

Особенности электронного парамагнитного резонанса в 4H-SiC в области фазового перехода изолятор–металл.

I. Эффекты спинового взаимодействия

© А.И. Вейнгер[¶], А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек, Е.Н. Мохов

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

(Получена 14 января 2003 г. Принята к печати 21 января 2003 г.)

Исследованы особенности электронного парамагнитного резонанса в электронном 4H-SiC:N в области фазового перехода изолятор–металл. Показано, что в изоляторном состоянии в этой области происходит образование антиферромагнитной фазы типа спинового стекла. В результате этого при увеличении легирования концентрация парамагнитной фазы уменьшается, и вблизи критической концентрации примеси резонансная линия от атомов азота исчезает. В металлическом состоянии на месте этой линии наблюдается линия от глубоких примесных центров. Кроме того, в металлическом состоянии в сильных полях наблюдаются две новые линии, которые приписываются свободным носителям заряда.

1. Введение

Магнитные свойства легированных полупроводников в окрестности фазового перехода изолятор–металл (ИМ) к настоящему времени изучены гораздо меньше, чем их электрические свойства. Согласно существующим представлениям (см., например, [1]), основным проявлением приближения к точке перехода ИМ по мере увеличения уровня легирования электронного полупроводника мелкими примесями должно быть появление антиферромагнитного взаимодействия, которое переходит в паулиевский парамагнетизм на металлической стороне фазового перехода ИМ.

Экспериментальные результаты исследования ЭПР в различных электронных полупроводниках (Si:P, Si:As [2–6], Ge:As [7] и 6H-SiC:N [8–10]) показали, что при достаточном уровне легирования действительно происходит обобществление спинов от отдельных атомов. Это проявляется в том, что в спектре ЭПР картина спектральных линий, соответствующая спину изолированного ядра мелкого примесного центра, трансформируется в характерную обменно-суженную одиночную линию. Дальнейшее увеличение концентрации доноров приводит к насыщению спиновой плотности в Si:P [11], а в 6H-SiC:N даже к ее уменьшению [9,10]. Исследования ЭПР в Si в области фазового перехода ИМ в металлическом состоянии [5,11,12] показали, что в этой области наблюдается заметное ослабление сигнала, как и следует ожидать, если парамагнетизм Кюри переходит в парамагнетизм Паули.

По сравнению с Si ЭПР в других полупроводниках изучен гораздо меньше. В Ge это связано с гораздо более широкими линиями и с тем, что в ряде случаев в окрестностях фазового перехода ИМ линия исчезала [13,14]. Вблизи фазового перехода в Ge ЭПР наблюдался на частоте 63.2 МГц [15]. Этот сигнал уменьшался при продвижении в область сверхнизких

температур и увеличивался при одноосном сжатии. В работе [16] в спектре ЭПР в компенсированном Ge вблизи фазового перехода ИМ наблюдался целый ряд особенностей, таких как преобразование лоренцевой линии в дайсоновскую, ее сужение с ростом температуры, зависимость степени искажения линии от температуры и появление дополнительной линии необычной формы, быстро смещающейся в сильные поля с понижением температуры. Таким образом, оказалось, что хорошо изученная на Si картина поведения ЭПР в области фазового перехода ИМ не является единственно возможной, и для понимания всего разнообразия процессов, которые могут происходить в полупроводнике в области фазового перехода ИМ, следует расширить круг исследуемых материалов.

Для таких исследований привлекательным материалом является SiC с легко наблюдаемым ЭПР. Однако самый распространенный из политипов 6H-SiC не очень подходит для исследований в области фазового перехода ИМ из-за того, что для наиболее мелкой донорной примеси азота фазовый переход ИМ происходит при концентрации $n_c \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Такой уровень легирования получить технологически сложно. Поэтому исследования ЭПР в области фазового перехода ИМ в этом материале ограничены работами [9,10], где показано, что при приближении к критической концентрации с изоляторной стороны спиновая концентрация уменьшается, а сама линия уширяется.

Гораздо более удобным политипом SiC для таких исследований является политип 4H, с минимальной среди других политипов энергией активации азота, равной 35 мэВ. Фазовый переход ИМ в 4H-SiC должен происходить при технологически легко достижимой концентрации доноров. Электрические характеристики этого политипа в настоящее время изучены недостаточно, особенно при сильном легировании, однако основные его полупроводниковые параметры известны. Они представлены в табл. 1.

[¶] E-mail: anatoly.veinger@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Электрофизические параметры 4H-SiC

Наиболее вероятная локализация абсолютного минимума C-зоны	Вблизи M-L
Наиболее вероятное число долин	6
Ширина запрещенной зоны ΔE_g , эВ	3.29 при $T = 0$ К 3.10 при $T = 300$ К
Энергия ионизации мелкого донора (азот), эВ	$E_{D1} = 0.035$ $E_{D2} = 0.09$
Анизотропия проводимости ($\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$)	0.9
Эффективная масса электрона в долине $m_{e, val}$	0.17–0.21
Эффективная масса плотности состояний в C-зоне	0.55–0.70
Подвижность электронов при 300 К, $\mu_n(\perp c)$, $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	800
Подвижность дырок при 300 К, μ_p , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	80
Относительная диэлектрическая проницаемость	9.7

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию особенностей ЭПР в окрестности фазового перехода ИМ в 4H-SiC. Из-за большого объема экспериментальных результатов статья разбита на две части, в первой из которых рассматриваются эффекты спинового взаимодействия, а во второй — анализируются ширина и форма резонансных линий.

