

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС АКЦЕПТОРОВ БЕРИЛЛИЯ, ГЛУБОКОГО БОРА И СКАНДИЯ В КАРБИДЕ КРЕМНИЯ

(© П.Г.Баранов, Е.Н.Мохов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 30 ноября 1995 г.)

Обнаружены и исследованы спектры ЭПР акцепторов бериллия, глубокого бора и скандия в кристаллах 6H-SiC. Форма спектров ЭПР бериллия и их ориентационные зависимости существенно зависят от температуры регистрации и претерпевают изменения в области температур выше 10 и 50 К. В области температур ниже 10 К наблюдались спектры ЭПР трех типов центров с симметрией, близкой к аксиальной, относящихся к двум квазикубическим и гексагональной позициям бериллия в 6H-SiC. При температурах выше 50 К симметрия двух центров бериллия, отнесенных нами к квазикубическим позициям бериллия, ниже аксиальной с осью z , направленной вдоль одной из связей Be-C, не совпадающей с гексагональной осью z . Предполагается, что из-за малого по сравнению с кремнием радиуса атом бериллия подобно мелкому бору занимает нецентральное положение в узле кремния, т. е. сдвигается из центра тетраэдра по направлению к центру плоскости трех атомов углерода и удаляется от четвертого атома углерода с наибольшей спиновой плотностью. Исследован спектр ЭПР глубокого бора, который имеет симметрию, близкую к аксиальной вдоль c -оси кристалла, и анизотропию g -фактора, примерно на порядок большую по сравнению с мелким бором. В качестве модели глубокого бора с акцепторными свойствами предложена структура $B_{Si}-v_C$, где B_{Si} — бор, замещающий кремний, v_C — вакансия углерода. Впервые наблюдались спектры ЭПР комплексных центров алюминия и галлия, качественно подобные спектрам глубокого бора, однако имеющие более сильную анизотропию. Для галлия наблюдалась сверхтонкая структура с расщеплением примерно 40 G. Обнаружены спектры ЭПР акцепторов скандия, найдены параметры спинового гамильтонiana.

Карбид кремния находит все большее применение как материал для приборов микроэлектроники, работающих в экстремальных внешних условиях. Проблема донорной примеси для практических применений в принципе решена, так как азот создает мелкие уровни вблизи зоны проводимости и эти уровни стабильны и не изменяются при различных физических воздействиях.

В качестве акцепторных примесей применяются элементы III группы периодической системы: бор, алюминий и галлий. Однако использование каждой из указанных примесей имеет ряд недостатков. У бора наряду с мелкими акцепторными уровнями имеются также глубокие уровни, что существенно может повлиять на электрические свойства материала. Алюминий и галлий обладают низким коэффициентом диффузии. Для получения карбида кремния с управляемыми электрическими свойствами необходимо иметь информацию о микрострукту-

ре акцепторных примесных центров. Основным и наиболее информативным методом исследования структуры дефектов на атомном уровне является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Настоящая работа посвящена использованию метода ЭПР для исследования ряда примесных центров с акцепторными свойствами в 6H-SiC. Были обнаружены и исследованы спектры ЭПР акцепторов берилля, глубокого бора и скандия в 6H-SiC. Приводятся также предварительные данные об обнаружении комплексных центров алюминия и галлия, подобных глубокому бору.

1. Методика эксперимента

Бор и особенно бериллий являются быстро диффундирующими примесями в карбиде кремния [1]. Поэтому, как правило, исследовались образцы, легированные этими примесями путем диффузии. Диффузия проводилась в контейнерах из вакуумно-плотного графита. Температура диффузии находилась в диапазоне 1900–2300°C и 1600–2000°C для бора и бериллия соответственно. Время диффузии варьировалось от 0.5 до 5 h. После диффузии некоторые образцы подвергались дополнительному высокотемпературному отжигу при температуре выше 2300°C.

В качестве источника диффундирующей примеси использовались элементарный бериллий, бор, а также изотопы бора ^{10}B или ^{11}B . Исследовались также кристаллы 6H-SiC с примесью бора, обогащенные изотопом ^{13}C . Диффундирующие примеси вводились в образцы 6H-SiC *n*-типа проводимости, выращенные методом Лели или сублимационным сэндвич-методом [2]. Концентрация нескомпенсированной донорной примеси азота в образцах SiC до проведения диффузии составляла $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Алюминий, галлий и скандий в отличие от бора и бериллия относятся к медленно диффундирующему примесям в карбиде кремния. Поэтому получение образцов карбида кремния, легированных указанными примесями, осуществлялось в процессе выращивания кристаллов или эпитаксиальных слоев сублимационным сэндвич-методом [2] в вакууме при температуре 1900–2000°C. Толщина выращенных слоев составляла 0.05–0.2 mm.

Исследовались эпитаксиальные слои 6H-SiC, легированные скандием с концентрацией $\text{Sc} \sim (1-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Концентрация нескомпенсированных доноров азота в эпитаксиальных слоях *n*-типа составляла $\sim (7-8 \cdot 10^{17}) \text{ см}^{-3}$, а в эпитаксиальных слоях *p*-типа концентрация нескомпенсированных акцепторов была менее $(5-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

2. Результаты экспериментов

1) Б е р и л л и й. Бериллий является электрически активной примесью в карбиде кремния и активатором люминесценции. Электрические свойства SiC : Be изучены в работе [3]. Было установлено наличие по крайней мере двух акцепторных уровней с $E_v + 0.42 \text{ eV}$ и $E_v + 0.60 \text{ eV}$. В то же время при введении бериллия в кристаллы SiC, сильно легированные акцепторными примесями (бор, алюминий, галлий), бериллий

ведет себя как донор, приводя к росту компенсации образца донорными центрами [3]. Следует отметить, что с увеличением концентрации акцепторов (N_A) растет степень компенсации образца. Так, в образцах SiC:Al *p*-типа с $N_A > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ концентрация компенсирующих донорных центров достигает $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что значительно выше растворимости берилля в образцах *n*-типа, которая составляет $\sim (1-2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [3]. Расчеты показывают, что берилль в SiC *p*-типа является двухзарядным донором, и, по-видимому, занимает междуузельное положение в решетке. Вероятно также, что донорный берилль представляет собой изоэлектронную пару Be-Be, которая замещает кремний, подобно ситуации с бериллием в кремнии [4]. В SiC:Be, специально не легированном дополнительной акцепторной примесью, доля донорного берилля оценивается в $\sim 1\%$.

