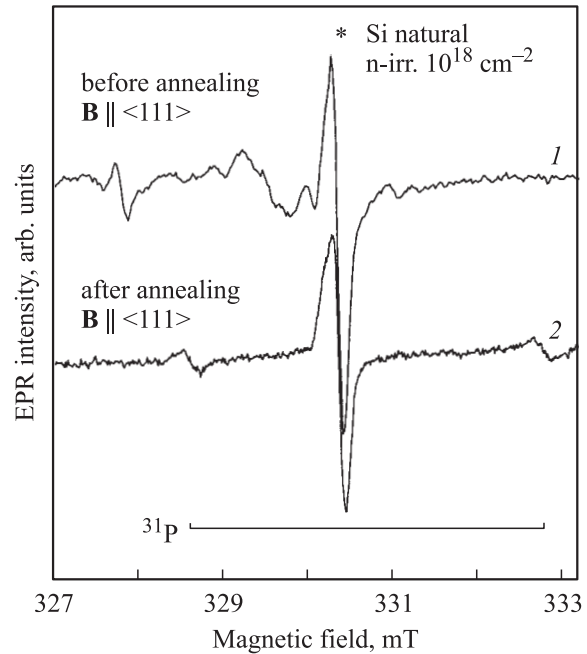
Первые три спектра с рис. 3 с соответствующим соотношением интенсивностей были использованы при получении расчетного сигнала, представленного пунктиром на рис. 2. Отношение суммарных амплитуд всех линий ЭПР изолированных доноров P, пар и троек составляли соответственно 1:0.05:0.01. Если предположить, что ширины линий ЭПР изолированных доноров, пар и

троек одинаковы (что в пределах экспериментальной ошибки соответствует экспериментальным данным), то такое же соотношение должно выполняться для интегрального количества соответствующих центров. Для получения достоверной информации о соотношении концентраций изолированных доноров и обменно-связанных донорных комплексов их спектры ЭПР должны быть зарегистрированы в одинаковых условиях. Следует отметить, что времена спин-решеточной релаксации  $T_1$ , а следовательно, и насыщение сигналов ЭПР существенно отличаются для изолированных доноров P и для обменно-связанных комплексов. Поскольку концентрация доноров P в кристалле, подвергнутом нейтронному легированию, на несколько порядков выше по сравнению с исходным кристаллом (см. рис. 1), сигналы ЭПР мелких доноров P наблюдаются и без оптической подсветки. Тем не менее уменьшение микроволновой мощности и оптическая подсветка выравнивают условия насыщения для изолированных доноров P и для обменно-связанных комплексов при регистрации спектров ЭПР и минимизируют ошибки в определении соотношения концентраций этих центров. Поэтому спектры ЭПР, представленные на рис. 2, были зарегистрированы в условиях оптической подсветки и при минимальной микроволновой мощности. При включении оптической подсветки интенсивность сигнала ЭПР изолированных доноров P увеличивается примерно в 2 раза, тогда как интенсивность сигналов ЭПР обменно-связанных комплексов увеличивается в меньшей степени. Таким образом, эта методика может быть использована для исследования относительных величин  $T_1$  для изолированных доноров P и для обменно-связанных комплексов (пар, троек, четверок).