2. Методика эксперимента

Для измерения спектров ЭПР в образцах 4H-SiC использовался ЭПР спектрометр E-112 „Varian“, работающий на частоте 10 ГГц, с криостатом ESR-9 „Oxford Instruments“, что позволяло записывать спектры в широком диапазоне температур от 3.2 до 300 К. Обычно при температурах выше 100 К спектры уширялись и исчезали даже в самых слабо легированных образцах.

Образцы для экспериментов выращивались сублимационным сэндвич методом [17] и имели концентрацию примеси азота от $2.3 \cdot 10^{17}$ до $2.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрация примесей определялась по эффекту Холла при комнатной температуре. Считалось, что при этой температуре все примеси ионизованы, а собственных носителей пренебрежимо мало. Это справедливо для 4H-SiC, поскольку донорный уровень азота залегает достаточно мелко, а ширина запрещенной зоны велика. Параметры исследованных образцов, полученных из эффекта Холла, приведены в табл. 2.

Сэндвич метод позволяет получать монокристаллы достаточно большой площади, обычно не вполне однородные, с сильными внутренними напряжениями. Как правило, монокристаллы карбида кремния имеют естественную компенсацию порядка 20%. Поскольку вычисление концентрации примеси из эффекта Холла в области истощения позволяет определять только разностную концентрацию доноров и акцепторов, далее везде в статье под словами „концентрацией примеси“ подразумевается именно эта разностная концентрация.

Таблица 2. Параметры исследованных образцов 4H-SiC:N n-типа

№ образца	Проводимость σ , $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ при 300 К	Подвижность μ , $\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 300 К	Концентрация по Холлу n_H , см^{-3}	Концентрация спинов n_s , см^{-3}
1	1.73	48	$2.26 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$
2	4.63	81	$(3.3-3.85) \cdot 10^{17}$	$1.25 \cdot 10^{18}$
3	24.1	38.8	$3.89 \cdot 10^{18}$	$2.4 \cdot 10^{18}$
4	49.3	53.5	$5.76 \cdot 10^{18}$	$2.2 \cdot 10^{18}$
5	47	40	$(6.8-7.6) \cdot 10^{18}$	$3.3 \cdot 10^{18}$
6	57	47	$(7.3-7.7) \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{18}$
7	48.3	39.4	$7.66 \cdot 10^{18}$	$2.5 \cdot 10^{18}$
8	56.7	43	$8.32 \cdot 10^{18}$	$2.1 \cdot 10^{18}$
9	51.8	38	$(7.9-9.1) \cdot 10^{18}$	$2.3 \cdot 10^{18}$
10	221	150	$(8.3-9.7) \cdot 10^{18}$	$1.3 \cdot 10^{18}$
11	63.1	42.5	$9.3 \cdot 10^{18}$	$1.5 \cdot 10^{18}$
12	65	40	$1 \cdot 10^{19}$	$8.5 \cdot 10^{17}$
13	62	38	$1 \cdot 10^{19}$	$3.1 \cdot 10^{17}$
14	63.5	35.5	$1.1 \cdot 10^{19}$	$7 \cdot 10^{17}$
15	67	35	$(1.1-1.3) \cdot 10^{19}$	$1.2 \cdot 10^{17}$
16	78.6	36	$1.38 \cdot 10^{19}$	$9.6 \cdot 10^{16}$
17	87.2	33	$(1.5-1.8) \cdot 10^{19}$	$2.4 \cdot 10^{17}$
18	110.5	28.6	$2.42 \cdot 10^{19}$	$1.8 \cdot 10^{16}$
19	107.4	26	$2.53 \cdot 10^{19}$	$1.35 \cdot 10^{17}$
20	129	32	$2.53 \cdot 10^{19}$	$7.37 \cdot 10^{16}$
21	118.9	29	$2.56 \cdot 10^{19}$	$2.6 \cdot 10^{16}$

Наличие компенсации и неоднородностей в образце приводит к неконтролируемому разбросу результатов, однако, как будет видно далее, тенденции зависимостей прослеживаются достаточно отчетливо.

При записи сигналов ЭПР возникали особенности, связанные с увеличением проводимости образцов в области гелиевых температур. Они заключались в изменении добротности резонатора, которая с ростом проводимости сначала уменьшалась из-за увеличения нерезонансного СВЧ поглощения, затем вновь начинала увеличиваться, когда поглощение падало из-за уменьшения толщины скин-слоя. Для учета этой особенности использовался резонатор с двумя пучностями магнитного СВЧ поля, и при определении концентрации спинов одновременно с сигналом ЭПР от исследуемого образца записывался сигнал эталона фирмы Varian, который имел концентрацию спинов $2.58 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-1}$ и $g = 2.0028$ (образец представляет собой длинную цилиндрическую ампулу диаметром 4 мм, на 1 см длины которой приходится указанная концентрация). Вычисление концентрации спинов производилось сравнением с этим эталонным образцом.

При вычислении концентрации спинов мы не учитывали уменьшение эффективного объема образца за счет того, что глубина скин-слоя в результате увеличения проводимости образца становится меньше его толщины. Максимальные размеры исследуемых образцов составляли $3 \times 1 \times 0.3 \text{ мм}^3$. Точно рассчитать глубину скин-слоя в настоящее время невозможно, но можно оценить величину ошибки, которая возникает при замене эффективного объема образца его полным объемом. Известно, что в Ge:Ga фазовый переход ИМ происходит при удельном сопротивлении около $0.1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [18], в Si:P — при $0.05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [19], в 6H-SiC — при $0.008 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [20]. Удельное сопротивление перехода ИМ в 4H-SiC должно лежать где-то между значением, характерным для Si и для 6H-SiC. Мы не сильно ошибемся, если будем считать, что этот переход происходит при удельном сопротивлении порядка $10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$. В таком случае глубина скин-слоя должна быть порядка 0.05 мм . Следовательно, эффективный объем будет около $1/3$ от полного объема, и ошибка измерения спиновой концентрации не превысит трех. Мы пренебрегаем этой ошибкой в силу того, что она вносит незначительную поправку по сравнению с наблюдаемым уменьшением спиновой концентрации в области перехода на 2 порядка (см. табл. 2).