Наличие нескольких состояний берилля следует также из апализа люминесцентных параметров 6*H*-SiC:Be [5]. В таких образцах обнаружено несколько полос фотolumинесценции в зеленой, желтой и красной областях видимого спектра. Кроме того, в диапазоне энергий $E = 2.6-2.9 \text{ eV}$ наблюдается характерная линейчатая люминесценция. В пользу существования нескольких состояний берилля в SiC свидетельствуют также результаты исследования диффузии берилля [3,6,7]. Выяснилось, что имеется не менее двух состояний Be с различной энергией активации диффузии. Основное состояние берилля имеет сравнительно низкую энергию активации диффузии ($\Delta E = 3.1 \text{ eV}$) и, по-видимому, связано с миграцией по междуузлям. Это подтверждается высокой подвижностью диффузии берилля в SiC, особенно в SiC *p*-типа [6,7].

Природа акцепторного и донорного берилля в SiC до сих пор не установлена. Для решения этой проблемы необходимы исследования методом ЭПР, которые и проводятся в настоящей работе.

В кристаллах карбида кремния с примесью берилля наблюдались интенсивные спектры ЭПР в области $g \approx 2$, характеризующиеся слабой анизотропией. Форма спектров и их ориентационные зависимости существенно зависели от температуры регистрации.

На рис. 1 представлен спектр ЭПР, который зарегистрирован в кристалле 6*H*-SiC:Be в *X*-диапазоне для ориентации магнитного поля, параллельной гексагональной оси (*c*-оси) кристалла. Температура регистрации 4.2 К. Наблюдаются ряд линий для объяснения которых необходимо прежде всего рассмотреть ожидаемые спектры для акцепторов берилля в SiC.

Природный берилль содержит только один стабильный изотоп ^{9}Be с ядерным спином $I = 3/2$ и ядерным магнитным моментом, равным $-1.1773 \mu_N$, где μ_N — ядерный магнетон. Таким образом в спектре ЭПР должно наблюдаться несколько групп линий по четыре эквидistantные линии в каждой группе. Расстояние между линиями в каждой группе определяется величиной сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядерным магнитным моментом Be.

В спектре на рис. 1 можно выделить три интенсивные группы линий, обозначенные цифрами I, II и III, по четыре линии в каждой группе, положение линий указано на рисунке метками. Эти группы линий принадлежат различным центрам, так как их относительные интенсивности зависят от образца. Расстояние между линиями в каждой группе

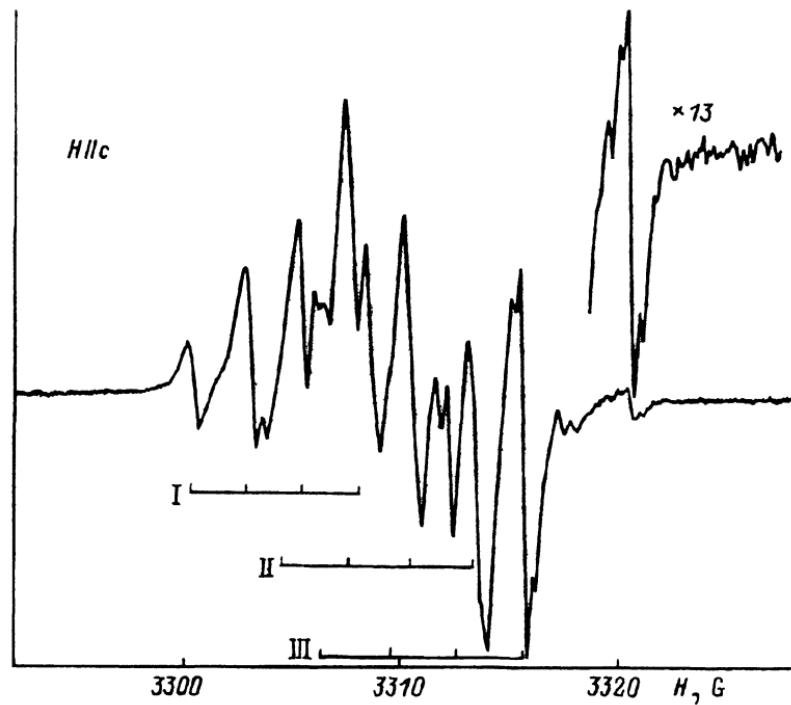


Рис. 1. Спектр ЭПР акцепторов Ве в кристалле 6H-SiC:Ве, зарегистрированный в X-диапазоне для ориентации магнитного поля, параллельной гексагональной оси кристалла.

Температура регистрации 4.2 К. На вставке показана высокопольная компонента спектра, усиленная в 13 раз.

I, II и III равно приблизительно 2.5, 2.9 и 3.2 Г соответственно. Кроме того, на высокопольном краю имеются дополнительные линии меньшей интенсивности. На вставке крайняя компонента показана в увеличенном в 13 раз масштабе. При таком увеличении она по интенсивности совпадает с высокопольной компонентой группы III. На обеих компонентах видна разрешенная структура в виде центральной линии и двух сателлитов, причем по структуре эти две компоненты практически совпадают.

На рис. 2 представлена ориентационная зависимость спектров ЭПР, наблюдавшаяся в кристалле 6H-SiC:Ве. Спектры зарегистрированы в X-диапазоне при температуре 4.2 К. Вращение кристалла произошло в плоскости (1120). Видно, что спектры существенно меняются с изменением угла между направлением магнитного поля и c-осью кристалла, однако все преобразования спектров происходят в очень узком диапазоне магнитных полей. Последнее обстоятельство показывает, что сдвиги электронного g-фактора при поворотах кристалла в магнитном поле очень малы (на уровне менее 0.005). В связи с малыми изменениями электронного g-фактора, приводящими к незначительным сдвигам положений групп линий в магнитном поле в X-диапазоне, анализ спектров ЭПР в этом диапазоне представляет существенные трудности. Тем не менее с спектре ЭПР можно выделить три центра, характеризующихся различными ориентационными зависимостями.