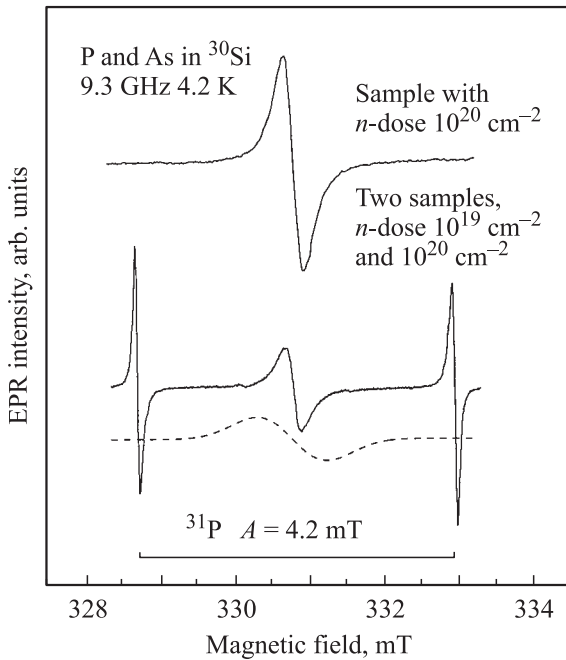
На рис. 4 показан спектр ЭПР доноров P в кристалле кремния  $^{30}\text{Si}$ , подвергнутом облучению медленными нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  с последующим отжигом при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, зарегистрированный в X-диапазоне при температуре 4 К. Наблюдается одна линия с  $g$ -фактором, совпадающим с соответствующей величиной для доноров P. До отжига кристалла эта изотропная линия не наблюдалась, а были зарегистрированы анизотропные сигналы ЭПР, принадлежащие различным радиационным дефектам. Так как энергетические уровни этих дефектов находятся примерно в середине запрещенной зоны, все доноры фосфора ионизированы и спектр ЭПР этих доноров может быть зарегистрирован только после отжига дефектов. Внизу на рис. 4 показан спектр ЭПР от двух образцов, подвергнутых разным дозам облучения нейтронами:  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$  и  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  и отожженных при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, помещенных одновременно в резонатор. При этом объем образца с большей дозой облучения был примерно в 100 раз меньшим и составлял  $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$ . Пунктиром показана рассчитанная линия ЭПР для обменно-связанного комплекса из 15 доноров P. Эта линия шире экспериментально наблюдаемой, так как происходит так называемое обменное сужение линии ЭПР, а также двигательное сужение линий ЭПР,

обусловленное перескоками донорных электронов [23] и ведущее к усреднению сверхтонкого взаимодействия с ядрами.

Для демонстрации трансформации спектров ЭПР в кремнии, подвергнутом нейтронному облучению и последующему отжигу, на рис. 5 представлены спектры ЭПР, наблюдаемые в X-диапазоне в кристалле кремния с природным содержанием изотопов, подвергнутом нейтронному облучению (поток нейтронов  $10^{18}\text{ см}^{-2}$ ) до отжига (спектр 1) и после 30 мин отжига при температуре  $800^\circ\text{C}$  (2). Спектры 1 и 2 зарегистрированы при ориентации магнитного поля параллельно оси  $\langle 111 \rangle$ . До нейтронного легирования кристалл был *p*-типа проводимости из-за наличия малой примеси бора ( $\sim 10^{13}\text{ см}^{-3}$ ), концентрация кислорода  $< 5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$ . Спектр ЭПР изолированных доноров фосфора в виде двух изотропных линий, обусловленных сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона донора с ядром фосфора, наблюдается только после отжига (спектр 2). Интенсивная изотропная линия в центре, обозначенная звездочкой, принадлежит поверхностным дефектам и специально не рассматривалась, поскольку не перекрывается с сигналами ЭПР, представляющими интерес в настоящей работе. Таким образом, в процессе НТЛ материал конвертировался в *n*-тип проводимости. В неотожженных кристаллах видны анизотропные сиг-



**Рис. 5.** Спектры ЭПР, зарегистрированные в кристалле кремния с природным содержанием изотопов в ориентации  $\mathbf{B} \parallel \langle 111 \rangle$ , подвергнутом нейтронному облучению (поток нейтронов  $\sim 10^{18}\text{ см}^{-2}$ ). Спектр 1 зарегистрирован до отжига, а спектр 2 — после отжига в течение 30 мин при температуре  $800^\circ\text{C}$ . Звездочкой обозначен сигнал, принадлежащий поверхностным дефектам в кремнии.



**Рис. 4.** Спектр ЭПР доноров Р в кристалле кремния  $^{30}\text{Si}$ , облученном медленными нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$  и отожженным при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (верхний спектр). Внизу показан спектр ЭПР от двух образцов, подвергнутых разным дозам облучения нейтронами:  $\sim 1 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-2}$  и  $\sim 1 \cdot 10^{20}\text{ см}^{-2}$  и отожженных при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, помещенных одновременно в резонатор. При этом объем образца с большей дозой облучения был примерно в 100 раз меньшим. Пунктиром показана расчетная линия ЭПР для обменно-связанного комплекса из 15 доноров Р.

