

Электронный парамагнитный резонанс в нейтронно-легированных полупроводниках с измененным изотопным составом

© П.Г. Баранов, А.Н. Ионов, И.В. Ильин, П.С. Копьев, Е.Н. Мохов, В.А. Храмцов

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

E-mail: Pavel.Baranov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 21 октября 2002 г.)

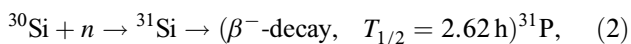
Рассмотрены возможности метода ЭПР при исследовании и контроле процесса нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) полупроводниковых материалов германия, кремния и карбида кремния. Показано, что метод ЭПР позволяет непосредственно контролировать процессы отжига радиационных дефектов в полупроводниковых материалах, подвергнутых нейтронному облучению, и следить за восстановлением сигналов ЭПР мелких доноров в процессе отжига дефектов, компенсирующих доноры. Метод ЭПР может быть использован для отдельной регистрации изолированных доноров и обменно-связанных пар, троек и больших кластеров донорных атомов, а следовательно, и для выявления степени однородности распределения примеси в кристалле. Показано, что нейтронное легирование приводит к достаточно однородному распределению доноров мышьяка в кристалле германия. Обоснована необходимость использования обогащенных выделенными изотопами полупроводниковых материалов для НТЛ. Представлены результаты исследования доноров фосфора в карбиде кремния.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 00-02-16950, 00-02-16992 и 02-02-176052), а также МНТЦ (проект № 1354).

При легировании полупроводниковых материалов возникает проблема получения однородного распределения донорных или акцепторных примесей, а также контролируемого введения этих примесей в широком диапазоне концентраций. Нейтронное трансмутационное легирование (НТЛ) — один из перспективных методов получения однородного распределения примеси в кристалле [1–6]. Ядра стабильных изотопов могут поглощать медленные (тепловые) нейтроны с определенным сечением захвата. После такого поглощения в результате ядерных реакций могут образовываться стабильные изотопы новых элементов. Концентрация примеси N , образующейся в процессе НТЛ, пропорциональна дозе тепловых нейтронов Φ_n (см^{-2}), сечению захвата тепловых нейтронов для данного i -го изотопа σ_i (10^{-24} см^{-2}) и содержанию этого изотопа C_i ,

$$N = \Phi_n \sigma_i C_i. \quad (1)$$

Наиболее важным техническим применением НТЛ является приготовление чрезвычайно однородных пленок кремния n -типа для производства приборов высокой мощности [7]. Природный кремний содержит три стабильных изотопа: ^{28}Si (92.3%), ^{29}Si (4.7%) и ^{30}Si (3.1%) [8]. Легирование кремния донорами фосфора производилось в процессе реакции захвата медленных нейтронов изотопом кремния ^{30}Si (сечение захвата $\sigma(^{30}\text{Si}) = 0.11$ [8]) с последующей трансформацией в фосфор



где $T_{1/2}$ — период полураспада.

Малое содержание ^{30}Si и вторичное НТЛ с превращением ^{31}P в ^{32}S ограничивает уровень легирования

до нескольких единиц 10^{15} см^{-3} . Естественно, обогащение выделенным изотопом ^{30}Si значительно увеличивает уровень легирования. Аналогичная схема использовалась для легирования карбида кремния фосфором, при этом следует отметить, что НТЛ было единственным методом, который позволил впервые ввести доноры фосфора в SiC [9–11]. Согласно результатам недавних исследований [12], легирование SiC фосфором является чрезвычайно перспективным, поскольку при ионной имплантации высоких доз фосфора в SiC наблюдалось резкое уменьшение электрического сопротивления по сравнению с сопротивлением SiC, в который была введена аналогичная концентрация азота. Высказано предположение, что доноры азота при высоких концентрациях образуют кластеры [12] и это обстоятельство препятствует получению низкоомных материалов.

В принципе в SiC наряду со схемой (2) возможна реакция захвата медленных нейтронов изотопом углерода ^{13}C с последующей трансформацией в азот $^{13}\text{C}(n, \gamma) \rightarrow ^{14}\text{C} \rightarrow (\beta^- \text{-decay}) ^{14}\text{N}$.

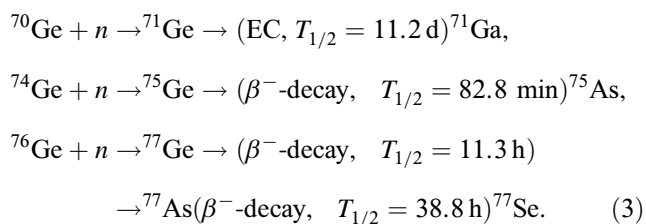
Однако такой процесс не представляет практического интереса, поскольку имеет чрезвычайно низкую эффективность из-за малого сечения захвата тепловых нейтронов ($9 \cdot 10^{-24}$ [8]) и очень большого периода полураспада изотопа ^{14}C .

Особое место в исследованиях по НТЛ занимает германий, поскольку, во-первых, этот материал был получен в наиболее чистом виде и, во-вторых, имеется пять стабильных изотопов германия, три из которых участвуют в процессе НТЛ. Следующие реакции, которые были использованы при легировании полупроводникового материала германия, связаны с захватом медленных нейтронов изотопами германия ^{70}Ge , ^{74}Ge и ^{76}Ge с

Изотопный состав природного и обогащенного германия (в %)

	⁷⁰ Ge	⁷² Ge	⁷³ Ge	⁷⁴ Ge	⁷⁶ Ge
Природный германий [8]	20.5	27.4	7.8	36.5	7.8
Обогащенный германий	1.7	2.4	1.0	93.9	1.0

последующей трансформацией в галлий, мышьяк и селен соответственно [5,6]:



Так образуются мелкий акцептор Ga, мелкий донор As и глубокий двойной донор Se. EC обозначает К-захват. Два других изотопа германия превращаются в более тяжелые стабильные изотопы германия. Поскольку изотопы равномерно распределены по материалу, а сечения захвата медленных нейтронов для изотопов Si и Ge (сечения захвата медленных нейтронов для изотопов ⁷⁰Ge, ⁷⁴Ge и ⁷⁶Ge равны соответственно 3.25, 0.36 и 0.16 [8]) сравнительно малы, следует ожидать равномерного распределения примеси, полученной в процессе НТЛ. Метод НТЛ позволяет вводить в германий примеси доноров и акцепторов одновременно, поэтому отношение между ними (или степень компенсации) определяется содержанием различных изотопов в материале. В природном германии процесс НТЛ приводит к получению материала *p*-типа со степенью компенсации примерно 40% [3].

Все перечисленные материалы (Si, SiC, Ge) относятся к четвертой группе Периодической таблицы и поэтому наряду с существенными различиями имеют качественно подобную структуру энергетических уровней. Введение в эти материалы примесей пятой группы Периодической таблицы Менделеева (типа азота, фосфора или мышьяка) приводит к образованию донорных энергетических уровней, расположенных вблизи дна зоны проводимости или так называемых мелких донорных уровней. Германий, кремний и карбид кремния являются непрямыми полупроводниками, поскольку имеется несколько минимумов зоны проводимости, смещенных относительно центра зоны Бриллюэна. Характер сдвига зависит от природы полупроводникового материала. Так, в германии имеется четыре эквивалентных минимума (долины), смещенных в направлениях $\langle 111 \rangle$, в кремнии — шесть минимумов, смещенных в направлениях $\langle 100 \rangle$; в карбиде кремния вид зоны проводимости зависит от поли типа. Вследствие многодолинного характера зоны проводимости уровни мелких доноров, которые можно рассматривать как отщепленные от зоны

проводимости, являются вырожденными со степенью вырождения, равной числу минимумов. Так, в германии уровни имеют четырехкратное вырождение, которое из-за взаимодействия донорного электрона с остовом расщепляется на синглет и триплет, в кремнии шестикратное вырождение расщепляется на синглет, дублет и триплет. В карбиде кремния степень вырождения и дальнейшее расщепление зависят от поли типа; например, в кубическом поли типе 3C-SiC ситуация аналогична имеющей место в кремнии, тогда как в гексагональных поли типах наблюдается более сложная картина, причем вид зоны проводимости существенно отличается для поли типов 4H- и 6H-SiC. Свойства электронов мелких доноров могут быть описаны с помощью теории эффективной массы, развитой в [13].