За изменением сопротивления образцов при температуре эксперимента в зависимости от концентрации примеси азота можно проследить по изменению добротности резонатора и, таким образом, оценить критическую концентрацию для фазового перехода ИМ. Амплитуда сигнала ЭПР эталона A , как известно, пропорциональна добротности резонатора Q , которая в свою очередь при высоком сопротивлении образца обратно пропорциональна его проводимости Σ . Таким образом, можно

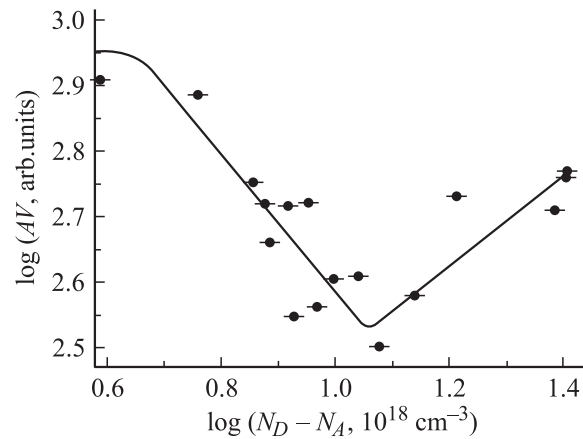


Рис. 1. Зависимость произведения амплитуды ЭПР линии эталона на объем исследуемого образца 4H-SiC от концентрации примесей.

записать

$$A \propto Q \propto 1/\Sigma \propto 1/\sigma V, \quad AV \propto 1/\sigma = \rho, \quad (1)$$

где V — объем образца, σ — удельная проводимость образца, ρ — его удельное сопротивление.

На рис. 1 представлена зависимость произведения $A \cdot V$ от концентрации электронов. Видно, что добротность резонатора имеет минимум при концентрации электронов около $1.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Это значит, что при такой концентрации при гелиевых температурах образцы становятся уже достаточно сильно проводящими, и фазовый переход ИМ должен происходить где-то в этой области. Увеличение добротности при дальнейшем увеличении плотности носителей заряда является следствием уменьшения толщины скин-слоя.

3. Результаты экспериментов

На рис. 2 представлено изменение вида спектра ЭПР при температуре $T = 3.2 \text{ К}$ по мере увеличения концентрации нескомпенсированной примеси азота. Рисунок показывает, что с ростом концентрации доноров в 4H-SiC, как и в других полупроводниках, происходит целый ряд качественных изменений в спектре. При низкой концентрации примесей спектр состоит из трех линий сверхтонкой структуры в соответствии со спином ядра азота $S = 1$ (спектр 1). Кроме того, между этими линиями наблюдаются две более слабые линии от донорных пар азота, в которых один электрон взаимодействует с двумя ядрами азота, находящимися в триплетном состоянии. Для таких пар ядерный спин $S = 2$, что должно давать 5 линий сверхтонкой структуры, но положение трех из них совпадает с положением основных линий, а две расположены между ними и хорошо разрешены в спектре ЭПР. Наличие таких линий непосредственно указывает на существование некоторого взаимодей-

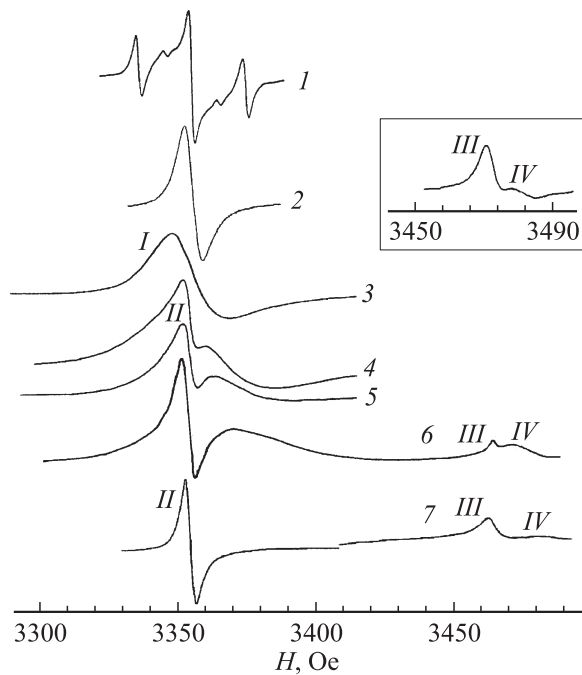


Рис. 2. Трансформация спектра ЭПР 4H-SiC при температуре 3.2 К в области фазового перехода изолятор–металл; концентрация примесей $(N_D - N_A) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$: 1 — 0.23, 2 — 3.9, 3 — 9.3, 4 — 10, 5 — 11, 6 — 14, 7 — 25.