налы ЭПР радиационных дефектов, а доноры фосфора ионизированы, поэтому спектры ЭПР фосфора до отжига не видны. Вид спектров ЭПР радиационных дефектов существенно зависит от ориентации кристалла в магнитном поле, эти спектры специально не анализировались в настоящей работе, однако они могут быть интерпретированы на основе результатов многочисленных публикаций [9].

Особый интерес представляет исследование спектров ЭПР радиационных дефектов в кристаллах  $^{30}\text{Si}$ . Малое содержание изотопа  $^{29}\text{Si}$ , имеющего ядерный магнитный момент, приведет к существенному сужению линий ЭПР для ряда радиационных дефектов, увеличению интенсивностей сигналов этих центров и в конечном итоге к получению новой информации об их электронной структуре. Результаты таких исследований будут представлены в последующих публикациях.

### 3. Обсуждение результатов

Влияние концентрации мелких доноров фосфора на вид спектра ЭПР в кремнии обсуждался в ряде публикаций [23,24]. Было показано, что при концентрации фосфора в кремнии выше  $5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$  в спектре ЭПР, кроме линий СТ взаимодействия одиночных доноров фосфора, наблюдаются дополнительные линии, интенсивность которых возрастает с увеличением концентрации фосфора. При высоких концентрациях линии

СТ взаимодействия исчезают, и появляется одиночная линия с  $g$ -фактором, равным  $g$ -фактору одиночных доноров фосфора. Подобные изменения в спектрах ЭПР свидетельствуют о появлении взаимодействия между донорами Р при увеличении концентрации. Таким образом, наблюдающиеся изменения в спектрах ЭПР дают информацию о концентрации электрически активной примеси фосфора и, следовательно, могут быть использованы для характеристики материалов с  $n$ -типом проводимости. Учитывая тот факт, что в кристаллах  $^{30}\text{Si}$  с пониженной концентрацией изотопа  $^{29}\text{Si}$  линии ЭПР существенно сужаются по сравнению с природным кремнием и, таким образом, интенсивность спектров ЭПР возрастает, данная методика позволяет оценивать концентрацию мелких доноров Р в чрезвычайно малых объемах материала, когда электрические методы не могут быть использованы.

Характер изменений в спектрах ЭПР с увеличением концентрации качественно согласуется с ранее опубликованными исследованиями Р в природном кремнии, однако ввиду существенного уменьшения ширины линий наблюдается лучшее разрешение линий и увеличивается размер кластеров, которые доступны для наблюдения. Число линий СТ взаимодействия равно  $2nI + 1$ , где  $I$  — ядерный спин Р ( $I = 1/2$ ),  $n$  — число атомов Р, входящих в кластер из обменно-связанных атомов Р. При концентрации Р более  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  линии СТ взаимодействия исчезают, и остается центральная линия, ширина которой также зависит от концентрации.

Были смоделированы спектры ЭПР с изменением величины обменного взаимодействия  $J$  от 0 до величины, много большей константы СТ взаимодействия  $A$  ( $J \approx 100A$ ) с использованием программы R-spectr Грачева [25]. Расчеты показали, что спектры ЭПР в виде трех, четырех, пяти и шести линий с соотношениями интенсивностей 1:2:1, 1:3:3:1, 1:4:6:4:1 и 1:5:10:10:5:1 для парных центров, троек, четверок и пятерок (рис. 3) появляются только для обменных взаимодействий  $J \gtrsim 50 \text{ \AA}$ . Весьма важно, что при дальнейшем увеличении обменного взаимодействия эти спектры практически не изменяются, что и дает возможность их наблюдать. В то же время для обратного соотношения, т. е.  $J \lesssim 50 \text{ \AA}$ , вид спектра существенно изменяется при изменении параметра  $J$  вплоть до значений, меньших ширины отдельных линий ЭПР. Особенностью спектров ЭПР для обменно-связанных комплексов фосфора является наличие двух крайних компонент, совпадающих с сигналами изолированных атомов фосфора, причем эти компоненты наблюдаются при любых значениях  $J$ , и их интенсивность меняется незначительно при изменениях обменного взаимодействия. Таким образом, при расчетах относительных интенсивностей сигналов ЭПР, принадлежащих изолированным атомам и кластерам, следует учитывать наличие этого вклада в интенсивность крайних компонент, особенно для пар и троек, где этот вклад особенно существен. Сигналы же ЭПР внутренних компонент для обменно-связанных комплексов могут наблюдаться лишь в случае сильных