В настоящей работе рассмотрено НТЛ полупроводниковых материалов германия, кремния и карбида кремния в связи с возможностями 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 азота, фосфора и мышьяка [14–19]. Таким 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 [14], 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 за 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. Концентрация и тип дефектов зависят от условий облучения, таких как величина потока нейтронов, соотношение потоков быстрых и медленных нейтронов, температура облучения. Кроме того, распределение быстрых нейтронов по энергиям также существенно при образовании дефектов. Метод 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.

При достаточно низких температурах электрон локализован на мелком доноре, в этом случае мелкий донор может быть исследован методом ЭПР. Естественно, температура регистрации мелких доноров зависит от величины их энергии ионизации. Так, в кристалле германия

эта температура должна быть ниже 10 К, в кремнии — ниже 40 К, в карбиде кремния — ниже $\approx 40-100$ К (зависит от политипа и позиции донора в решетке). Из теории [13] следует, что только в синглетном состоянии имеется изотропная плотность волновой функции донорного электрона на ядре донора и, следовательно, должно наблюдаться изотропное сверхтонкое (СТ) взаимодействие неспаренного электрона с магнитным моментом ядра донорной примеси. ЭПР-измерения показали, что в случае мелких доноров в германии, кремнии и карбиде кремния наблюдались значительные изотропные СТ-взаимодействия и был сделан вывод, что синглетные уровни являются нижними для этих доноров [15–17]. Наблюдаемая СТ-структура позволила однозначно идентифицировать вид донорной примеси. Следует отметить, что в случае карбида кремния ситуация не столь простая, как для германия и кремния, вследствие наличия нескольких неэквивалентных позиций доноров в решетке кристалла (за исключением кубического 3C-SiC).

С помощью метода ЭПР может быть получена информация о степени равномерности распределения донорной примеси в материале, поскольку спектры ЭПР изолированных примесных атомов и агрегатных центров типа пар атомов, троек и т.д. существенно отличаются друг от друга. Поскольку процесс НТЛ обусловлен наличием только одного изотопа кремния ^{30}Si (Si, SiC) или германия ^{74}Ge (Ge), для повышения концентрации доноров естественно использовать выделенные изотопы. Наряду с этой естественной причиной использования выделенных изотопов имеется дополнительное весьма существенное основание проводить ЭПР-исследования в кристаллах, обогащенных изотопами ^{30}Si и ^{74}Ge . В таких кристаллах ширины линий ЭПР мелких доноров становятся существенно меньше, и в результате интенсивности сигналов ЭПР увеличиваются пропорционально отношению квадратов ширин линий в кристалле с природным содержанием изотопов и обогащенном. Увеличение интенсивности сигналов ЭПР позволяет проводить исследования весьма тонких слоев полупроводниковых материалов, например ионно-имплантированных слоев.

Причиной сужения линий ЭПР является уменьшение содержания изотопов с ядерными магнитными моментами ^{29}Si (Si, SiC) и ^{73}Ge (Ge), поскольку ширина линий ЭПР мелких доноров в таких кристаллах определяется главным образом суперсверхтонким (ССТ) взаимодействием неспаренного электрона с окружающими ядрами нечетных изотопов ^{29}Si (Si, SiC) и ^{73}Ge (Ge). Рассмотрим этот вопрос более детально. Пусть ширина линии ЭПР определяется неразрешенной ССТ-структурой, т.е. линия ЭПР неоднородно уширена, что, как правило, выполняется для мелких доноров в германии, кремнии и карбиде кремния. Поскольку волновая функция дефекта распространяется на несколько координационных сфер, большое число ядер изотопов ^{29}Si (Si, SiC) и ^{73}Ge (Ge) вовлечены в СТ-взаимодействия. В кристалле SiC следует рассматривать также ядра ^{13}C .

Вероятность P_m найти m выделенных атомов (в данном случае атомов выделенного изотопа) в некоторой координационной сфере вокруг дефекта, состоящей из n одинаковых мест, выражается формулой

$$P_m = C_n^m f^m (1-f)^{n-m}, \quad (4)$$

где f — относительная концентрация данного изотопа; $f(^{73}\text{Ge}) = 0.078$, $f(^{29}\text{Si}) = 0.047$, $f(^{13}\text{C}) = 0.011$ — содержание изотопов ^{73}Ge , ^{29}Si и ^{13}C в природных германии, кремнии и углероде соответственно.

Формула для ширины неразрешенной линии ЭПР ΔB в случае, когда эта ширина определяется ССТ-взаимодействиями, имеет вид

$$\Delta B = (8 \ln 2)^{1/2} \frac{1}{g\mu_B} \times \left[\sum_i^R f(^N\text{X}) n_i(\text{X}) \frac{a_i^2(^N\text{X}) I(I+1)}{3} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где под ^NX подразумевается ^{73}Ge , ^{29}Si или ^{13}C , n_i — число эквивалентных мест для атомов X в i -й координационной сфере, a_i — константа ССТ-взаимодействия для атомов ^NX , расположенных в эквивалентных местах в i -й координационной сфере, g — электронный g -фактор, μ_B — магнетон Бора, I — ядерный момент для изотопа ^NX ($I = 9/2, 1/2$ и $1/2$ для изотопов ^{73}Ge , ^{29}Si и ^{13}C соответственно).

Из формулы (5) следует, что концентрация изотопов с ядерными спинами оказывает существенное влияние на ширину линии при условии, что константа ССТ-взаимодействия с этими изотопами достаточно велика. Естественно, константы ССТ-взаимодействия могут быть только оценены из ширины линии ЭПР, точные значения этих величин были определены для ряда мелких доноров в кремнии [15,18] и для мелких доноров азота в карбиде кремния [19] с помощью метода двойного электронно-ядерного резонанса.

Практически каждый полупроводник может быть легирован в результате НТЛ. Реакция с образованием Ga может быть использована и для однородного легирования донорами широкозонного полупроводникового материала типа ZnO, который в последнее время стал весьма популярным в связи с возможным его применением в оптоэлектронике [20], $^{68}\text{Zn} + n \rightarrow ^{69}\text{Ge} \rightarrow (\beta^- \text{-decay}) ^{69}\text{Ga}$.

В кристалле ZnO галлий замещает цинк и является донорной примесью, спектр ЭПР которой легко регистрируется.

Все изотопы в полупроводниках GaAs (^{68}Ga , ^{71}Ga , ^{75}As) и AlAs (^{27}Al) в результате НТЛ могут превратиться в мелкие доноры, при этом возможно изготовление изотопных сверхрешеток, в которых в результате НТЛ будут получены слои с различными свойствами.

Следует отметить, что магнитные свойства ядер и как следствие атомов могут сильно (и даже бесконечно)

отличаться друг от друга для близких изотопов одного и того же элемента (нулевые и конечные угловые и магнитные моменты для четных и нечетных элементов или различные угловые моменты, как в случае водорода и дейтерия). С другой стороны, ядра и атомы элементов, стоящих в различных местах Периодической таблицы (и даже в разных концах этой таблицы), могут иметь близкие магнитные свойства (например, водород, фтор, таллий). Таким образом, в отличие от методов контроля (и разделения) изотопов по массе радиоспектроскопические методы в ряде случаев могут иметь значительное преимущество, поскольку спектры ЭПР, принадлежащие разным изотопам, существенно различаются, так как их вид определяется ССТ-взаимодействиями неспаренных электронов с ядерными магнитными моментами элементов.

1. Методика эксперимента

Эксперименты проводились на серийном спектрометре ЭПР Jeol на частоте 9.3 GHz (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.