ствия доноров в 4H-SiC уже при их концентрации $N = 2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

При увеличении концентрации до $3-4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ полностью исчезает сверхтонкая структура, и спектр превращается в однородно уширенную одиночную линию (спектр 2). Этот эффект применительно к 6H-SiC подробно рассмотрен в [8]. При дальнейшем увеличении концентрации примесей линия, оставаясь одиночной, начинает искажаться, приобретая дайсоновскую форму (спектр 3). Это означает, что при таких концентрациях при гелиевых температурах на форму линии начинает влиять проводимость образца. В этой области с ростом холловской концентрации спиновая начинает уменьшаться (методика ее определения приведена далее). Обозначим эту линию индексом I. Следующий этап (спектры 4, 5) — появление на фоне основной линии более узкой неискаженной линии, которая постепенно начинает доминировать в спектре. Обозначим ее индексом II. Ширина этой линии не изменяется с ростом концентрации примесей, в то время как основная линия уменьшается по амплитуде и уширяется.

Наконец, при концентрации около $1.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдается следующее качественное изменение спектра (спектр 6). Основная линия уширяется и искажается настолько, что начинает напоминать линию дисперсии. В ней появляется дополнительное широкое положительное низкополевое крыло. По-видимому, оно наблюдается и при более низких концентрациях, но оказывается несравненно слабее высокополевого отрицательного

крыла. Наличие этих особенностей следует из теории Дайсона, но в теории формы линии для металлов амплитуды дополнительных крыльев оказываются много меньше основных, и ими пренебрегают. Здесь же эти дополнительные пики оказываются сравнимыми с основной линией.

Кроме того, в той же области концентраций в сильном поле начинают проявляться две дополнительные линии: более узкая (линия III) и более широкая (линия IV), которые наблюдаются в качестве одиночных линий только при $H \parallel c$. При остальных положениях образца линии распадаются на несколько составляющих. Дальнейшее увеличение концентрации примесей приводит к исчезновению широкой линии, доминировавшей при низких концентрациях. При этих концентрациях спектр ЭПР 4H-SiC состоит из узкой линии II приблизительно в том месте, где при низких концентрациях азота наблюдалась центральная линия сверхтонкой структуры и двух линий в более сильном поле: более узкой и интенсивной III и более широкой, но слабой — линии IV (спектр 7).

Таким образом, в области фазового перехода ИМ спектр ЭПР 4H-SiC претерпевает существенные качественные изменения.

4. Анализ и обсуждение результатов

4.1. Концентрационные и температурные изменения спиновой плотности

Мотт предположил [1], что при увеличении концентрации примесей в полупроводнике еще в изоляторном состоянии в результате взаимодействия носителей в системе спинов должно происходить ферромагнитное или антиферромагнитное упорядочение, причем в электронной подсистеме с симметричной волновой функцией s -типа будет возникать антиферромагнитное состояние. В ЭПР такому переходу соответствует уменьшение спиновой концентрации при увеличении холловской, что и наблюдалось ранее в 6H-SiC [9,10]. Однако этот эффект наблюдался на небольшом количестве образцов, и не был прослежен непосредственно до критической концентрации из-за невозможности настолько сильно легировать материал (свыше 10^{20} см^{-3}). В 4H-SiC из-за более мелкого залегания азотных уровней (см. табл. 1) критическая концентрация вполне достижима, хотя до сих пор и неизвестна.

На рис. 3 представлено поведение зависимости спиновой концентрации n_s от холловской $n_H = N_D - N_A$ при температуре 3.2 К. Концентрация спинов определялась двойным интегрированием более узкой слабополевой части ЭПР линии и ее сравнением с аналогичным интегралом спектра калиброванного образца „Varian“. Чтобы выяснить величину ошибки от неучета носителей, образующих более широкое высокополевое крыло дайсоновской линии поглощения, на нескольких образцах было проведено двойное интегрирование и этой части

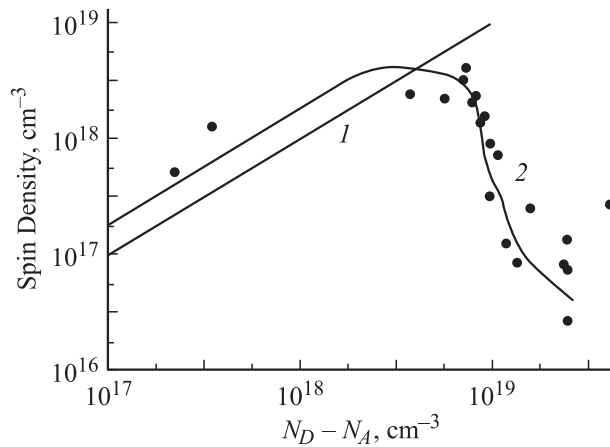


Рис. 3. 1 — зависимость $n_s = n_H$, 2 — зависимость спиновой плотности от концентрации примесей в 4H-SiC.

линии. Оказалось, что двойные интегралы от обеих частей дайсоновской линии поглощения мало отличаются друг от друга, но из-за большей ширины сильнополевого крыла его интегрировать менее удобно. В связи с этим спиновая плотность оценивалась нами по низкополевой части линии. При наличии дополнительных (узких) линий в спектре ЭПР их двойные интегралы суммировались. Однако это вносило небольшую поправку, поскольку дополнительные линии имели существенно меньшую ширину. В самых сильно легированных образцах (17–21), когда широкая линия полностью исчезала, на графике (рис. 3) представлена спиновая плотность, полученная двойным интегрированием узкой симметричной линии II.

Зависимость четко разделяется на две части: при низких концентрациях азота спиновая концентрация увеличивается с ростом холловской, а при высоких — падает. Для наглядности в области растущей спиновой концентрации на рисунок нанесена прямая $n_s = n_H$. Видно, что при низкой холловской концентрации (меньше 10^{18} см^{-3}) спиновая несколько превышает холловскую. Возможно, это происходит из-за неучета дополнительных ЭПР линий, совпадающих с центральной линией азота, либо из-за несколько заниженных значений n_H , измеренных при комнатной температуре. При $N_D - N_A \cong 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ спиновая плотность выходит на свое максимальное значение, а начиная с $n_H \cong 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ начинает резко падать и становится меньше холловской.