Как уже отмечалось выше, спектры ЭПР в кристалле 6H-SiC:Ве существенно изменяются с температурой регистрации. На рис. 3 показана

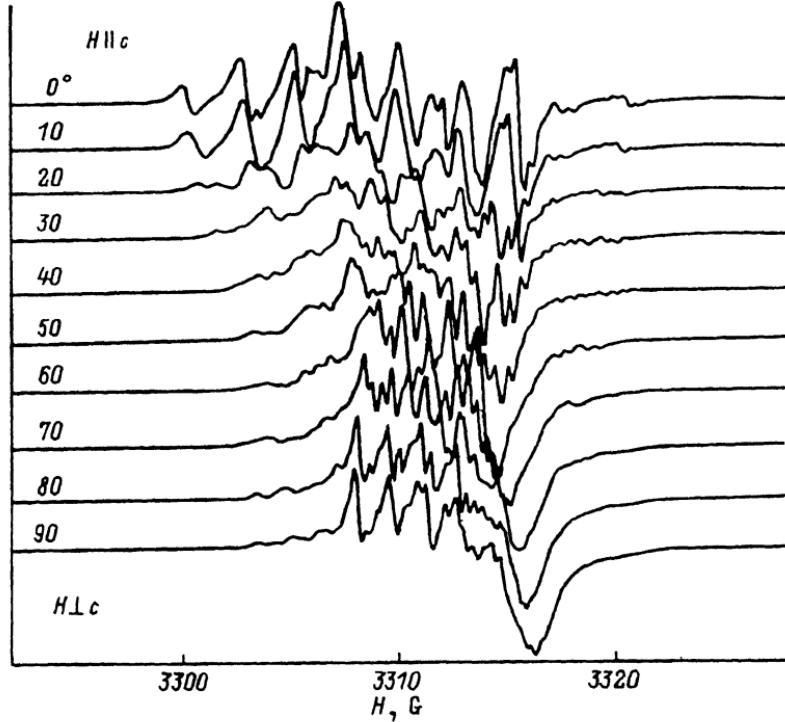


Рис. 2. Ориентационная зависимость спектров ЭПР акцепторов бериллия в кристалле 6H-SiC:Be, зарегистрированная в X -диапазоне при температуре 4.2 К. Вращение производилось в плоскости $(11\bar{2}0)$ кристалла.

на температурная зависимость спектров ЭПР в кристалле 6H-SiC:Be, зарегистрированных в X -диапазоне для ориентации магнитного поля, параллельной с-оси кристалла. Видно, что при повышении температуры от 4.2 К спектр начинает существенно изменяться уже при температуре 10 К. Интенсивность спектра III при этой температуре уменьшается почти в 3 раза, разрешение исчезает, однако положение высокопольной линии (остальные линии маскируются другими сигналами) практически не изменяется. Спектр I также изменяется при температурах выше 10 К, однако в этом случае наблюдается также сдвиг линий в сторону высоких магнитных полей. Следующее качественное изменение спектра ЭПР наблюдается при температурах выше 50 К.

Мы исследовали ориентационные зависимости спектров ЭПР при температуре 90 К в X - и Q -диапазонах. Исследования в Q -диапазоне, т. е. на частоте в ~ 3.5 раза выше, чем в X -диапазоне, представляют особый интерес, так как в этом случае сдвиг групп линий из-за изменения электронного g -фактора будет в ~ 3.5 раза больше. При этом расстояния между линиями в группах, обусловленные СТВ, останутся практически прежними. Таким образом, анализ ориентационных зависимостей спектров ЭПР существенно упрощается.

На рис. 4, *a* показана ориентационная зависимость спектров ЭПР в кристалле 6H-SiC:Be, зарегистрированная в X -диапазоне при температуре ~ 90 К, а на рис. 4, *b* представлена подобная ориентационная зависимость, зарегистрированная в Q -диапазоне при той же температуре.

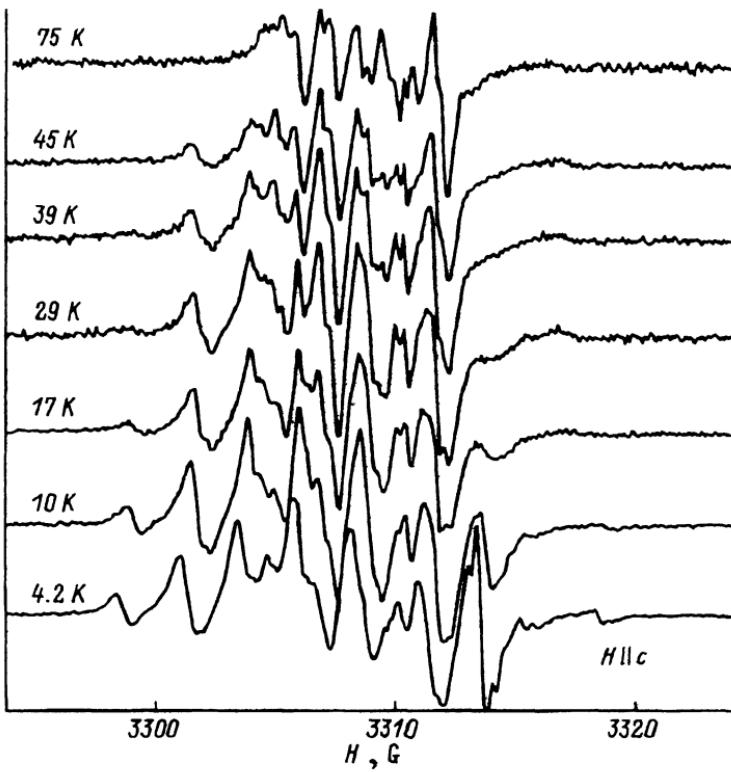


Рис. 3. Температурная зависимость спектров ЭПР акцепторов берилля в кристалле 6H-SiC:Be, зарегистрированная в X-диапазоне для ориентации магнитного поля, параллельной гексагональной оси кристалла.

Спектры ЭПР, представленные на рис. 4, могут быть проанализированы с помощью следующего спинового гамильтониана:

$$H = \mu_B B g_S + S A I - g_I \mu_N B I, \quad (1)$$

где электронный и ядерный (для ${}^9\text{Be}$) спины равны $S = 1/2$ и $I = 3/2$ соответственно, g и A — тензорные величины, характеризующие электронный g -фактор и СТВ с ядром берилля; μ_B — магнетон Бора, g_I — ядерный g -фактор берилля.

Имеются по крайне мере два типа центров, характеризующихся одной и той же симметрией, но отличающихся параметрами спинового гамильтониана. Ось z направлена вдоль одной из трех осей связей Be—C (не совпадающих с осью c). Ось x направлена перпендикулярно оси z и лежит в одной из плоскостей типа $\{11\bar{2}0\}$, при этом ось y направлена перпендикулярно соответствующей плоскости. Поскольку имеются два квазикубических места в 6H-SiC и спектры, показанные на рис. 4, качественно подобны, мы относим эти спектры к высокотемпературным модификациям берилля в k_1 - и k_2 -позициях.