обменных взаимодействий ( $J \gtrsim 50 \text{ \AA}$ ). Сигналы изолированных атомов фосфора будут наблюдаться для слабых обменных взаимодействий, начиная с  $J \lesssim 0.05 \text{ \AA}$ . При промежуточных значениях  $J$  вид спектра ЭПР в интервале между крайними линиями зависит от величины  $J$ , и усреднение по всем возможным значениям  $J$  дает широкую линию сложной формы, которая из-за низкой интенсивности практически не наблюдаема. Таким образом, наиболее надежными данными, которые следует использовать при оценке характера распределения донорной примеси в кремнии (однородного или неоднородного), являются соотношения интенсивности сигналов ЭПР одиночных донорных центров, пар и троек, при известной общей концентрации доноров, полученной, например, путем электрических измерений. И наоборот, если считать, что распределение мелких доноров однородно (что и является достоинством метода НТЛ), соотношение этих интенсивностей дает информацию о концентрации доноров фосфора в образце. Последнее обстоятельство и было использовано в настоящей работе для определения концентрации доноров фосфора, полученного в результате нейтронного легирования  $^{30}\text{Si}$ .

Энергия обменного взаимодействия экспоненциально убывает с увеличением расстояния между отдельными атомами фосфора. Для оценки этого взаимодействия может быть использована формула, выведенная для обменного взаимодействия двух атомов водорода в молекуле водорода, поскольку в теории ЭМ волновые функции мелких доноров в кремнии представляются в виде водородоподобной  $1s$  функции с определенным боровским радиусом. Это выражение должно быть масштабировано в соответствии с величинами эффективных масс рассматриваемых одинаковых водородоподобных доноров в основном состоянии и диэлектрических постоянных полупроводникового кристалла. В работе [24] было получено выражение для  $J$ , приводящего к расщеплению синглетного и триплетного уровней энергии, для пары одинаковых доноров в полупроводниковом материале в виде

$$J = \left( \frac{m^*}{\varepsilon^2} \right) A_{\text{H}} \exp \left[ -B_{\text{H}} \left( \frac{m^*}{\varepsilon} \right)^3 V \right], \quad (4)$$

где в случае кремния  $m^* = 0.51$  — усредненная эффективная масса доноров в кремнии, выраженная в массах свободного электрона,  $\varepsilon = 11.9$  — диэлектрическая проницаемость кремния,  $m^* A_{\text{H}} / \varepsilon^2 = 9.66 \text{ эВ}$  и  $(m^*)^3 B_{\text{H}} / \varepsilon^3 = 7.84 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  — коэффициенты, полученные для молекулы водорода.  $V = 4/3\pi r^3$ , где  $r$  — расстояние между взаимодействующими донорами. Подсчет по формуле (4) для кремния дает  $J = 0.0348 \text{ [эВ]} \exp(-6.17 \cdot 10^{18} [\text{см}^{-3}] V [\text{см}^3])$ . Величина СТ взаимодействия для изолированных доноров фосфора в Si в энергетических единицах  $A = 39.25 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , и мы можем оценить расстояния между донорами, приводящими к обменному расщеплению  $J = 50A = 50 \cdot 39.25 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} = 2.45 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$  и  $J = 0.05A = 0.25 \cdot 10^{-7} \text{ эВ}$ . Эти расстояния равны 65.5 и 80.5  $\text{ \AA}$  соответственно.