Причина наблюдаемого уменьшения спиновой плотности, скорее всего, заключается в антиферромагнитном взаимодействии спинов, нарастающем по мере приближения фазового перехода ИМ. В результате этого при концентрации примесей примерно $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ наблюдаемая спиновая плотность составляет лишь $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, т.е. приблизительно 0.001 от концентрации введенной примеси азота.

Температурные зависимости двойных интегралов линий для ряда образцов с различной концентрацией примесей представлены на рис. 4. Они определяют поведение парамагнитной восприимчивости χ'' в этих образцах. Как видно из рисунка, при всех концентрациях, при которых проявляется основная ЭПР линия (зависимости 1–4), χ'' приблизительно пропорциональна $1/T$. После исчезновения основной широкой линии I оставшаяся узкая линия II ведет себя несколько иначе. У этой линии ширина не зависит от температуры, так что двойной интеграл пропорционален амплитуде линии. Именно зависимость ее амплитуды от температуры представлена кривой 5. $\chi''(T)$ для этой линии также не сильно отличается от линейной при низких температурах, но переходит в почти квадратичную при высоких.

Необычно себя ведут и новые линии III и IV, появляющиеся в сильном поле при достаточно высоком уровне легирования. Ширина обеих линий не зависит от температуры. Поэтому зависимость $\chi''(T)$ можно выразить через зависимость соответствующих амплитуд низкополевого крыла A от температуры. Они также представлены на рис. 4 (кривые 6 и 7 соответственно). Хорошо видно, что амплитуда более слабой линии уменьшается приблизительно пропорционально корню из температуры, а амплитуда более сильной линии имеет более сложный характер зависимости: при низких температурах она подчиняется закону Кюри, а при более высоких — уменьшение амплитуды происходит более быстро. Кроме того, обе линии обладают анизотропным g-фактором. Заметим, что необычна и форма интенсивной линии III: в ней наблюдается только положительное значение производной, причем ее центральная часть, которая обычно уменьшается сверхлинейно с ростом поля, у этой линии является сублинейной.

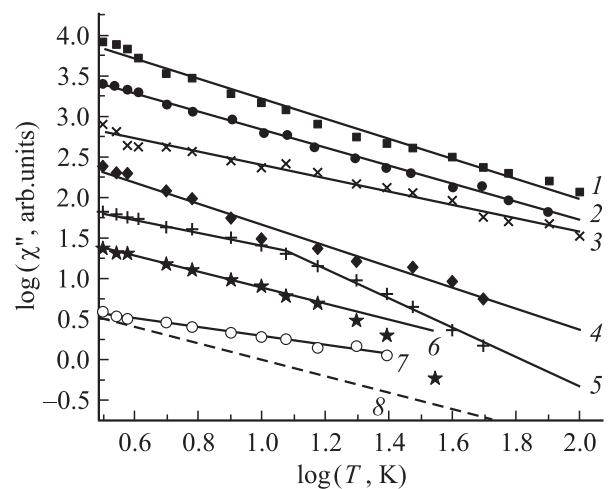


Рис. 4. Зависимость парамагнитной восприимчивости χ'' от температуры при различной концентрации примесей, 10^{18} см^{-3} : 1 — 3.9, 2 — 7.7, 3 — 11, 4 — 13.8, 5, 6 и 7 — 25.3 (для линий II, III и IV соответственно), 8 — закон Кюри ($\chi'' \propto T^{-1}$).

4.2. Антиферромагнитное взаимодействие спинов

Характерная зависимость спиновой плотности от концентрации примесей, представленная на рис. 3, однозначно указывает на то, что в изоляторном состоянии вблизи фазового перехода ИМ при низких температурах происходит связывание спинов в антиферромагнитную систему типа спинового стекла. Связывание характеризуется величиной обменного взаимодействия. Это взаимодействие экспоненциально зависит от расстояния между спинами в паре. Очевидно, что при увеличении концентрации случайно распределенных примесей, спаривание спинов будет начинаться с пар, в которых спины расположены наиболее близко.

Если считать, что пары образуются теми центрами, расстояние между которыми меньше некоторого R_0 и которые заполнены электронами, то можно оценить плотность таких пар, исходя из того, что вероятность W нахождения ближайшего соседа на расстоянии от r до $r + \delta r$ определяется выражением [8]

$$W = \exp(-4/3\pi r^3 N_0) \cdot 4\pi r^2 N_0 \cdot dr, \quad (2)$$

где $N_0 = N_D - N_A$ — концентрация заполненных примесных центров.

Тогда относительная концентрация примесных центров, образующих связанные пары с расстоянием между спинами меньше R_0 , определяется интегралом

$$\begin{aligned} N/N_0 &= \int_0^{R_0} \exp(-4/3\pi r^3 N_0) \cdot 4\pi r^2 N_0 \cdot dr \\ &= 1 - \exp[-(4/3)\pi R_0^3 N_0]. \end{aligned} \quad (3)$$

Относительная плотность свободных спинов, участвующих в резонансном поглощении, оказывается экспоненциально уменьшающейся с ростом концентрации примесей:

$$n_s/N_0 = \exp[-(4/3)\pi R_0^3 N_0]. \quad (4)$$

Из (4) видно, что зависимость $\log(n_s/N_0) = f(N_0)$ должна быть линейной. На рис. 5 представлен соответствующий участок концентрационной зависимости n_s (рис. 3). Видно, что, начиная с концентрации азота $7.2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, точки действительно довольно хорошо укладываются на прямую. Это подтверждает рассмотренный выше статистический механизм спаривания. Кроме этого, из графика можно найти характерное расстояние R_0 , определяющее это взаимодействие спинов. Это приводит к оценке $R_0 = 5.1 \cdot 10^{-7} \text{ см}$. Как оказывается (см. далее), это расстояние по порядку совпадает с тем средним расстоянием между примесями, при котором происходит фазовый переход ИМ.