В кристалле 6H-SiC имеются одна гексагональная (h) и две квазикубические (k_1 , k_2) кристаллографически неэквивалентные позиции, если рассматривать вторые координационные сферы. Эти позиции

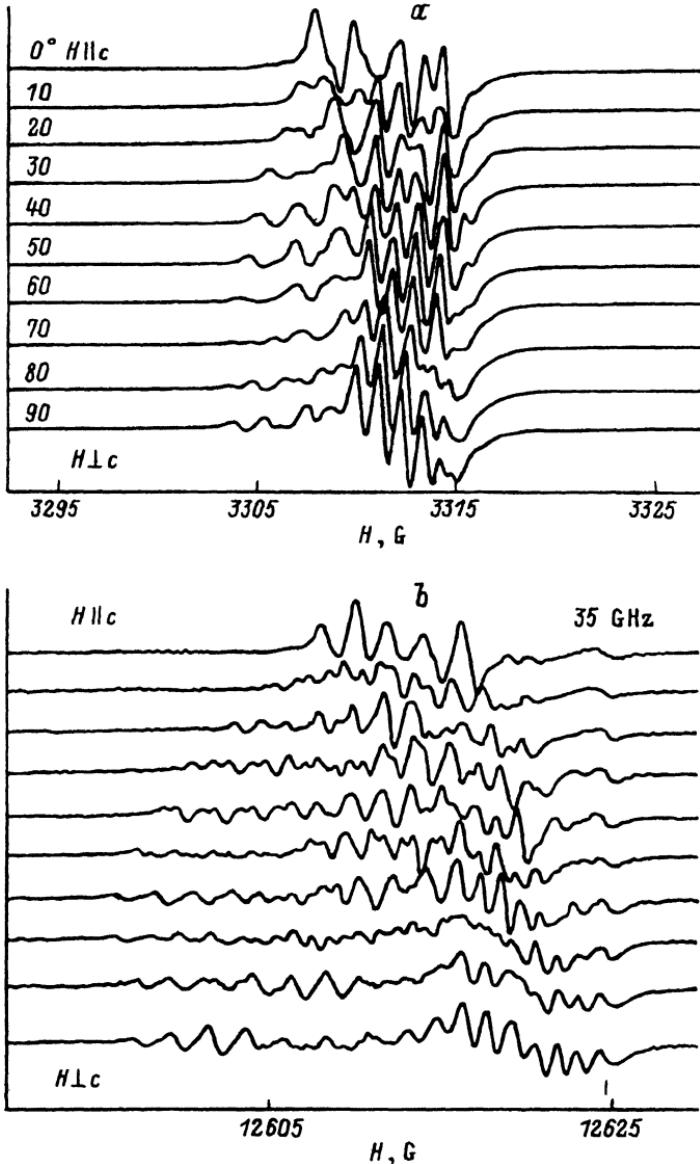


Рис. 4. Ориентационная зависимость спектров ЭПР акцепторов берилля в кристалле $6H\text{-SiC:Be}$, зарегистрированная в X -диапазоне (а) и в Q -диапазоне (б) при температуре 90 К.

Угол изменялся с шагом 10° . Вращение производилось в плоскости $(11\bar{2}0)$ кристалла.

равномерно распределены среди подрешеток С и Si. Двенадцать атомов во второй координационной сфере расположены подобно кубической «zinc-blende» структуре для k -позиций и подобно гексагональной «wurtzite» структуре для h -позиций.

Параметры спинового гамильтонiana были рассчитаны путем его прямой диагонализации с учетом наличия шести магнитно-неэквивалентных положений для высокотемпературных модификаций каждой позиции берилля. Были получены следующие величины: для

позиции k_1 $g_x = 2.0056$, $g_y = 2.0044$, $g_z = 2.0076$, $A_x = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_y = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_z = 2.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, для позиции k_2 $g_x = 2.0053$, $g_y = 2.0036$, $g_z = 2.0061$, $A_x = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_y = 0.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_z = 2.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Точность определения g -факторов ± 0.0002 , констант СТВ $\pm 0.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Приведены только абсолютные значения констант СТВ. Отнесение спектров к позициям k_1 или k_2 произвольно.

Гексагональная позиция, возможно, маскируется интенсивными спектрами k_1 , k_2 или не наблюдается при высоких температурах.

Сравнение ориентационных зависимостей, зарегистрированных при температурах 4.2 и 90 К, приведенных на рис. 2 и 4, а для X -диапазона, показывает существенное различие в параметрах спектров при разных температурах. Низкотемпературные спектры, представленные на рис. 1-3, можно проанализировать полукачественно, так как к настоящему времени они были исследованы только в X -диапазоне. Как уже упоминалось выше, на спектре в ориентации $B \parallel c$ видны три группы линий по четыре примерно эквидистантных линии в каждой. Естественно отнести их к трем позициям (k_1 , k_2 и h) берилля в 6 H -SiC. По аналогии с мелким бором мы можем отнести центр III, имеющий наименьший g -фактор в ориентации $B \parallel c$ и качественно отличающийся от двух других спектров, к гексагональному (h) типу. Тогда этот спектр может быть описан спиновым гамильтонианом (1) для аксиальной симметрии с осью, направленной вдоль c -оси кристалла, и параметрами $g_{\parallel} = 2.0054$, $g_{\perp} = 2.0057$, $A_{\parallel} = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

Остальные два спектра ЭПР (I и II) имеют качественно подобные ориентационные зависимости, весьма близкие к аксиальным, но в отличие от спектра III для них $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Мы полагаем, что эти спектры можно отнести к позициям k_1 и k_2 . Ниже мы приводим параметры спинового гамильтониана, которые были рассчитаны в предположении, что спектры имеют аксиальную симметрию. I: $g_{\parallel} = 2.0094$, $A_{\parallel} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, II: $g_{\parallel} = 2.0066$, $g_{\perp} = 2.0027$, $A_{\parallel} = 2.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} \cong 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Везде приводятся абсолютные величины констант СТВ.