Исследуемые кристаллы германия, кремния и карбида кремния вырезались или выкалывались в виде пластинок с известными ориентациями и могли вращаться в резонаторе спектрометра в определенных плоскостях. Описание кристаллов приведено далее.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Нейтронное трансмутационное легирование германия, обогащенного изотопом ^{74}Ge . Кристаллы германия выращивались по методу Чохральского. Кристаллы, обогащенные изотопом ^{74}Ge , выращивались из расплава, содержащего выделенный изотоп. Затем вырезались пластины толщиной 1 мм с плоскостью (111). Исследуемые образцы были вырезаны в виде столбиков с длинной стороной вдоль направления $\langle 110 \rangle$ таким образом, чтобы имелась возможность их вращения в резонаторе спектрометра ЭПР вокруг вертикальной оси $\langle 110 \rangle$. Ориентация образцов была определена с помощью рентгеноструктурного анализа с точностью до $\sim 0.5^\circ$. Изотопный состав исследуемых образцов представлен в таблице; там же для сравнения приводится изотопный состав природного германия.

Кристаллы германия были подвергнуты облучению медленными нейтронами при температуре облучения, близкой к комнатной (поток нейтронов $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, соотношение тепловых и быстрых нейтронов в общем потоке равнялось трем), для трансформации изотопа ^{74}Ge в доноры мышьяка ^{75}As . Концентрация неконтролируемой электрически активной примеси перед

НТЛ составляла $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ и была намного меньше, чем концентрация доноров и акцепторов после НТЛ. В природном германии только 9.8% захваченных медленных нейтронов приводят к образованию As^{75} , тогда как в обогащенном германии эта величина составляет примерно 75%. Затем образцы были отожжены в кварцевых ампулах в течение 24 h при температуре 460°C для удаления радиационных дефектов, которые создаются быстрыми нейтронами. Концентрация доноров мышьяка, оцененная по электрическим измерениям (эффект Холла), составляла примерно $N_D \cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (из-за малого содержания изотопа ^{70}Ge концентрация компенсирующих мелких акцепторов галлия была незначительной). Кристаллы из этой же серии использовались ранее для проведения предварительных ЭПР-исследований [21] и были изготовлены одним из авторов настоящей работы (А. Н. И).

Исследования ЭПР мелких доноров в германии имеют ряд особенностей. Наряду с использованием низких температур, о чем упоминалось выше, важно также минимизировать напряжения в кристалле, приводящие к существенному уширению линий ЭПР и, как следствие этого, к уменьшению сигнала ЭПР и потере его информативности.

Можно выделить две основные причины, вызывающие уширение линий ЭПР мелких доноров в Ge. Первая связана с разбросом электронных g -факторов из-за напряжений в кристалле. Качественно ее вклад можно объяснить следующим образом. Если бы электрон находился только в одной из четырех долин германия, g -фактор электрона был бы сильно анизотропным из-за анизотропии эффективной массы электрона. В случае равного заселения электронами всех четырех долин g -фактор будет изотропным и равным $g = g_{\parallel}/3 + 2g_{\perp}/3 = 1.71$, где $g_{\parallel} = 0.98$ и $g_{\perp} = 2.07$ — теоретически вычисленные g -факторы для направлений магнитного поля вдоль оси долины $\langle 111 \rangle$ и перпендикулярно этой оси соответственно [16]. Напряжения в кристалле вызывают некоторое различие в населенностях разных долин, что в свою очередь вызывает разброс g -факторов и как следствие уширения линии ЭПР доноров. В работе [16] показано, что этот эффект уширения линии ЭПР зависит от ориентации кристалла в магнитном поле, причем эффект уширения исчезает в первом порядке при ориентации магнитного поля вдоль оси $\langle 100 \rangle$, при которой оси всех четырех долин составляют один и тот же угол с магнитным полем. Качественно это объясняется тем, что относительные населенности всех долин неважны, поскольку все долины одинаково ориентированы в магнитном поле, т.е. характеризуются одинаковыми g -факторами. Вторая причина, вызывающая уширение линий ЭПР, как уже отмечалось выше, обусловлена СТ-взаимодействиями неспаренного электрона с ядрами германия ^{73}Ge . В соответствии с теорией эффективной массы волновая функция доноров в германии сильно делокализована из-за малой энергии связи 9.2 meV

(большой борковский радиус $\sim 32 \text{ \AA}$). Вследствие этого в пределах орбиты донорного электрона будет находиться большое число атомов германия, обладающих ядерным магнитным моментом. При этом неспаренный электрон будет „чувствовать“ магнитное поле, создаваемое всеми этими ядрами со знаком плюс или минус в зависимости от ориентации ядерного магнитного момента ^{73}Ge (число ориентаций $2I + 1$ равно десяти для каждого ядра). В результате линия ЭПР уширится в соответствии с формулой (5). Из этого выражения следует, что, уменьшая концентрацию изотопа германия ^{73}Ge , можно существенно сузить линию ЭПР. Так, для концентрации ^{73}Ge , приведенной в таблице для обогащения германия, в соответствии с выражением (5) ширина линии ЭПР должна сузиться в $(7.8/1)^{1/2} = 2.8$ раза, при этом интенсивность линий ЭПР увеличится почти на порядок.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР доноров мышьяка в кристалле германия, обогащенном изотопом ^{74}Ge , зарегистрированные в X-диапазоне при температуре 4 К в четырех ориентациях: $B \parallel \langle 100 \rangle$, $\theta = 10^\circ$, $\theta = 20^\circ$ и $B \parallel \langle 111 \rangle$, где θ — угол между направлением магнитного поля и осью $\langle 100 \rangle$ кристалла при вращении кристалла в плоскости $\{110\}$. Наблюдается резкое уширение линий ЭПР при отклонении от ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$, при которой линии ЭПР характеризуются наименьшей шириной. Ширина линии ЭПР ΔB для доноров мышьяка в кристалле германия, обогащенном изотопом ^{74}Ge , составляет $\Delta B = 0.45 \text{ мТ}$, что существенно меньше, чем в кристалле германия с природным содержанием изотопов ($\Delta B = 1.2 \text{ мТ}$). Отношение ширин линий ЭПР доноров мышьяка в природном и обогащенном германии соответствует выражению (4), что однозначно подтверждает

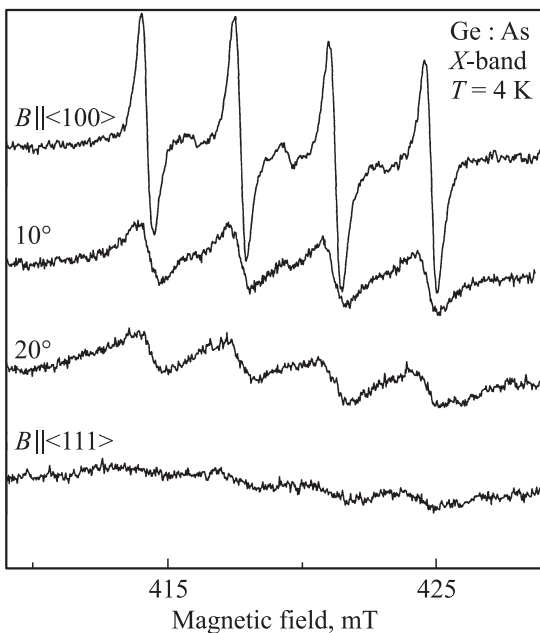


Рис. 1. Спектры ЭПР доноров мышьяка в кристалле германия, обогащенном изотопом ^{74}Ge , зарегистрированные при температуре 4 К в четырех ориентациях.

вывод о природе неоднородного уширения линий ЭПР вследствие ССТ-взаимодействий с ядрами ^{73}Ge . Таким образом, можно утверждать, что в данном эксперименте влияние разброса g -факторов на ширину линии в ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$ практически полностью подавлено.