Оценим количество доноров фосфора, которое удовлетворяет соотношениям  $r < 65.5 \text{ \AA}$  и  $r > 82 \text{ \AA}$  при концентрациях нескомпенсированных доноров  $N_D \cong \cong 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . (Концентрация P в кристалле  $^{30}\text{Si}$ , облученном потоком нейтронов  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , оцененная путем проведения электрических измерений, составляла  $5.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; в кристалле, облученном потоком нейтронов  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , электрические измерения не проводились из-за малых размеров образца).

При случайном распределении, следуя [24], используем распределение Пуассона, которое дает вероятность  $P(N)$  точно  $N$  событий в значениях ожидаемой величины  $G$

$$P(N) = (N!)^{-1} G^N \exp(-G). \quad (5)$$

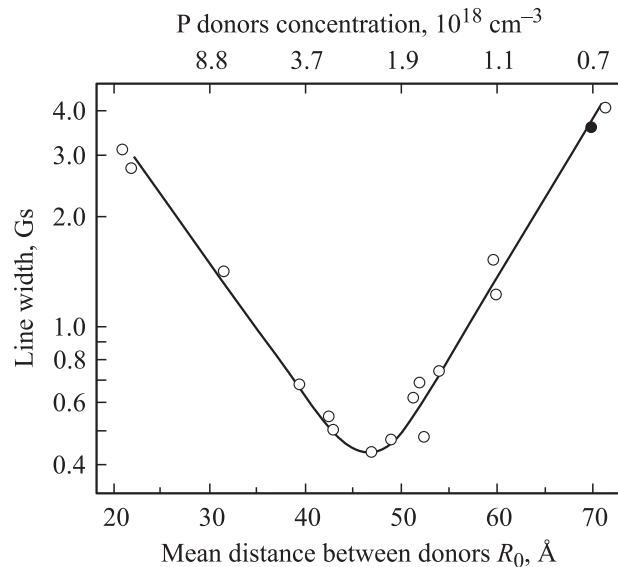
Ожидаемая величина  $G$  в данном случае есть число доноров в объеме  $V$  ( $N_D \cdot V$ ). Вероятность того, что два донора находятся на расстоянии  $r$  друг от друга:

$$dP = \exp\left[-\frac{4\pi r^3 N_D}{3}\right] 4\pi r^2 N_D dr. \quad (6)$$

В результате число доноров, расстояние между которыми меньше определенной величины (случай больших обменных взаимодействий для пар доноров  $J \gtrsim 50 \text{ \AA}$ ), может быть оценено с помощью интеграла

$$\begin{aligned} N(R_0) &= N_D \int_0^{R_0} \exp\left[-\frac{4\pi r^3 N_D}{3}\right] 4\pi r^2 N_D dr \\ &= N_D \left(1 - \exp\left[-\frac{4\pi R_0^3 N_D}{3}\right]\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогично находится число доноров, расстояние между которыми больше определенной величины (случай малых обменных взаимодействий для практически изолированных доноров  $J \lesssim 0.05 \text{ \AA}$ ), только интегрирование производится от  $R_0$  до  $\infty$ . Вероятность найти три донора в объеме, ограниченном радиусом  $r$ , может быть представлена в виде вероятности того, что имеется один донор внутри сферы радиуса  $r$  и также один донор в оболочке толщиной  $dr$  на расстоянии  $r$ . В работе [24] показано, что для малого объема ( $V < 1/N_D$ ), который и представляет для нас интерес в случае больших обменных взаимодействий, отношение числа троек к числу пар равно примерно  $N_D \cdot V$ , что соответствует условиям нашего эксперимента. Итак, для концентраций фосфора  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  с использованием приведенных выше выражений получаем соотношение числа изолированных доноров к числу пар и троек в виде  $1:0.06:0.004$  и  $1:0.138:0.016$ , что следует сравнить с приведенными выше экспериментальными величинами  $1:0.05:0.01$ . Качественно эти соотношения близки и, учитывая грубость приближения, свидетельствуют о достаточно однородном распределении доноров P и Si. Следует отметить, что наиболее надежным соотношением для определения концентрации доноров фосфора является отношение интенсивностей сигналов ЭПР



**Рис. 6.** Зависимость ширины центральной обменно-суженной линии ЭПР для доноров фосфора в природном кремнии от среднего расстояния между донорами  $R_0$  при 4.2 К по данным работы [23]. Заполненный кружок соответствует данным настоящей работы для образца  $^{30}\text{Si}$ , подвергнутого облучению нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ .

изолированных доноров P к обменно-связанным парам. Таким образом, концентрация  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  для образца, облученного нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ , соответствует нашим расчетам, а также согласуется с результатами электрических измерений.

Для высоких концентраций доноров P (выше  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ) сверхтонкая структура не разрешена, и этот метод неприменим. Тем не менее ширина одиночной линии существенно зависит от концентрации фосфора, и зависимость ширины линии ЭПР от концентрации может быть откалибрована по результатам электрических измерений на образцах с природным содержанием изотопов кремния. Затем эти соотношения могут использоваться для определения концентрации фосфора в образцах малых размеров методом ЭПР. Так, в работе [23] приведены экспериментальные и теоретические зависимости ширины обменно-суженной линии от концентрации P в природном кремнии в области концентраций  $7 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . На рис. 6 представлена зависимость ширины в Гауссах центральной обменно-суженной линии ЭПР для доноров фосфора в природном кремнии при температуре 4.2 К от среднего расстояния между донорами  $R_0$ , которое определяется концентрацией мелких доноров (по данным работы [23]). Заполненный кружок соответствует данным настоящей работы для образца  $^{30}\text{Si}$ , подвергнутого облучению нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ . Эффект обменного сужения был рассмотрен в работах [26,27], и было получено выражение для зависимости ширины линии  $\Delta B$  от среднего расстояния между донорами  $R_0$ , где  $R_0 = [(4/3)\pi N_D]^{-1/3}$  соответствует максимуму в распределении (6), в виде



экспоненциальной зависимости  $\Delta B \propto \exp(2R_0/a_0)$  для постоянной температуры (понижение температуры приводит к сдвигу зависимости в сторону более высоких концентраций), боровский радиус для донора фосфора  $a_0 = 20 \text{ \AA}$ . В области более высоких концентраций доноров (выше  $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для Р в Si) появляется металлическая проводимость и наблюдается обратная зависимость ширины линии ЭПР от концентрации в виде экспоненты  $\Delta B \propto \exp(-0.1R_0)$ , причем это выражение не зависит от температуры. Таким образом, эти зависимости могут быть использованы и для определения концентрации Р в  $^{30}\text{Si}$ , поскольку в отличие от ширины линий для малых концентраций Р ширина обменно-суженной линии не связана непосредственно с содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}$  (хотя, возможно, следует вносить поправку в сторону сужения линии в кристалле  $^{30}\text{Si}$ ). Так, в образце, подвергнутом облучению нейтронами с дозой  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ , ширина обменно-суженной линии составляет 0.35 мТл, что соответствует концентрации мелких доноров Р порядка  $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