На рис. 1 видны дополнительные сателлитные линии, повторяющие по форме сигнал, приписанный h -позициям берилля, но сдвигнутые примерно на 5 Гц в сторону высоких магнитных полей. Интенсивность этих сателлитов в ~ 13 раз меньше интенсивности основных линий. Учитывая природную распространенность нечетного изотопа кремния ^{29}Si , равную 4.7 %, и его ядерный спин $1/2$, можно предположить, что сателлитные линии обусловлены суперсверхтонким взаимодействием (ССТВ) неспаренного электрона с одним ядром атома ^{29}Si , который может равновероятно находиться в одном из трех эквивалентных положений. Для описания ССТВ необходимо к спиновому гамильтониану (1) добавить дополнительное слагаемое, описывающее это взаимодействие. Константа ССТВ для ориентации магнитного поля $B \parallel c$ равна $\sim 9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Дополнительная структура на каждой компоненте в виде двух сателлитов относительно центральной линии с малым расщеплением обусловлена, по-видимому, ССТВ с ^{29}Si от следующей координационной сферы кремния. Величина этого взаимодействия

ствия для ориентации $B \parallel c$ равна $\sim 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, т. е. примерно на порядок меньше, чем взаимодействие в ближайшими ядрами ^{29}Si .

2) Глубокий бор. Как уже упоминалось ранее, бор создает в запрещенной зоне карбида кремния два уровня соответствующих двум типам дефектов, связанных с бором. Бор с мелким уровнем (мелкий бор) с энергией активации $0.35\text{--}0.39 \text{ eV}$ обычно проявляется при измерении эффекта Холла в кристаллах SiC *p*-типа, выращенных методом Лели, в которые бор был добавлен в процессе роста [8]. Начиная с первого наблюдения ЭПР мелкого бора [9], его микроструктурная модель несколько раз изменялась, и в настоящее время на основании исследований методами ЭПР [10] и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [11] общепринято, что бор замещает кремний в регулярном узле решетки. При этом спиновая плотность, как показано в [10], главным образом локализована на одном из четырех атомов углерода, находящихся в ближайшем окружении. Методы ЭПР и ДЭЯР позволяют разделять различные квазикубические и гексагональные позиции в карбиде кремния гексагональных модификаций. Еще в [9] было показано, что для мелкого бора, занимающего гексагональную позицию в $6H\text{-SiC}$, константа СТВ с ядром бора имеет противоположные знаки для ориентаций магнитного поля вдоль и перпендикулярно гексагональной оси кристалла. Этот результат был распространен также на две квазикубические позиции мелкого бора в [12].

Бор с глубоким уровнем (глубокий бор) впервые наблюдался методом фотолюминесценции [13]; был сделан вывод о том, что акцептор бора с энергией активации $\sim 0.7 \text{ eV}$ принимает участие в излучательных переходах. Оба центра бора могут быть зарегистрированы с использованием емкостных методов (DLTS) [14–16]. Положения уровней глубокого бора в запрещенной зоне карбида кремния находятся в пределах $0.55\text{--}0.75 \text{ eV}$. В [15] был сделан вывод о том, что центры глубокого бора имеют донорные свойства, что противоречит результатам работы [16], где сделан вывод об акцепторных свойствах центров глубокого бора.

Ряд анизотропных сигналов, приписанных глубокому бору, наблюдался методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) [17–20]. ОДМР-спектры были зарегистрированы по изменению интенсивности полосы люминесценции, связанной с глубоким бором в кристаллах $6H\text{-SiC}$ и $4H\text{-SiC}$. Было показано, что анизотропные спектры принадлежат нескольким типам центров, так как их относительные интенсивности изменялись внутри полосы люминесценции. Наиболее интенсивные линии магнитного резонанса характеризуются симметрией, близкой к аксиальной с осью вдоль гексагональной оси кристалла, и имеют *g*-факторы $g_{\parallel} \cong 2.02\text{--}2.03$ и $g_{\perp} \cong 2.0$. Низкая разрешающая способность метода ОДМР не позволила зарегистрировать сверхтонкую структуру бора и однозначно доказать принадлежность указанных спектров бору.

Микроскопическая структура центров глубокого бора может быть установлена только с помощью методов ЭПР и ДЭЯР. Предварительные результаты по обнаружению и исследованию ЭПР глубокого бора приведены в [21, 22].

Диффузия бора в 6H-SiC эпитаксиальные пленки или объемные кристаллы приводит к появлению в этих кристаллах широкой полосы высокотемпературной люминесценции в желтой спектральной области. Спектры ЭПР эпитаксиальной пленки 6H-SiC, в которую была проведена диффузия ^{11}B , показаны на рис. 5. Спектры зарегистрированы при разных ориентациях магнитного поля относительно *c*-оси кристалла при температуре 5 К. Как видно из этого рисунка, спектры имеют существенную анизотропию. Для ориентации магнитного поля вдоль гексагональной оси кристалла и близких к этой ориентаций спектр можно разделить на две части: высокополевую и низкополевую. Высокополевая часть спектра ЭПР (в диапазоне 3260–3285 Г) и низкополевая часть спектра (в диапазоне 3230–3260 Г) принадлежат разным центрам, так как отношение интенсивностей этих сигналов зависит от образца. Высокополевой сигнал, который отмечен на рис. 5 символом *sB*, соответствует мелкому бору, поскольку этот спектр может быть описан спиновым гамильтонианом с *g*-факторами и константами СТВ мелкого бора для k_1 -, k_2 - и *h*-позиций [10].

Низкополевая часть спектра для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$ представляет собой две перекрывающиеся неразрешенные линии, которые отмечены на рис. 5 символом *dB*. Интенсивность этих линий коррелирует с характеристической высокотемпературной желтой люминесценцией и DLTS-спектрами центров глубокого бора. Эти низкополевые ЭПР-линии могут быть зарегистрированы в образцах, в которых наблюдалась желтая люминесценция и DLTS-сигналы глубокого бора. Высокотемпературный отжиг в течение 5 min при температуре 2350°C образца, в котором наблюдался спектр, представленный на рис. 5, приводит к исчезновению низкополевого сигнала и одновременно к исчезновению желтой люминесценции и DLTS-сигнала. После отжига в образце наблюдался только интенсивный сигнал ЭПР мелкого бора.

Таким образом есть все основания приписать низкополевой сигнал глубокому бору. Для однозначного подтверждения этого положения необходимо доказать, что сигналы ЭПР принадлежат бору, т. е. необходимо найти сверхтонкую структуру бора. В спектрах ЭПР на рис. 5 для углов 20–50° между направлением магнитного поля и *c*-осью кристалла видна разрешенная структура.

Природный бор содержит два стабильных изотопа: ^{10}B (природное содержание 19.8%) и ^{11}B (80.2%), имеющих ядерные спины (*I*) 3 и 3/2 соответственно. Отношение ядерных *g*-факторов $g_I(^{11}\text{B})/g_I(^{10}\text{B}) = 3$, где $g_I(^{11}\text{B})$ и $g_I(^{10}\text{B})$ — ядерные *g*-факторы атомов ^{11}B и ^{10}B соответственно.