Четыре наиболее интенсивные линии в спектре ЭПР могут быть описаны стандартным спиновым гамильтонианом

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \vec{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \vec{A} \mathbf{I} + \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \vec{a}_i \mathbf{I}_i, \quad (6)$$

где первое слагаемое отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле \mathbf{B} для центра со спином $S = 1/2$ и электронным g -фактором в виде тензора \vec{g} , второе слагаемое описывает СТ-взаимодействие (в виде тензора \vec{A}) между неспаренным электроном мелкого донора и ядром ^{75}As , имеющим ядерный момент $I = 3/2$, а третье слагаемое — ССТ-взаимодействие (в виде тензора \vec{a}_i) между неспаренным электроном мелкого донора и ядром i -го атома германия ^{73}Ge . Константа СТ-взаимодействия и g -фактор являются изотропными в пределах экспериментальной ошибки: $A = (26 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (среднее расщепление между линиями 3.53 мТ) и $g = 1.57$. ССТ-структура не разрешена и определяет ширину линий ЭПР. Таким образом, спектр ЭПР в виде четырех линий ЭПР шириной 0.45 мТ примерно равной интенсивности принадлежит изолированным донорам мышьяка. Экспериментальный g -фактор близок к приведенной выше теоретической величине.

Наряду с четырьмя линиями, принадлежащими изолированным донорам мышьяка, в спектре ЭПР на рис. 1 наблюдается ряд дополнительных линий меньшей интенсивности, которые расположены в промежутках между основными четырьмя линиями и особенно отчетливо видны в ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$, поскольку в этой ориентации ширина линий ЭПР минимальная. Эти сигналы ЭПР принадлежат парам и тройкам доноров мышьяка, между которыми имеется сравнительно сильное изотропное обменное взаимодействие, вызванное перекрытием волновых функций соседних донорных атомов. Ранее такой эффект наблюдался для мелких доноров фосфора [22–25] и мышьяка [23,26] в кремнии, для доноров мышьяка в германии [21], а также для мелких доноров азота в карбиде кремния [27–29]. Теоретическое объяснение наблюдения обменно-связанных пар в спектрах ЭПР было представлено в работе [24].

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

$$\hat{H} = JS_1 S_2 + \mu_B \mathbf{B} \vec{g} (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2), \quad (7)$$

где J — константа изотропного обмена, \vec{g} — g -тензор димера, который в пределах экспериментальной ошибки

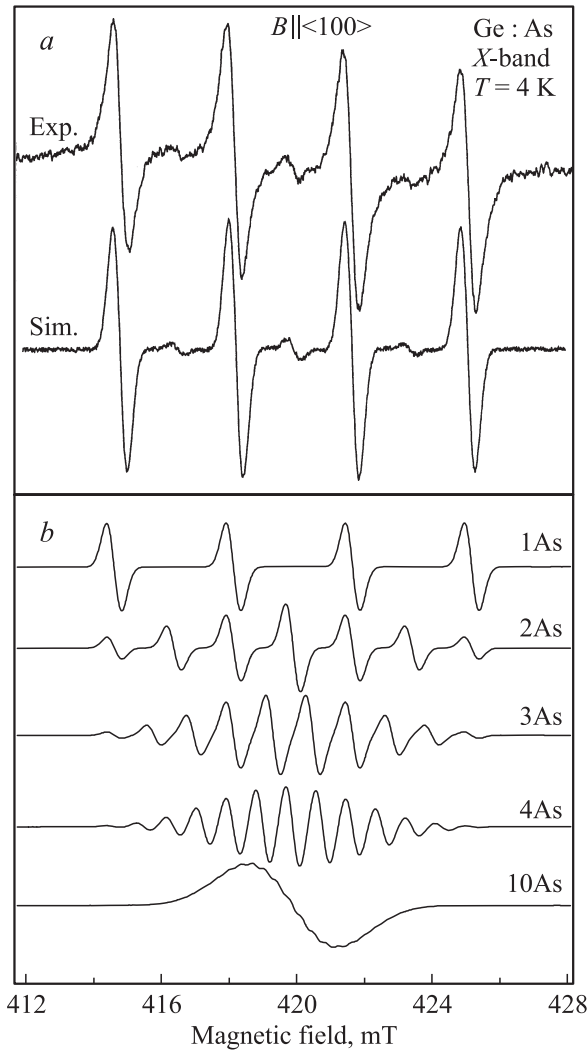


Рис. 2. *a)* Спектр ЭПР доноров мышьяка в кристалле германия, обогащенном изотопом ^{74}Ge (см. таблицу), зарегистрированный при температуре 4 К в ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$. В нижней части приведен симулированный спектр. *b)* Симулированные спектры для одного донора As, а также для обменно-связанных кластеров из двух, трех, четырех и десяти доноров As.

равен величине g -тензора для изолированного донора. В случае если величина изотропного обмена $J \gg g\mu_B B$ (что 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

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \vec{g} \mathbf{S} + \mathbf{S} \frac{\vec{A}}{2} (\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2) + \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \frac{\vec{a}_i}{2} \mathbf{I}_i, \quad (8)$$

при этом уменьшаются в 2 раза константы СТ- и ССТ-взаимодействий.

Аналогичное рассмотрение может быть проведено и для кластеров из трех атомов мышьяка с суммарным электронным спином $S = 3/2$, в этом случае константы

СТ- и ССТ-взаимодействий для изолированных атомов следует делить на три.

На рис. 2, *a* показан спектр ЭПР доноров мышьяка в кристалле германия, обогащенном изотопом ^{74}Ge , зарегистрированный в X-диапазоне на частоте, примерно равной 9.3 GHz, при температуре 4 К. Ориентация кристалла соответствует $B \parallel \langle 100 \rangle$. В нижней части приведен симулированный спектр, полученный с использованием программы Win-EPR: SimFonia. Для симуляции предполагалось, что g -факторы и ширины линий ЭПР изолированных доноров As, парных центров и троек одинаковы, а константы СТ-взаимодействия для пар и троек соответственно равны половине и одной трети константы СТ-взаимодействия для изолированных доноров. Соотношение суммарных амплитуд всех линий ЭПР изолированных доноров мышьяка, пар и троек составило 1 : 0.12 : 0.04. Если предположить, что ширины линий ЭПР изолированных доноров и пар одинаковы, такое же соотношение должно выполняться для интегрального количества соответствующих центров. В симулированный спектр искусственно добавлена шумовая дорожка, чтобы усилить сходство с экспериментальным спектром. На рис. 2, *b* приведены симулированные спектры, полученные для одиночных доноров (1 As), а также для двух (2 As), трех (3 As), четырех (4 As) и десяти донорных атомов (10 As). Первые три спектра с соответствующим соотношением интенсивностей были использованы при получении сигнала, представленного на рис. 2, *a*.

В работе [21] наряду с линиями для пар и троек атомов мышьяка, процентное содержание которых примерно соответствует нашим данным, представлена сравнительно интенсивная неразрешенная линия ЭПР с максимумом и минимумом производной примерно на внутренних компонентах линий изолированных доноров мышьяка и интегральной интенсивностью, равной интегральной интенсивности линий ЭПР изолированных доноров мышьяка. Сделан вывод, что эта неразрешенная линия принадлежит донорам со слабым обменным взаимодействием порядка константы СТ-взаимодействия для изолированных атомов мышьяка, т.е. $J \sim A$. В наших экспериментах такая линия явно не наблюдалась; кроме того, наши расчеты с использованием программы R-spectr [30] показали, что для случая $J \sim A$ спектр ЭПР имеет совершенно другой вид (были смоделированы спектры ЭПР с изменением J от 0 до $\sim 100A$) и не может быть представлен в виде неразрешенной линии, приведенной в [21]. Более того, подобная линия может принадлежать кластерам атомов мышьяка $n\text{-As}$ с $n > 3$ (рис. 2, *b*), в которых имеется сильное обменное взаимодействие, что приводит к выводу, противоположному тому, который был сделан в работе [21] о распределении доноров в германии. Спектры ЭПР в виде семи линий с соотношением 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 для парных центров или десяти линий с соотношением 1 : 3 : 6 : 9 : 12 : 12 : 9 : 6 : 3 : 1 для троек (рис. 2, *b*),

которые и были использованы при симуляции, представленной на рис. 2, а, появляются только для обменных взаимодействий $J > \sim 50A$. Весьма важно, что при дальнейшем увеличении обменного взаимодействия эти спектры практически не изменяются, что и позволяет их наблюдать. В то же время для обратного соотношения, т.е. $J < \sim 50A$, вид спектра существенно меняется при изменении параметра J вплоть до значений $J < \sim 0.1A$, что меньше ширины отдельных линий ЭПР. При дальнейшем уменьшении J спектр состоит из четырех линий изолированного донора мышьяка и практически не изменяется. Таким образом, сигналы ЭПР могут наблюдаться лишь в случае сильных ($J > \sim 50A$) и слабых обменных взаимодействий ($J < \sim 0.1A$). При промежуточных значениях J вид спектра ЭПР зависит от величины J , усреднение по всем возможным значениям J дает широкую линию сложной формы, которая из-за низкой интенсивности не наблюдается, тем более что имеются другие причины для появления широкого фонового сигнала, обусловленного напряжением в кристалле. Таким образом, единственными надежными данными, которые следует использовать при оценке характера распределения донорной примеси в германии, являются приведенные выше соотношения интенсивностей сигналов ЭПР одиночных донорных центров, пар и троек, а также общая концентрация доноров, полученная, например, путем электрических измерений.