Поскольку сигнал ЭПР создается неспаренными спинами, расположенными в тех областях, в которых их вблизи перехода ИМ относительно немного, вполне

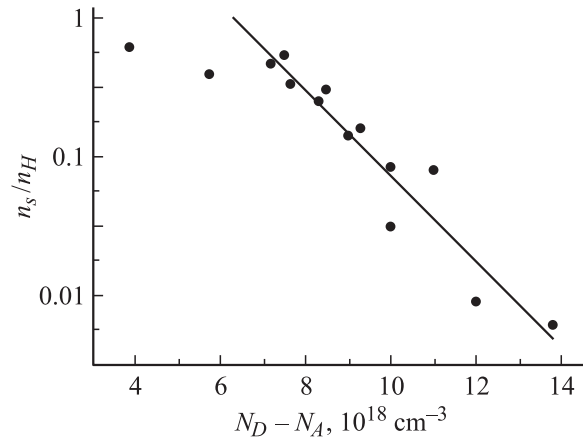


Рис. 5. Зависимость относительной спиновой плотности n_s/n_H от концентрации нескомпенсированной примеси азота $N_D - N_A$.

естественно считать, что в этих областях температурная зависимость парамагнитной восприимчивости χ'' близка к закону Кюри, т.е. подсистема свободных спинов является невырожденной. Это подтверждается рис. 4, из которого видно, что $\chi''(T)$ уменьшается приблизительно как T^{-1} для всех образцов, в которых существует сигнал неспаренных спинов от азотных атомов.

Однако при повышении температуры антиферромагнитная связь спинов должна разрушаться, и они должны переходить в парамагнитное состояние. Это должно ослабить температурную зависимость $\chi''(T)$. Из рис. 4 видно, что по мере увеличения концентрации примеси эта зависимость действительно имеет тенденцию к ослаблению (зависимости 1, 2 и 3). Но в наиболее сильно легированных образцах (кривая 4) эта зависимость вновь усиливается, что указывает на появление дополнительного механизма разрушения парамагнитного состояния при концентрациях примесей, близких к исчезновению линии I.

Для линий, остающихся в спектре после исчезновения основной азотной линии, наблюдаются другие зависимости от температуры. Мы их обсудим далее при обсуждении природы этих линий.

4.3. О природе дополнительных линий ЭПР в 4H-SiC

Здесь мы обсудим более подробно возможную природу дополнительных линий ЭПР, обозначенных ранее как линии II-IV.

Линия II начинает проявляться уже в относительно слабо легированных образцах и присутствует в спектре ЭПР вплоть до самых высоких концентраций азота. Основная особенность этой линии состоит в том, что она остается высокосимметричной даже при тех концентрациях, при которых линия I уже сильно искажается и исчезает. Ее g -фактор очень близок к g -фактору калиброванного контрольного образца ($g = 2.0028$) и не зависит от кристаллографического направления.

Поскольку теория искажения формы линии Дайсона опирается на представление о свободно перемещающихся спинах [21–23], можно думать, что высокая симметрия линии II указывает на то, что спины, ответственные за эту линию, локализованы на определенных примесных центрах. Из того, что эта локализация сохраняется и в металлической фазе, следует, что центрами локализации являются глубокие дефекты. В пользу этого заключения говорит и тот факт, что амплитуда этой линии не зависит от уровня легирования образцов.

Из наших измерений следует, что концентрация таких дефектов оказывается порядка 10^{16} см^{-3} , а также что при концентрации азота порядка $10^{17}–10^{18} \text{ см}^{-3}$ линия II маскируется мощной узкой линией азота. В ряде случаев при повышении температуры, когда линия азота начинает уширяться, эту линию можно различить на фоне азота в виде некоторого изменения наклона производной линии I. Кроме того, как видно из рис. 2, центральная линия спектра ЭПР при концентрации азота $2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не совсем симметрична (возмущена), что также подтверждает присутствие дополнительной линии в спектре ЭПР при относительно малой концентрации мелкой примеси. Природа дефектов с глубокими состояниями, связанных с линией II, нам пока не известна.

Линии III и IV становятся заметными только при концентрациях, больших 10^{19} см^{-3} , когда материал переходит в металлическое состояние. Поэтому, скорее всего, они принадлежат металлической фазе. Линию, аналогичную линии III, мы наблюдали ранее в компенсированном Ge [16], где она имела ряд особенностей. Во-первых, она появлялась только в том случае, когда образец становился в целом изоляторным, а металлическая проводимость сохранялась только в ограниченных кластерах, другими словами, она проявлялась в изоляторной фазе вблизи фазового перехода ИМ. Во-вторых, эта линия появлялась при температурах ниже 4.1 К. В-третьих, она появлялась как расщепление основной резонансной линии и с понижением температуры быстро сдвигалась в сторону сильных полей.

Важным общим свойством отщепленной линии в Ge и линии III является то, что обе линии имеют необычную форму: в них полностью отсутствует отрицательная часть производной, а спад положительной части замедляется при подходе к нулю, т.е. сама линия имеет вид ступеньки или резко асимметричную форму с резким подъемом и очень медленным спадом. (В последнем случае отрицательная часть линии не будет видна из-за недостаточной чувствительности прибора.)