На рис. 5 показан спектр ЭПР, наблюдавшийся в кристалле 6H-SiC с примесью изотопа ^{11}B . В этом случае спектр должен состоять из одной или нескольких групп линий по четыре эквидистантных линии в каждой группе. Качественно именно такая ситуация наблюдается на рис. 5 для углов 20–50°. Для углов, близких к 0°, разрешение исчезает. Измерения, сделанные на более высоких частотах, показали, что существует некоторый разброс в *g*-факторах ($\Delta g_{\parallel} \sim 0.003$) для ориентации $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, который приводит к исчезновению разрешения в спектре.

При замене изотопа ^{11}B на ^{10}B спектр должен существенно измениться, так как для этого изотопа сверхтонкая структура будет представлять собой семь неразрешенных компонент с расстоянием между

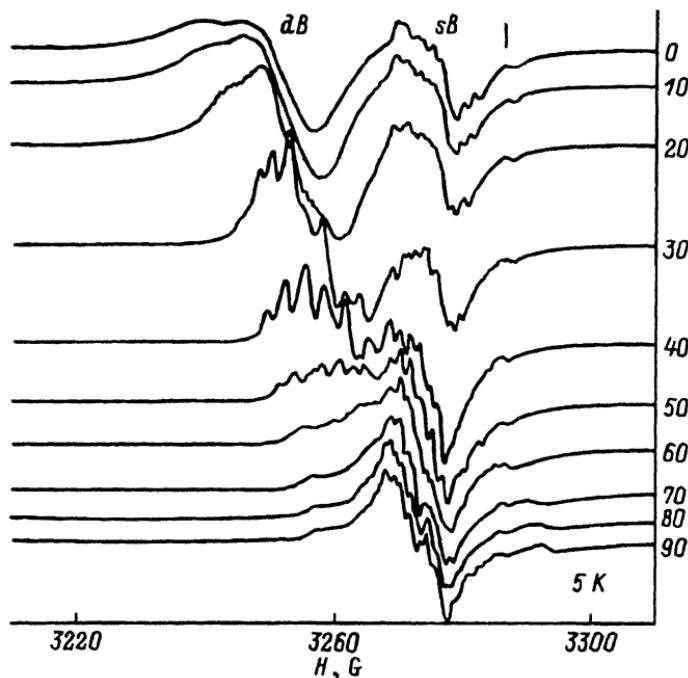


Рис. 5. Ориентационная зависимость спектров ЭПР глубокого бора в кристалле 6H-SiC : ^{11}B , зарегистрированная в X -диапазоне при температуре 5 К.

Вращение производилось в плоскости (11\bar{2}0) кристалла. Вертикальной меткой показана высокопольная компонента сверхтонкой структуры азота.

ними, в 3 раза меньшим по сравнению с изотопом ^{11}B , т. е. должна наблюдаться одна неразрешенная широкая линия.

В настоящей работе были приготовлены образцы 6H-SiC с примесью ^{10}B ; в этих образцах были зарегистрированы спектры ЭПР. Как и ожидалось, в спектрах ЭПР, приписываемых нами глубокому бору, разрешенная структура для углов 30–50° исчезла, а для ориентации $\text{B} \parallel$ с две перекрывающиеся широкие линии, обозначенные на рис. 5 как dB , несколько сузились. Таким образом, указанный спектр действительно связан с бором.

Спектры ЭПР глубокого бора приближенно могут быть описаны спиновым гамильтонианом (1) с аксиальной симметрией и спином $S = 1/2$. При температуре 5 К $g_{\parallel} = 2.028$ и 2.025 для двух перекрывающихся линий глубокого бора, $g_{\perp} \cong 2.0$. Было обнаружено, что g -факторы g_{\parallel} с увеличением температуры уменьшаются и приближаются к 2.0. При температуре выше 8 К разрешение ухудшается, и затем при температурах выше 10 К сигналы ЭПР глубокого бора исчезают и наблюдается только спектр ЭПР мелкого бора. СТВ с ^{11}B трудно анализировать, поскольку накладываются сигналы от трех различных позиций (k_1, k_2, h) бора в 6H-SiC. Для углов между 25 и 40° константа СТВ порядка 3 Г.

В спектрах ЭПР глубокого бора, зарегистрированных в кристаллах 6H-SiC, обогащенных изотопом ^{13}C , не наблюдалась разрешенная структура от взаимодействия с одним ядром ^{13}C . При этом в спек-

трے ЭПР мелкого бора подобная структура отчетливо регистрировалась. Таким образом, в отличие от мелкого бора для глубокого бора спиновая плотность не локализуется преимущественно на одном атоме углерода.

3) Скандий. Скандий в карбиде кремния является акцепторной примесью и служит активатором высокотемпературной люминесценции. После введения скандия в 6*H*-SiC *n*-типа в этом кристалле наблюдается интенсивная широкая полоса люминесценции, лежащая в желто-зеленой области спектра [23]. Предполагается [24], что главный излучательный рекомбинационный канал обусловлен переходами в донорно-акцепторных парах или между зоной проводимости и акцептором, где донором является азот, а акцептором — скандий. Таким образом, прослеживается аналогия с рекомбинационными процессами в SiC с примесью акцепторов бора, алюминия и галлия. Такая аналогия может иметь место, поскольку электронные конфигурации Sc ($3d4s^2$) и B, Al и Ga (ns^2np) (где $n = 2, 3$ и 4 для B, Al и Ga соответственно) близки.

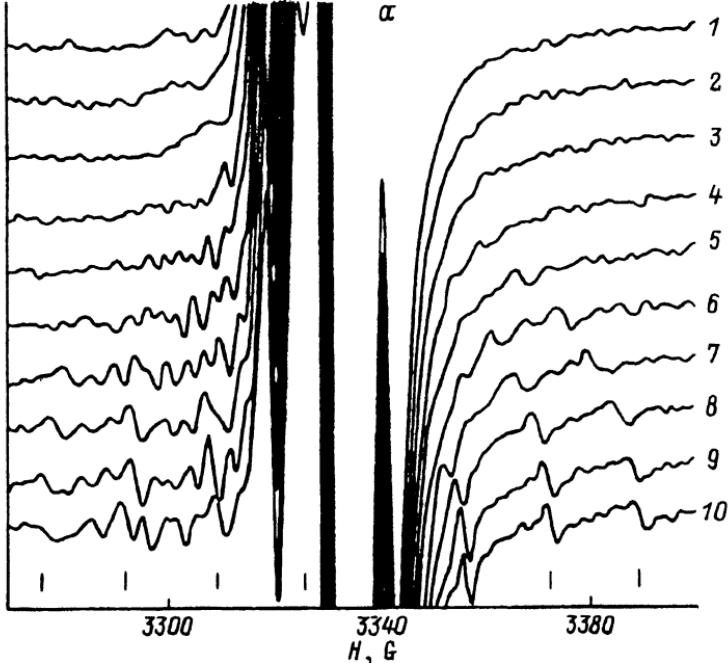
В обоих случаях недостает одного электрона для образования ковалентных связей с окружающими ионами. Энергия ионизации для акцепторов скандия, полученная в результате исследований методом фотоемкостной спектроскопии [25], примерно равна 0.55 eV. Ранее положение акцепторного уровня скандия было оценено как 0.5–0.6 eV на основании холловских и оптических измерений [26].