Энергия обменного взаимодействия, приводящая к расщеплению синглетного и триплетного уровней энергии (J), экспоненциально убывает с увеличением расстояния между отдельными атомами примеси. Для оценки этого взаимодействия может быть использована формула, выведенная для обменного взаимодействия двух атомов в молекуле водорода. 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 [31] было получено выражение для пары одинаковых доноров в полупроводниковом материале

$$J = \left(\frac{m^*}{\varepsilon^2} \right) A_H \exp \left[-B_H \left(\frac{m}{\varepsilon} \right)^3 V \right], \quad (9)$$

где в случае германия $m^* = 0.23m_e$ — усредненная эффективная масса доноров в германии; $\varepsilon = 16$ — диэлектрическая проницаемость германия; $A_H = 9.66$ eV и $B_H = 7.84 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ — коэффициенты, полученные для молекулы водорода; $V = 4/3\pi r^3$, r — расстояние между взаимодействующими донорами. Для германия имеем $J = 0.0087 \exp(-2.33 \cdot 10^{17}V)$. Расстояния между донорами, приводящие к обменным расщеплениям $J = 50A = 1.62 \cdot 10^{-5}$ eV и $J = 0.1A = 0.324 \cdot 10^{-7}$ eV, равны 185 и 235 Å соответственно.

Теперь оценим количества доноров, которые удовлетворяют соотношениям $r < 185$ Å и $r > 235$ Å при концентрации нескомпенсированных доноров

$N_D \cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, оцененной путем проведения электрических измерений.

При случайном распределении примеси, следуя [31], используем распределение Пуассона

$$P(N) = (N!)^{-1} G^N \exp(-G), \quad (10)$$

N — число событий. Ожидаемая величина G в данном случае есть число доноров в объеме $V(N_D V)$. Поместим один донор в центр и рассмотрим в соответствии с выражением (10) вероятность того, что доноров на расстоянии ближе чем r нет,

$$P(0, 0-r) = \exp \left[-\frac{4\pi N_D r^3}{3} \right]. \quad (11)$$

Вероятность найти один донор в оболочке толщиной dr на расстоянии r (т.е. в интервале $r + dr$)

$$P(1, r-(r+dr)) = 4\pi r^2 N_D dr. \quad (12)$$

Произведение вероятностей (11) и (12) дает выражение для вероятности того, что доноров на расстоянии ближе чем r нет и только один донор существует в сферической оболочке на расстоянии r в элементе объема $r + dr$. Другими словами, определяем вероятность того, что два донора находятся на расстоянии r друг от друга,

$$dP = \exp \left[-\frac{4\pi r^3 N_D}{3} \right] 4\pi r^2 N_D dr. \quad (13)$$

В результате число доноров, расстояние между которыми меньше определенной величины (случай больших обменных взаимодействий для пар доноров, $J > \sim 50A$), может быть оценено с помощью интеграла

$$\begin{aligned} N(R_0) &= N_D \int_0^{R_0} \exp \left[-\frac{4\pi r^3 N_D}{3} \right] 4\pi r^2 N_D dr \\ &= N_D \left(1 - \exp \left[-\frac{4\pi R_0^3 N_D}{3} \right] \right). \end{aligned} \quad (14)$$

Аналогично находится число доноров, расстояние между которыми больше определенной величины (случай малых обменных взаимодействий для практически изолированных доноров, $J < \sim 0.1A$), при этом интегрирование производится от R_0 до ∞ .

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 один донор в оболочке толщиной dr на расстоянии r

$$dP(3) = \frac{4}{3} \pi N_D r^3 4\pi r^2 N_D dr \exp \left[-\frac{4\pi N_D r^3}{3} \right]. \quad (15)$$

В работе [31] 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 $N_D V$, что соответствует условиям нашего эксперимента, где $N_D \cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Итак, для указанной концентрации донорной примеси с использованием полученных выражений находим соотношение чисел изолированных доноров, пар и троек в виде $1 : 0.3 : 0.08$, что следует сравнить с приведенными выше экспериментальными данными ($1 : 0.12 : 0.04$). Качественно эти соотношения близки и (учитывая грубость приближения) свидетельствуют о достаточно однородном распределении доноров As в кристалле Ge. Теоретическое соотношение можно значительно приблизить к экспериментальному, если полагать, что концентрация нескомпенсированных доноров составляет примерно $0.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Такая оценка вполне разумна, так как известно [16], что начиная с концентраций порядка 10^{16} cm^{-3} наблюдается двигательное сужение линий ЭПР доноров мышьяка (для доноров фосфора эта величина еще меньше) и исчезновение СТ-структуры. Поскольку влияние двигательных эффектов на спектры ЭПР в наших экспериментах не зафиксировано, полагаем, что реальная концентрация N_D меньше оцененной электрическими методами и составляет примерно $0.5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Следует отметить, что объяснение наблюдаемых спектров ЭПР на основе картины обменно-связанных пар и троек не является единственным. Такие же спектры ЭПР могут наблюдаться в случае наличия ионизированных доноров мышьяка вблизи неионизированного, например пары или тройки близких ядер мышьяка, имеющих один обобществленный неспаренный донорный электрон со спином $S = 1/2$. Подобные центры весьма вероятны в случае частично компенсированных материалов, когда часть доноров компенсирована, например, путем введения радиационных дефектов или акцепторной примеси.

Отметим также, что в отличие от кремния в германии дефекты слабо изучены методом ЭПР. Это не означает, что их образуется меньше в результате облучения, просто регистрация спектров ЭПР в германии сложнее из-за больших ширин линий и необходимости использования низких температур. Таким образом, нельзя утверждать, что в германии не могут образовываться сложные центры типа вакансии—донор мышьяка или фосфора, которые детально исследованы в кремнии.

2.2. Нейтронное трансмутационное легирование кремния. Изотоп ^{30}Si (3.1%) превращается в фосфор в процессе НТЛ в соответствии с реакцией (2). На рис. 3 представлены спектры ЭПР, наблюдаемые в X-диапазоне в кристалле кремния, подвергнутом нейтронному облучению (поток нейтронов 10^{18} cm^{-2}), до отжига (спектры 1 и 2) и после отжига в течение 30 min при температуре 800°C (спектр 3). Спектры 1 и 2 зарегистрированы при температуре 35 K в двух различных ориентациях с магнитным полем, параллельным осям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ соответственно. Спектр 3 зарегистрирован при температуре 15 K при ориентации