Заметим также, что линия III находится в сильном магнитном поле, т.е. ее g -фактор существенно меньше 2. Линия наблюдается как одиночная, только когда поле направлено вдоль оси c . При остальных направлениях поля линия распадается на три, одна из которых не изменяет своего положения при вращении вокруг оси $\perp c$, а две другие сдвигаются в направлении слабых полей. Измерения показали, что $g_{\perp} = 1.9383$,

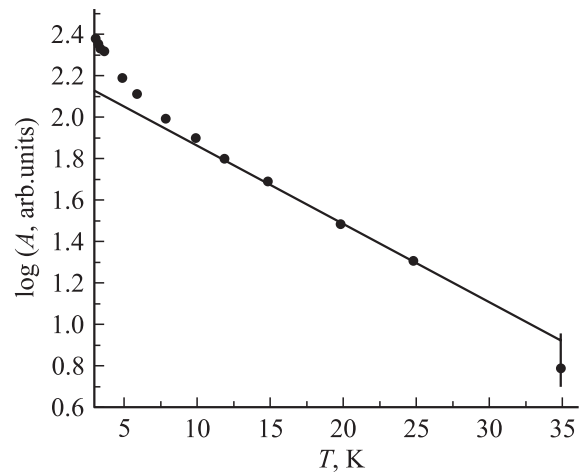


Рис. 6. Зависимость амплитуды линии III от температуры в масштабе $\log(A) = f(T)$; (образец 20).

а $g_{\parallel 1} = 1.9556$ и $g_{\parallel 2} = 1.9584$. Наблюдаемое соотношение $g_{\parallel} > g_{\perp}$ указывает на то, что источником линии, скорее всего, являются электроны [24]. Для электронов g -фактор непосредственно связан с эффективной массой. То, что $g_{\parallel} > g_{\perp}$, согласуется с анизотропией проводимости $4H$ -SiC, для которого $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp} = 0.9$. Мы не имели возможности вращать образец в плоскости C , и поэтому не известно в точности, насколько велика анизотропия линии в этой плоскости. Ясно, однако, что компоненты g_x и g_y не должны сильно отличаться от полученных значений g_{\parallel} .

Необычной является и температурная зависимость амплитуды линии III. При низких температурах она подчиняется закону Кюри (рис. 4, кривая б), т.е. концентрация спинов, ответственных за эту линию, остается постоянной в низкотемпературном интервале. В области более высоких температур ($T > 10–12$ К) спад заметно ускоряется. Поскольку ширина линии при этом остается постоянной, такое ускорение следует приписать уменьшению концентрации спинов, ответственных за эту линию. Анализ этой зависимости в других координатах показал, что ее высокотемпературная часть спрямляется в координатах $\log(A) = f(T)$ (рис. 6).

Такая необычная температурная зависимость амплитуды линии напоминает поведение эффекта Шубникова–де-Гааза, амплитуда осцилляций которого также уменьшается с ростом температуры и описывается такой же закономерностью в результате того, что уровни Ландау размываются с ростом температуры [25]. Можно предположить, что и в нашем случае концентрация спинов, ответственных за линию III, уменьшается за счет температурного размывания.

В [16] мы предполагали, что линия такой формы возникает от свободных электронов, двигающихся с различными скоростями во внешнем электромагнитном поле. Взаимодействуя с флуктуациями потенциала дна зоны проводимости, они испытывают воздействие пере-

менных электрических полей, частота которых зависит от скорости самого электрона, а следовательно, и от его энергии. Чем выше энергия электрона, тем более высокая частота на него воздействует и тем большее магнитное поле необходимо для удовлетворения условий резонанса

$$h(\nu + \nu_0) = g\mu_B(H + \Delta H), \quad (5)$$

где ν — частота внешнего СВЧ поля; ν_0 — частота, возникающая при движении электрона через пространственные флуктуации потенциала; ΔH — величина добавочного магнитного поля, необходимого для достижения условий резонанса свободного электрона.

Кроме того, при антиферромагнитном взаимодействии электронов, когда примесные центры образуют спиновое стекло, в полупроводнике возникают области локальных магнитных полей между магнитно связанными, но разнесенными в пространстве спинами. Движущийся спин, проходя через такие области, также будет воспринимать магнитные поля в них как переменные. Эти поля, как и рассмотренные выше флуктуации электрических полей, должны сдвигать резонансную линию в область сильных полей в соответствии с соотношением (5). Таким образом, в полупроводнике в области фазового перехода ИМ могут существовать две системы пространственно неоднородных внутренних полей, сдвигающие резонансную линию в сторону сильных внешних магнитных полей.

Можно считать, что, когда система спинов переходит в металлическое состояние, только очень малая часть этих спинов проявляется в резонансном поглощении энергии, поскольку основное их количество антиферромагнитно связано. В связи с этим амплитуда линии III гораздо меньше амплитуды линии I.

В отличие от линии III, линия IV расщепляется на три и смещается в сторону сильных полей, когда направление магнитного поля не совпадает с осью c . Для этой линии $g_{\perp} = 1.9268$, $g_{\parallel 1} = 1.9004$ и $g_{\parallel 2} = 1.8846$. Если иметь в виду мелкие примеси в полупроводниках, то такое соотношение между g_{\parallel} и g_{\perp} ($g_{\parallel} < g_{\perp}$) характерно для дырок [25], ЭПР на которых в Si наблюдался при одноосном сжатии, когда снимается вырождение на вершине валентной зоны. В исследованных образцах 4H-SiC внутренние напряжения достаточно сильны, так что вырождение вершины валентной зоны может быть снято за их счет. Однако остается непонятным, каким образом в сильно легированном и умеренно компенсированном материале n -типа появляются дырки. Таким образом, природа этой линии остается неясной.