#### 4. Заключение

В настоящей работе впервые наблюдались спектры ЭПР обменно-связанных комплексов доноров фосфора в кристаллах кремния, обогащенных изотопом  $^{30}\text{Si}$ , образующихся в процессе нейтронного трансмутационного легирования, что свидетельствует о достижении высокой концентрации мелких доноров фосфора, существенно превышающей концентрации, достигнутые при нейтронном легировании кремния с природным содержанием изотопов. Предложен метод определения концентрации мелких доноров Р на основе измерения относительных интенсивностей сигналов ЭПР изолированных доноров Р и обменно-связанных комплексов из пар, троек и т.д. доноров Р в области концентрации от  $10^{16}$  до  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , при которых в спектрах ЭПР наблюдается сверхтонкая структура. В области концентраций  $7 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при которых наблюдается одиночная обменно-суженная линия, предложено определять концентрацию доноров Р по ширине этой линии. В результате было показано, что нейтронное облучение с дозами  $\sim 1 \cdot 10^{19}$  и  $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$  приводит к концентрации мелких доноров Р примерно  $5 \cdot 10^{16}$  и  $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Показано, что благодаря существенному сужению линий ЭПР вследствие малого содержания изотопа  $^{29}\text{Si}$  метод ЭПР позволяет контролировать концентрацию мелких доноров фосфора в кристаллах  $^{30}\text{Si}$  вплоть до объемов образца  $10^3 \text{ мкм}^3$ . При дальнейшем уменьшении содержания изотопа  $^{29}\text{Si}$ , имеющего ядерный магнитный момент, и сужении линии ЭПР доноров фосфора предельные объемы образцов могут быть еще уменьшены. При этом следует отметить, что из-за низкого содержания изотопа  $^{29}\text{Si}$  и, как следствие, замедления релаксационных процессов в системе  $^{30}\text{Si}:\text{P}$ , для сравнительно низких концентраций Р из-за насыщения наблюдение ЭПР возможно только при межзонной оптической подсветке. Такой эффект представляется очень полезным, так как позволяет исследовать

сигнал ЭПР локально, т.е. только в местах оптического возбуждения. Это открывает возможности также для исследования поверхностных эффектов, используя высокоэнергетическое световое возбуждение, проникающее только в узкий приповерхностный слой кремния. Весьма перспективно использовать явление укорочения спин-решеточной релаксации под действием света при использовании мелких доноров в кремнии с низким содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}$  в качестве элементной базы для квантовых компьютеров, поскольку это позволяет приводить систему в исходное состояние.

Авторы выражают благодарность Л.С. Власенко за предоставление кристаллов природного кремния и полезные дискуссии.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 03-02-17645, № 04-02-17632), Программой РАН „Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника“, МНТЦ — проект № 2630.

#### Список литературы

- [1] J.W. Cleland, K. Lark-Horovitz, J.C. Pigg. *Phys. Rev.*, **78**, 814 (1950).
- [2] H. Fritzsche, M. Cuevas. *Phys. Rev.*, **119**, 1238 (1960).
- [3] J.M. Meese (ed). *Neutron Transmutation Doping in Semiconductors*. (N.Y., Plenum, 1979).
- [4] A.A. Berezin. *J. Phys. Chem. Sol.*, **50**, 5 (1989).
- [5] E.E. Haller. *Sol. St. Phenomena*, **32–33**, 11 (1993) Scitec Publications, Switzerland.
- [6] I. Shlimak, A.N. Ionov, R. Rentzsch, J.M. Lazebnik. *Semicond. Sci. Technol.*, **11**, 1826 (1996).
- [7] E.V. Haas, M.S. Schnoller. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, **ED-23**, 803 (1976).
- [8] *Table of Isotopes*. C.M. Lederer, V.S. Shirley (eds.), 7th edition (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1978).
- [9] G.D. Watkins. In: *Point Defects in Solids*, v. 2, ed. by J.H. Crawford, L.M. Slifkin (Plenum Press. N.Y.–London, 1975) p. 333; G.D. Watkins. In: *Deep Centers in Semiconductors*, ed. by S.T. Pantelides (Gordon and Breach, N.Y., 1986) p. 147.
- [10] G. Feher. *Phys. Rev.*, **114**, 1219 (1959).
- [11] D.K. Wilson. *Phys. Rev.*, **134**, A265 (1964).
- [12] G. Feher, J.C. Hensel, E.A. Gere. *Phys. Rev. Lett.*, **5**, 309 (1960).
- [13] П.Г. Баранов, А.Н. Ионов, И.В. Ильин, П.С. Копьев, Е.Н. Мохов, В.А. Храмов. *ФТТ*, **45**, 984 (2003).
- [14] О.Н. Годисов, А.К. Калитеевский, В.И. Королев, Б.Я. Бер, В. Давыдов, М.А. Калитеевский, П.С. Копьев. *ФТП*, **35**, 913 (2001).
- [15] П.Г. Баранов, Б.Я. Бер, О.Н. Годисов, И.В. Ильин, А.Н. Ионов, Е.Н. Мохов, М.В. Музафарова, А.К. Калитеевский, М.А. Калитеевский, П.С. Копьев. *ФТТ*, **47** (12), 2127 (2005).
- [16] G. Feher, E.A. Gere. *Phys. Rev.*, **114**, 1245 (1959).
- [17] W. Kohn, J.M. Luttinger. *Phys. Rev.*, **97**, 1721 (1955); *Phys. Rev.*, **98**, 915 (1955).
- [18] R.C. Fletcher, W.A. Yager, G.L. Pearson, F.R. Merritt. *Phys. Rev.*, **95**, 844 (1954).
- [19] G. Feher, R.C. Fletcher, E.A. Gere. *Phys. Rev.*, **100**, 1784 (1955).