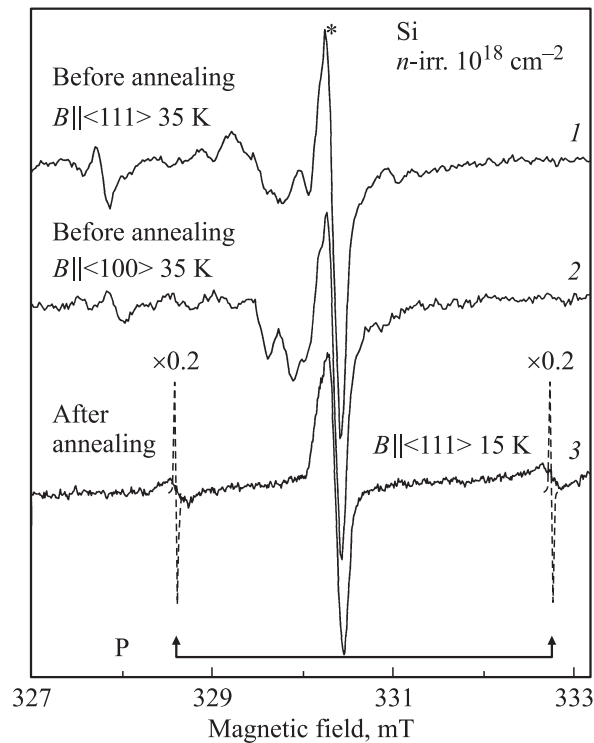


Рис. 3. Сигналы ЭПР, зарегистрированные в кремнии, подвергнутом нейтронному облучению (поток нейтронов $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-2}$). Спектры 1 и 2 зарегистрированы при температуре 35 K без отжига в двух разных ориентациях, спектр 3 — при 15 K после отжига в течение 30 min при температуре 800°C . Звездочкой обозначен сигнал, принадлежащий поверхностным дефектам в кремнии. Штриховыми линиями показан симулированный спектр ЭПР доноров фосфора для кристалла кремния, обогащенного изотопом ^{30}Si (концентрация $^{29}\text{Si} \sim 0.1\%$).

магнитного поля вдоль оси $\langle 111 \rangle$. До нейтронного легирования кристалл имел p -тип из-за наличия малой примеси бора ($\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), концентрация кислорода $< 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Спектр ЭПР изолированных доноров фосфора в виде двух изотропных линий, обусловленных СТ-взаимодействием неспаренного электрона донора с ядром фосфора ($I = 1/2$), наблюдается только после отжига. Таким образом, в процессе НТЛ материал конвертировался в n -тип. В неотожженных кристаллах видны анизотропные сигналы ЭПР радиационных дефектов, а доноры фосфора ионизированы, поэтому спектры ЭПР фосфора не видны до отжига. Спектры радиационных дефектов в настоящей работе специально не анализировались, однако они могут быть интерпретированы на основе результатов многочисленных публикаций [14]. Интенсивная изотропная линия в центре, обозначенная звездочкой, принадлежит поверхностным дефектам и здесь не рассматривается, поскольку она не перекрывается с сигналами ЭПР, представляющими интерес в настоящей работе. На рис. 3 штриховыми линиями показан сигнал ЭПР доноров фосфора в кристалле крем-

ния с пониженным содержанием изотопа ^{29}Si (0.1%), обладающего ядерным магнитным моментом. При содержании ^{29}Si 0.1% ширина линии ЭПР в соответствии с выражением (4) уменьшается примерно в 7 раз, и в связи с этим интенсивность сигнала ЭПР доноров фосфора возрастает в ~ 50 раз (пропорционально отношению квадратов ширин линий) по сравнению с подобным сигналом для той же концентрации доноров фосфора в природном кремнии. Поскольку для нейтронного легирования кремния весьма перспективно использовать материал, обогащенный изотопом ^{30}Si (следовательно, с пониженной концентрацией изотопа ^{29}Si), интенсивность сигналов ЭПР доноров фосфора возрастает в обогащенных изотопом материалах. Такое увеличение интенсивности весьма полезно при исследовании тонких пленок кремния, обогащенных изотопом ^{30}Si , в которые методом НТЛ введены доноры фосфора.

2.3. Нейтронное трансмутационное легирование карбида кремния. В отличие от кристаллов германия и кремния, в которых мелкие доноры мышьяка и фосфора хорошо изучены методом ЭПР, в карбиде кремния ситуация более сложная. В кристаллах $6H\text{-SiC}$, подвергнутых облучению медленными нейтронами (поток нейтронов 10^{20} cm^{-2}) и отожженных при температурах порядка 2000°C , были обнаружены два различных типа спектров ЭПР, принадлежащих фосфору, которые наблюдались только при достаточно высоких (77 K) [9] или низких ($4\text{--}10\text{ K}$) [10] температурах. Были сделаны взаимоисключающие выводы, что каждый из этих типов принадлежит фосфору с мелкими энергетическими уровнями (мелкому фосфору). Позднее было высказано предположение [32], что эти спектры принадлежат одному и тому же центру (мелкому фосфору), но имеют разные спектры ЭПР при низкой и высокой температурах, поскольку занимают разные энергетические уровни, обусловленные многодолинным характером зоны проводимости. При этом ситуация с уровнями инвертирована по сравнению с донорами азота, т.е. для доноров фосфора синглетный уровень, соответствующий спектру ЭПР, наблюдаемому в работе [9], является возбужденным. Таким образом, до последнего времени не было единого мнения о спектрах ЭПР, принадлежащих мелким донорам фосфора. В недавней работе [33] показано, что имеется два типа центров фосфора, принадлежащих мелким и глубоким донорам фосфора (sP — shallow P, dP — deep P соответственно). В этой работе оба типа центров удалось наблюдать при одной и той же температуре (4.2 K), таким образом было доказано, что спектры ЭПР принадлежат разным центрам. Кроме того, для одного из типов центров было обнаружено достаточно сильное ССТ-взаимодействие с лигандными атомами кремния, характерное для центров с глубокими энергетическими уровнями. В дополнение к этому было показано, что для каждого типа центров наблюдается по три спектра ЭПР, обусловленных наличием трех неэквивалентных кристаллических позиций в поли tipe $6H\text{-SiC}$: гексаго-

нальной ($sP(h)$, $dP(h)$) и двух квазикубических ($sP(k1)$, $sP(k2)$, $dP(k1)$ и $dP(k2)$). В работе [33] предложены модели для мелкого и глубокого фосфора. Согласно этим моделям мелкий фосфор представляет собой атом фосфора, занимающий позицию кремния и находящийся в регулярном кристаллическом окружении, тогда как глубокий фосфор представляет собой атом фосфора, занимающий позицию кремния и имеющий углеродную вакансию в ближайшем окружении. В настоящей работе мы полагаем, что не может быть исключена вероятность того, что мелкий и глубокий фосфор принадлежат атомам фосфора, занимающим углеродную и кремниевую позиции в кристалле соответственно. При этом атом фосфора в позиции кремния может быть нецентральным подобно атому азота в кремнии, что приводит к образованию более глубокого уровня. В этом случае может быть объяснено наличие ССТ-взаимодействия с ближайшими атомами кремния, которое наблюдалось в [33].

На рис. 4 представлен спектр ЭПР кристалла $6H\text{-SiC}$, подвергнутого облучению нейтронами с дозой $\sim 10^{20}\text{ cm}^{-2}$. До облучения кристалл имел n -тип с концентрацией доноров азота $\sim 5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$. Спектр 1 был зарегистрирован при температуре 300 K в ориентации $B \parallel c$ до отжига. Видна очень интенсивная неразрешенная изотропная линия, принадлежащая большой концентрации дефектов типа вакансий кремния. В настоящей работе исследование этих дефектов не представлено, тем не менее природа их достаточно хорошо изучена, причем при последовательном отжиге в области температур ниже 1800°C наблюдаются спектры ЭПР многочисленных дефектов, включая и многовакансионные комплексы. Спектры ЭПР 2 и 3 наблюдались в этих кристаллах после отжига при температуре 1900°C в течение 30 min . Спектры 2 были зарегистрированы при температуре 9 K в трех разных ориентациях магнитного поля относительно оси c : 50 , 65 и 90° ($B \perp c$). Спектр 3 наблюдался в отожженном кристалле при температуре 95 K в ориентации $B \perp c$. Стрелками указан триплет, принадлежащий мелким донорам азота в двух квазикубических позициях, двойными стрелками показаны линии мелких доноров фосфора $sP(k1)$.