5. Заключение

1. Основная резонансная линия I связана с СВЧ поглощением изолированными спинами и наблюдается исключительно на изоляторной стороне фазового перехода ИМ. С увеличением уровня легирования поглощение возрастает линейно с концентрацией доноров,

однако при концентрации азота $\sim 2-3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ эта зависимость выполаживается, а при $N \geq 6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ в предпереходной области резко падает, обращаясь в нуль вблизи фазового перехода ИМ.

2. Резкий спад резонансной линии I объясняется спариванием спинов и образованием состояния антиферромагнитного спинового стекла. Фазовый переход ИМ происходит именно из этого состояния.

3. В металлическом состоянии в образцах 4H-SiC возникают новые резонансные линии в сильных магнитных полях (с уменьшенным g -фактором), которые характеризуются заметной анизотропией (линии III и IV). Происхождение линии III связывается с появлением свободных спинов (в верхней зоне Хаббарда).

Авторы благодарят М.В. Алексеенко за характеристику образцов, участников семинара Лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе за участие в обсуждении результатов и Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проекты NN00-15-96750 и 01-02-17813).

Список литературы

- [1] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transitions* (Taylor & Francis, London, 1974; М., Наука, 1979).
- [2] G. Feher. *Phys. Rev.*, **114**, 1219 (1959).
- [3] Б.Г. Журкин, Н.А. Пенин. *ФТТ*, **6**, 1143 (1964).
- [4] S. Maekawa, N. Kinoshita. *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 1447 (1965).
- [5] H. Ue, S. Maekawa. *Phys. Rev. B*, **3**, 4232 (1971).
- [6] K. Morigaki, S. Maekawa. *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 462 (1972).
- [7] D.K. Wilson. *Phys. Rev. A*, **134**, 265 (1964).
- [8] А.И. Вейнгер. *ФТП*, **1**, 20 (1967).
- [9] М.В. Алексеенко, А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, В.А. Ильин, Ю.М. Таиров, И.Ф. Цветков. *Письма ЖЭТФ*, **39**, 255 (1984).
- [10] A.G. Zabrodskii, M.V. Alekseenko, V.A. Il'in, M.P. Timofeev, A.I. Veinger. *Proc. 16 Int. Conf. Phys. Semicond.* (Stockholm, Sweden, 1986) p. 283.
- [11] M.A. Paalanen, S. Sachdev, R.N. Bhatt. *Proc. 16 Int. Conf. Phys. Semicond.* (Stockholm, Sweden, 1986) p. 1249.
- [12] J.D. Quirt, J.R. Marko. *Phys. Rev. B*, **7**, 3842 (1973).
- [13] K. Morigaki, T. Mitsushita. *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 62 (1965).
- [14] K. Morigaki, M. Onda. *J. Phys. Soc. Japan*, **33**, 103 (1972).
- [15] D.P. Tungstall, P.J. Mason, A.N. Ionov, R. Rentzsch, B. Sandow. *Phys. Condens. Matter*, **9**, 403 (1997).
- [16] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек. *ФТП*, **34**, 46 (2000).
- [17] Yu.A. Vodakov, E.N. Mokhov, G. Ramm, A.D. Roenkov. *Krist. und Techn.*, **14** (6), 729 (1979).
- [18] А.Г. Забродский, К.Н. Зиновьева. *ЖЭТФ*, **86**, 727 (1984).
- [19] R.F. Miligan, T.F. Rosenbaum, R.N. Bhatt, G.A. Thomas. *Electron-Electron Interaction in Disordered System*, ed. by A.L. Efros, M. Pollak (North-Holland, Amsterdam, Oxford, Tokio, 1985) p. 231.
- [20] М.П. Тимофеев. Автореф. канд. дис. (Л., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 1990).
- [21] F.J. Dyson. *Phys. Rev.*, **98**, 349 (1955).

- [22] G. Feher, A.F. Kip. *Phys. Rev.*, **98**, 337 (1955).
- [23] C.P. Poole. *Electron Spin Resonance* (J. Wiley & Sons, N. Y., London, Sydney, 1967; М., Мир, 1970).
- [24] G.W. Ludwig, H.H. Woodbury. In: *Solid States Physics*, ed. by F. Seitz, F. Turnbull, v. **13** (Acad. Press Inc, N. Y., London 1962; М., Мир, 1964).
- [25] K. Seeger. *Semiconductor Physics* (Springer Verlag, Wien, N. Y., 1973; М., Мир, 1973).

Редактор Л.В. Беляков

**Peculiarities of electron spin resonance
in an *n*-type 4H-SiC:N
in the insulator–metal transition region.
I. Spin interaction effects**

A.I. Veinger, A.G. Zabrodskii, T.V. Tisnek, E.N. Mokhov

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

Abstract Peculiarities of electron spin resonance were investigated in an *n*-type 4H-SiC within a concentration range close to insulator–metal phase transition. It has been shown that a new antiferromagnetic phase of the spin glass type is being formed in this range. This causes decrease of the paramagnetic phase while the resonance line of nitrogen disappears at a critical concentration. A line of deep impurity centers has been observed in the ESR spectra instead of that of nitrogen in the metallic state. Two new lines in the metallic state have been found in strong magnetic fields. Authors suppose that these lines appear due to presence of free charge carriers.