- [20] C.P. Slichter. Phys. Rev., **99**, 479 (1955).  
 [21] D. Jerome, J.M. Winter. Phys. Rev., **134**, A1001 (1964).  
 [22] Б.Г. Журкин, Н.А. Пенин. ФТТ, **6**, 1141 (1964).  
 [B.G. Zhurkin, N.A. Penin. Sov. Phys. Sol. St., **6**, 879 (1964)].  
 [23] S. Maekawa, N. Kmoshita. J. Phys. Soc. Japan, **20**, 1447 (1965).  
 [24] E. Sonder, H.C. Schweinler. Phys. Rev., **117**, 1216 (1960).  
 [25] В.Г. Грачев. ЖЭТФ, **92**, 1834 (1987). [Sov. Phys. JETP, **65**, 1029 (1987)].  
 [26] P.H. Anderson, P.R. Weiss. Rev. Mod. Phys., **25**, 269 (1953).  
 [27] A. Miller, E. Abrahams. Phys. Rev., **120**, 745 (1960).

Редактор Л.В. Беляков

## Features of neutron doping of $^{30}\text{Si}$ -enriched silicon crystals with phosphorus: electron paramagnetic resonance studies

*P.G. Baranov, B.Ya. Ber, O.N. Godisov\*, I.V. Ilyin, A.N. Ionov, A.K. Kaliteevski\*, M.A. Kaliteevski, I.M. Lazebnik^, A.Yu. Safronov\*, H.-J. Pohl•, H. Riemann+, N.V. Abrosimov+, P.S. Kop'ev, A.D. Bulanov◇, F.V. Gusev◇*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
 Russian Academy of Sciences,  
 194021 St. Petersburg, Russia

\* CENTROTECH EHZ,  
 198096 St. Petersburg, Russia

^ B.P. Konstantinov Institute of the Nuclear Physics  
 of Russian Academy of Sciences,  
 188300 Gatchina, Russia

• VITCON Projectconsult GmbH,  
 D-07745 Jena, Germany

+ Leibniz Institute of Crystal Growth,  
 D-12489 Berlin, Germany

◇ Institute of Chemistry of High-Purity Substances  
 of Russian Academy of Sciences,  
 603905 Nizhny Novgorod, Russia

**Abstract** Neutron transmutation doping of Si crystals enriched with  $^{30}\text{Si}$  isotope has been studied by means of the electron paramagnetic resonance: the phosphorus donors as well as the neutron-irradiation induced intrinsic defects have been studied. The EPR signals of the P trace impurity in  $^{30}\text{Si}$  (P concentration about  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) as well as P shallow donors after neutron doping with  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  and  $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$  dose (P concentration about  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  and  $7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) have been found. Due to a sharp line narrowing in the  $^{30}\text{Si}$  and respective growth of the line intensity it has been possible to detect the P impurity in very small samples with the  $10^{-6} \text{ mm}^3$  volume. The methods to control the P donors' concentration via measurements of the hyperfine structures of the isolated P atoms their exchange-coupled complexes of two, three, four and five P atoms have been developed. At a high P concentration, when the hyperfine structure is not resolved, the P concentration has been estimated by the width of the exchange-narrowed EPR line.