Низкотемпературные спектры 2, представленные на рис. 4, описываются спиновым гамильтонианом (6) и принадлежат трем различным позициям центров глубокого фосфора со следующими параметрами [33]: для $dP(h)$ $g_{\parallel} = 2.0044$, $g_{\perp} = 2.0027$, $A_{\parallel}(P) = 1.0\text{ G}$, $A_{\perp}(P) < 1.0\text{ G}$, $a(\text{Si}) = 11.2\text{ G}$; для $dP(k1)$ $g_{\parallel} = 2.0037$, $g_{\perp} = 2.0025$, $A_{\parallel}(P) = 6.2\text{ G}$, $A_{\perp}(P) = 3.8\text{ G}$, $a(\text{Si}) = 8.8\text{ G}$; для $dP(k2)$ $g_{\parallel} = 2.0037$, $g_{\perp} = 2.0024$, $A_{\parallel}(P) = 4.8\text{ G}$, $A_{\perp}(P) = 1.9\text{ G}$, $a(\text{Si}) = 7.6\text{ G}$. Следует отметить, что относительные интенсивности спектров ЭПР различных центров dP существенно изменяются с ориентацией, поэтому на рис. 4 (спектры 2) в трех представленных ориентациях относительные вклады этих центров в спектрах ЭПР различаются. Кроме

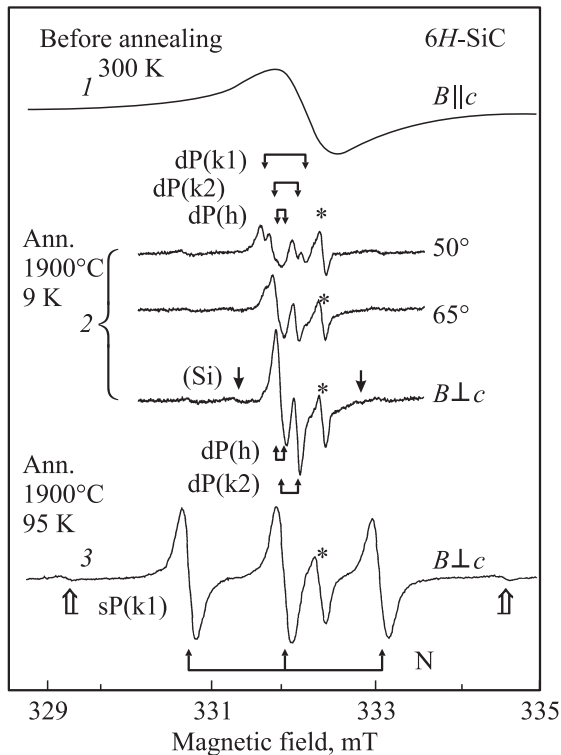


Рис. 4. Спектры ЭПР кристалла $6H\text{-SiC}$ ($N_D = \sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), подвергнутого нейтронному облучению ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) при температуре 90°C . 1 — при 300 K в ориентации $B \parallel c$ до отжига; 2 — при температуре 9 K в трех различных ориентациях после отжига кристалла; 3 — при температуре 95 K в ориентации $B \perp c$ после отжига кристалла. Стрелками указан триплет, принадлежащий мелким донорам азота в двух квазикубических позициях, двойными стрелками показаны линии мелких доноров фосфора $sP(k1)$. Спектр 1 зарегистрирован при эффективном усилении (с учетом уменьшения амплитуды модуляции), примерно в 10^5 раз меньше по сравнению со спектрами 2 и 3. Звездочкой отмечен реперный сигнал, принадлежащий кварцу.

того, стрелками показана ССТ-структура, возникающая из-за взаимодействия с Si (предположительно с двумя атомами). Звездочкой показан реперный сигнал, принадлежащий кварцу.

Сигнал мелких доноров фосфора не виден при низких температурах из-за насыщения (в работе [33] его удалось наблюдать при 4.2 K в специальных условиях быстрого прохождения). При температуре 95 K (спектр 3 на рис. 4) наблюдались спектры ЭПР только центров $sP(k1)$, остальные центры sP были ионизованы. Спектры ЭПР мелких доноров фосфора для различных позиций имеют следующие параметры [33]: для $sP(h)$ $g_{\parallel} = 2.0041$, $g_{\perp} = 2.0022$, $A_{\parallel}(P) = 9.0 \text{ G}$, $A_{\perp}(P) = 7.2 \text{ G}$; для $sP(k1)$ $g_{\parallel} = 2.00375$, $g_{\perp} = 2.00276$, $A_{\parallel}(P) = 55.0 \text{ G}$, $A_{\perp}(P) = 54.2 \text{ G}$; для $dP(k2)$ $g_{\parallel} = 2.0038$, $g_{\perp} = 2.0025$, $A_{\parallel}(P) = 51.0 \text{ G}$, $A_{\perp}(P) = 51.0 \text{ G}$.

В спектрах ЭПР доноров фосфора из-за сравнительно малых концентраций эффекты взаимодействия меж-

ду донорами не проявляются. Кроме того, боровский радиус мелких доноров в карбиде кремния мал по сравнению с характерными для кремния и германия. Однако при достаточно высоких концентрациях доноров азота наблюдаются спектры ЭПР пар и троек в этих кристаллах [27–29]. Считается, что обменное взаимодействие доноров приводит к антиферромагнитному упорядочению, т.е. для пар нижним состоянием является непарамагнитное синглетное состояние. В качестве доказательства приводятся температурные зависимости сигналов ЭПР; кроме того, антиферромагнитное упорядочение следует из теоретического рассмотрения, в основу которого положена модель молекулы водорода. В настоящей работе на многих образцах $6H\text{-SiC}$ (включая коммерческие подложки n -типа компании CREE и образцы, подвергнутые сильному нейтронному облучению и последующему отжигу при температурах вплоть до 2400°C) мы наблюдали уменьшение интенсивности сигналов ЭПР парных центров азота и их исчезновение при повышении температуры измерений, что противоречит утверждению об антиферромагнитном упорядочении спинов взаимодействующих доноров (следует, однако, отметить, что при малых обменных расщеплениях (меньше 1 cm^{-1}) необходимо использование температур ниже 4.2 K для того, чтобы обнаружить эффекты переселения синглетного и триплетного уровней). При этом интенсивность сигналов ЭПР пар азота была сравнимой и даже превышала интенсивность сигналов изолированных доноров азота. На рис. 5 представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в X -диапазоне в кристалле $6H\text{-SiC}$ при ориентации $B \perp c$. Спектры 1a и 1b получены в кристалле n -типа (компания CREE) при температурах 80 и 10 K соответственно; спектр 2 зарегистрирован при 10 K в кристалле $6H\text{-SiC}$ n -типа ($N_D \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), подвергнутом нейтронному облучению (поток нейтронов $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) и отожженном при температуре 2400°C . Внизу показаны симулированные спектры для одного донора N, а также для обменно-связанных кластеров из двух и трех доноров N. При симуляции использовалась константа СТ-взаимодействия, усредненная по двум квазикубическим позициям. Сигналы пар и троек доноров N при повышении температуры уменьшаются и исчезают (при $\sim 50 \text{ K}$), а сигналы изолированных центров хорошо видны. Спектр пар азота состоит из пяти линий с соотношением интенсивностей $1 : 2 : 3 : 2 : 1$. Следует отметить, что, поскольку для изолированных доноров азота наблюдаются три линии ($I = 1$), центральная (наиболее интенсивная) линия пар накладывается на линию изолированных доноров, поэтому только боковые линии позволяют судить об интенсивности сигналов ЭПР пар (в отличие от пар доноров As в Ge, где центральная линия пар расположена между линиями изолированных доноров). Симуляция спектров ЭПР при разных значениях обменного взаимодействия показывает, что достаточно выполнения соотношения $J > \sim 20A$, чтобы вид боковых линий пар не изменялся с увеличением J (в отличие от более