Насколько нам известно, к настоящему времени нет публикаций по исследованию ЭПР скандия в SiC. Имеется несколько работ [18–20], в которых приведены результаты исследований эпитаксиальных пленок 6*H*-SiC:Sc и 4*H*-SiC:Sc методом ОДМР. В этих работах ОДМР регистрировался по изменению интенсивности широкой полосы люминесценции, характерной для кристаллов с примесью скандия. Люминесценция была спиново-зависимой, и ее интенсивность увеличивалась в момент резонансных переходов между зеемановскими уровнями, вызванных поглощением микроволновой мощности.

В настоящей работе методом ЭПР исследованы кристаллы, в которых ранее наблюдалась сигналы ОДМР. На рис. 6, *a* представлены ориентационные зависимости спектров ЭПР, зарегистрированных в эпитаксиальной кристаллической пленке 6*H*-SiC:Sc. Измерения проводились в *X*-диапазоне при температуре 4.5 K. Вращение производилось в плоскости (1120) кристалла. В центре спектра наблюдается очень интенсивный сигнал доноров азота. Кроме того, видны группы линий по обеим сторонам от сигнала азота, для объяснения которых необходимо рассмотреть ожидаемые спектры для акцепторов скандия в SiC.

Природный скандий содержит только один стабильный изотоп ^{45}Sc с ядерным спином $I = 7/2$ и ядерным магнитным моментом, равным $4.7491\mu_N$. Таким образом, в спектре ЭПР должно наблюдаться несколько групп линий равной интенсивности по восемь эквидистантных линий в каждой группе. Расстояние между линиями в каждой группе определяется величиной СТВ неспаренного электрона с ядерным магнитным моментом скандия.

На рис. 6, *a* действительно можно выделить по крайней мере две такие группы линий, одна из этих групп показана метками. К сожалению, из-за наложения сильного сигнала азота нет возможности



б

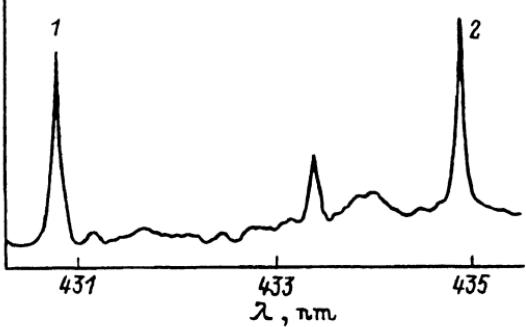


Рис. 6. а) Спектры ЭПР, зарегистрированные в эпитаксиальной кристаллической пленке 6H-SiC:Sc (измерения проводились в X-диапазоне для различных ориентаций магнитного поля относительно гексагональной оси кристалла, температура регистрации 4.2 К, вращение производилось в плоскости $\{11\bar{2}0\}$ кристалла). б) Часть спектра фотолюминесценции, зарегистрированного в том же кристалле: бесфоновые линии 1 и 2 принадлежат скандию, более слабая линия между ними является известной линией A_0 титана.

проследить ориентационные зависимости во всем диапазоне изменения магнитных полей и углов. Тем не менее спектры могут быть описаны спиновым гамильтонианом (1), где $S = 1/2$ и $I = 7/2$. Ось z направлена вдоль c -оси кристалла, ось x направлена перпендикулярно и лежит в одной из плоскостей $\{11\bar{2}0\}$, ось y направлена перпендикулярно этой плоскости. Имеются три магнитно-неэквивалентных положения дефекта, соответствующие трем плоскостям типа $\{11\bar{2}0\}$. Параметры спинового гамильтониана, описывающие наблюдаемые спектры, имеют следующие величины: $g_x = 2.001$, $g_y = 2.016$, $g_z = 2.008$, $A_x = 15.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_y = 3.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_z = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Точность определения g -факторов ± 0.002 , констант СТВ $\pm 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Приведены абсолютные значения констант СТВ.

Чтобы скоррелировать наблюдавшиеся спектры ЭПР с оптическими исследованиями, в данном кристалле была измерена фотолюминесценция. Наряду с обычной для кристалла 6H-SiC:Sc интенсивной

широкой полосой люминесценции в желто-зеленой части спектра наблюдались две бесфоновые линии люминесценции с обеих сторон от известной линии титана A_0 . Эти линии, имеющие длины волн 430.8 и 434.9 nm при температуре 1.8 K, показаны на рис. 6, б и обозначены цифрами 1 и 2 соответственно. Ранее эти линии были обнаружены в подобных эпитаксиальных пленках, выращенных Е.Н. Моховым и А.Д. Роенковым, в работе [27], однако при этом линия A_0 титана была гораздо интенсивнее линий, приписываемых скандию. В данном образце, характеризующемся наиболее интенсивными спектрами ЭПР и ОДМР, линии скандия имеют значительно большую интенсивность, чем линии титана. Вероятно, что скандий тушит люминесценцию титана.

3. Обсуждение результатов

1) Бериллий. К настоящему времени методами ЭПР и ОДМР исследованы спектры ЭПР мелких акцепторов бора [9,10], алюминия [28–30] и галлия [19,20,29]. Положения акцепторных уровней в кристалле 6H-SiC, отсчитываемых от дна валентной зоны, по данным оптических измерений соответствуют следующим значениям энергий (в meV): для алюминия 239. (h -позиция) и 248.5 (k_1 , k_2), для галлия 317 (h) и 333 (k_1 , k_2) [31] и для мелкого бора 300 [14]. Несмотря на близость энергетических уровней акцепторов, существует принципиальное различие в спектрах ЭПР этих центров. Спектры ЭПР алюминия и галлия имеют ярко выраженные ориентационные зависимости с аксиальной симметрией вдоль c -оси. Эти зависимости подобны теоретическим для свободных дырок в гексагональных модификациях SiC с $g_{\parallel} = 4$ и $g_{\perp} = 0$. При этом g_{\parallel} меньше четырех из-за подавления спин-орбитального взаимодействия. Такие зависимости отражают симметрию валентной зоны кристалла и носят так называемый массоподобный (effective-mass-like) характер. При этом волновая функция сильно локализована, и, по нашим оценкам [18–20], на ядрах алюминия и галлия находится примерно 3 и 5 % спиновой плотности соответственно.