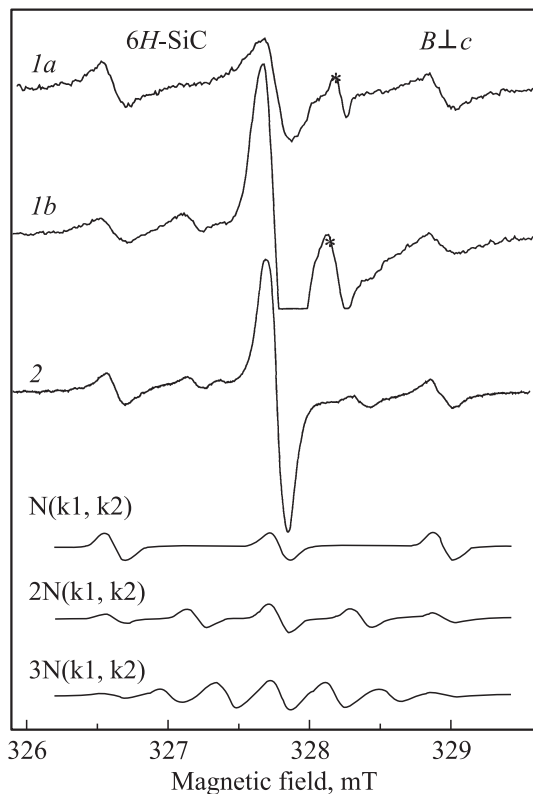


Рис. 5. Спектры ЭПР, зарегистрированные в кристалле 6H-SiC *n*-типа компании CREE в ориентации $B \perp c$ при температурах 80 (*1a*) и 10 К (*1b*) и в кристалле 6H-SiC *n*-типа ($N_D \sim 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), подвергнутом нейтронному облучению (поток нейтронов $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-2}$) и отожженном при температуре 2400°C, в ориентации $B \perp c$ при 10 К (*2*). Внизу показаны симулированные спектры для одного донора N, а также для обменно-связанных кластеров из двух и трех доноров N. В спектрах *1a* и *1b* присутствует реперный сигнал кварца, обозначенный звездочкой.

жесткого условия для центральной компоненты пар $J > \sim 50A$). В случае слабых обменных взаимодействий сохраняется условие $J < \sim 0.1A$ для наблюдения спектров ЭПР изолированных доноров азота. Важно отметить, что центральные линии изолированных доноров N и кластеров совпадают, поэтому центральная линия является наиболее интенсивной. В спектрах *1a* и *1b* присутствует реперный сигнал кварца, обозначенный звездочкой.

Относительные интенсивности сигналов ЭПР пар азота и изолированных доноров азота, приведенные на рис. 5, существенно отличаются от интенсивностей подобных спектров, представленных в работах [27,29]. Более того, интенсивности трех линий изолированных доноров близки, что свидетельствует, согласно данным [27], о сравнительно низкой концентрации изолированных доноров азота. Это не позволяет объяснить наличие сильных сигналов пар с помощью статистических распределений, приведенных выше. Таким образом, следует предположить, что распределение примеси азота в

кристалле SiC сильно неоднородное и существует некий механизм (возможно, в процессе отжига), вследствие которого образуются кластеры азота. Более того, в этом случае антиферромагнитное упорядочение может не выполняться, и нижним является парамагнитное состояние. Такой инвертированный порядок уровней может быть связан с близким расположением соседних атомов азота, тогда спиновое состояние комплекса будет подчиняться правилу Хунда, а не закономерностям, выведенным исходя из спинового состояния, характерного для молекулярного водорода. Другим возможным объяснением является наличие двух (трех) атомов азота, имеющих только один неспаренный электрон (как бы ионизированная молекула азота). В этом случае, естественно, состояние является парамагнитным и температурное тушение обусловлено ионизацией.

В настоящей работе не проводились исследования SiC с измененным изотопным составом, однако очевидно, что для повышения уровня легирования донорами P необходимо использовать кристаллы, обогащенные изотопом ^{30}Si , при этом, как показывают оценки, интенсивность сигналов ЭПР значительно возрастает из-за сужения линий ЭПР.

Авторы выражают благодарность Х.Ю. фон Барделебену (H.J. von Bardeleben) за сотрудничество, Л.С. Власенко за предоставление кристаллов кремния и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] J.W. Cleland, K. Laks-Horovitz, J.C. Pigg. Phys. Rev. **78**, 6, 814 (1950).
- [2] H. Fritzsche, M. Cuevas. Phys. Rev. **119**, 4, 1238 (1960).
- [3] Neutron Transmutation Doping in Semiconductors / Ed. J.M. Meese. Plenum, N.Y. (1979).
- [4] A.A. Berezin. J. Phys. Chem. Sol. **50**, 5 (1989).
- [5] E.E. Haller. Solid State Phenomena. Scitec Publications, Switzerland (1993). V. 32–33. P. 11–20.
- [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 Devices **ED-23**, 803 (1976).
- [8] Table of Isotopes / Ed. C.M. Lederer, V.S. Shirley. 7th ed. John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1978).
- [9] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Г.А. Ломакина, Е.Н. Мохов. ФТТ **28**, 6, 1659 (1986).
- [10] Е.Н. Калабухова, С.Н. Лукин, Е.Н. Мохов. ФТТ **35**, 3, 703 (1993).
- [11] H. Heissenstein, C. Peppermueller, R. Helbig. J. Appl. Phys. **83**, 12, 7542 (1998).
- [12] M.A. Capano, J.A. Cooper, Jr., M.R. Melloch, A. Saxler, W.C. Mitchel. J. Appl. Phys. **87**, 12, 8773 (2000).
- [13] W. Kohn, J.M. Luttinger. Phys. Rev. **98**, 4, 915 (1955).
- [14] G.D. Watkins. In: Point Defects in Solids. V. 2 / Ed. J.H. Crawford, L.M. Slifkin. Plenum Press, N.Y.–London (1975). P. 333–392; G.D. Watkins. In: Deep Centers in Semiconductors / Ed. S.T. Pantelides. Gordon and Breach, N.Y. (1986). P. 147–183.

- [15] G. Feher. *Phys. Rev.* **114**, 5, 1219 (1959).
- [16] D.K. Wilson. *Phys. Rev.* **134**, 1, A265 (1964).
- [17] H.H. Woodbury, G.W. Ludwig. *Phys. Rev.* **124**, 4, 1083 (1961).
- [18] J.L. Ivey, R.L. Mieher. *Phys. Rev. B* **11**, 2, 849 (1975).
- [19] A. v. Duijn-Arnold, R. Zondervan, J. Schmidt, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. *Phys. Rev. B* **64**, 085 206 (2001).
- [20] F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer. *Physica B* **308–310**, 908 (2001).
- [21] V.S. Weiner. *Mater. Sci. Forum* **83–87**, 297 (1992).
- [22] R.C. Fletcher, W.A. Yager, G.L. Pearson, F.R. Merritt. *Phys. Rev.* **95**, 3, 844 (1954).
- [23] G. Feher, R.C. Fletcher, E.A. Gere. *Phys. Rev.* **100**, 6, 1784 (1955).
- [24] C.P. Slichter. *Phys. Rev.* **99**, 2, 479 (1955).
- [25] D. Jerome, J.M. Winter. *Phys. Rev.* **134**, 4, A1001 (1964).
- [26] Б.Г. Журкин, Н.А. Пенин. *ФТТ* **6**, 4, 1141 (1964).
- [27] А.И. Вейнгер. *ФТП* **1**, 1, 20 (1967).
- [28] И.М. Зарицкий, Л.А. Шульман, И.Н. Гейфман. *ФТТ* **11**, 1, 30 (1969).
- [29] C.F. Young, K. Xie, E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, D.J. Keeble. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 14, 1858 (1997).
- [30] В.Г. Грачев. *ЖЭТФ* **92**, 5, 1834 (1987).
- [31] E. Sonder, H.C. Schweinler. *Phys. Rev.* **117**, 5, 1216 (1960).
- [32] S. Greulich-Weber. *Phys. Stat. Sol. (a)* **162**, 1, 95 (1997).
- [33] P.G. Baranov, I.V. Ilyin, E.N. Mokhov, H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin. *Phys. Rev. B* **66**, 165 206 (2002).