Для мелких акцепторов бора ситуация существенно отличается: анизотропия спектров ЭПР чрезвычайно мала и при низких температурах симметрия является аксиальной вдоль c -оси только для акцепторов бора в h -позициях. В позициях k_1 и k_2 ось z совпадает с остальными направлениями связей Si-C (не совпадающими с c -осью). При этом во всех случаях спиновая плотность локализована главным образом на одном из ближайших к бору атомах углерода [10]. Величина спиновой локализации на атоме бора, занимающем позицию Si, в мелком акцепторе мала и сравнима с подобными величинами для акцепторов алюминия и галлия, однако в последних двух случаях спиновая плотность, по-видимому, распределена равномерно вокруг примеси. Для выяснения причины такого отличия свойств мелких акцепторов бора от свойств алюминия и галлия требуются теоретические расчеты на атомном уровне. Очевидно, что положение энергетических уровней мелких акцепторов не играет решающей роли, так как уровни бора лежат между уровнями алюминия и галлия.

В настоящей работе предлагается следующее объяснение указанных наблюдений. Предполагается, что решающую роль играет разли-

чие в размерах бора и алюминия и галлия. Различие в ионных радиусах между акцептором и кремнием $\Delta R = R(A^{3+}) - R(Si^{4+})$ равно -0.19 , $+0.09$ и $+0.20$ для $A = B$, Al и Ga соответственно. Выбор ионных радиусов базировался на упрощенном предположении, что кристалл SiC состоит из ионов Si в валентном состоянии Si^{4+} и связывающих электронов. В такой модели акцептор находится в валентном состоянии A^{3+} . Ионные радиусы Si^{4+} и A^{3+} ($A = B$, Al и Ga) взяты из таблиц фирмы «Birkel». Таким образом, физические свойства мелких акцепторов зависят от соотношения между размерами акцептора и кремния. Для бора, радиус которого меньше радиуса кремния, характерно нецентральное (off-centre) положение бора. При этом бор смещается из своего равновесного положения в центре тетраэдра и располагается ближе к центру плоскости, образованной тремя ближайшими атомами углерода (возможность такого сдвига для кубического карбида кремния рассматривалась в [10]). В результате нарушается sp^3 -гибридизация, и спиновая плотность перераспределяется на четвертый атом углерода, отстоящий на большем расстоянии от атома бора. Вследствие этого в плоскости образуется правильная треугольная группировка вокруг центрального атома бора типа BC_3 с sp^2 -гибридизацией. Координация каждого атома углерода тетраэдрическая. Подобная схема наблюдалась, например, в молекулах $B(CH_3)_3$ и $Al(CH_3)_3$. Мы полагаем, что подобные модели реализуются как для гексагональной позиции бора, так и для квазикубических. В последних случаях сдвиги бора происходят вдоль направлений связей $Si-C$, не совпадающих с осью c . Для Al и Ga , имеющих атомные радиусы больше радиуса Si , реализуются, очевидно, центральное положение примеси и sp^3 -гибридизация и как следствие массоподобные свойства акцепторов.

Как показали настоящие исследования, свойства мелкого акцептора бериллия, атомный радиус которого сравним с радиусом бора и меньше радиуса кремния ($\Delta R = R(Be^{2+}) - R(Si^{4+}) = -0.07$), частично подобны мелкому бору и, следовательно, существенно отличаются от свойств алюминия и галлия. При этом спиновая плотность на бериллии примерно в 2–3 раза выше, чем на боре. Дополнительная структура, показанная на рис. 1, обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с ядром кремния ^{29}Si , причем соотношение интенсивностей для главных линий и сателлитов равно ~ 13 . Такое соотношение соответствует ситуации, когда изотоп ^{29}Si равновероятно может находиться в одном из трех эквивалентных положений кремния. Поскольку взаимодействия с углеродом наблюдать не удалось, по аналогии с мелким бором большая часть спиновой плотности для акцепторов бериллия, по-видимому, локализована на ближайшем к бериллию атоме углерода. Оставшаяся часть спиновой плотности распределена между ближайшими к углероду тремя атомами кремния и одним атомом бериллия (замещающим четвертый атом кремния). По-видимому, подобно мелкому бору бериллий также занимает нецентральное положение: сдвигается из центра тетраэдра по направлению к центру плоскости трех атомов углерода и удаляется от четвертого атома углерода с наибольшей спиновой плотностью.

Как показали настоящие исследования, при низких температурах все центры бериллия имеют, по-видимому, симметрию, близкую к аксиальной, с направлением симметрии вдоль c -оси кристалла. Это существенно отличает бериллий от мелкого бора, у которого аксиальная

симметрия при низких температурах наблюдалась только для бора в *h*-позиции. При повышении температуры симметрия центров берилля (которые мы приписываем к квазикубическим позициям) понижается, т. е. структура центров претерпевает существенные изменения. Выяснение природы таких изменений требует дополнительных исследований. Следует учитывать, что бериллий в отличие от мелкого бора является двойным акцептором и характеризуется более сложной системой энергетических уровней; следовательно, температурные изменения спектров ЭПР могут быть обусловлены как электрон-фононными взаимодействиями, так и перезаселением энергетических уровней.

2) Глубокий бор. Центр глубокого бора имеет симметрию, близкую к аксиальной. При этом анизотропия *g*-фактора примерно на порядок больше по сравнению с мелким бором. Константа СТВ $\sim 3\text{G}$.

Основываясь на симметрии глубокого бора, близкой к аксиальной, сильной анизотропии спектров ЭПР, результатах исследований спектров ЭПР глубокого бора в кристаллах, обогащенных изотопом ^{13}C , мы полагаем, что глубокий бор является акцептором и представляет собой пару $B_{\text{Si}} - v_{\text{C}}$ с направлением связи вдоль *c*-оси кристалла. Учитывая тот факт, что при этой модели легко достигается другая конфигурация $B_{\text{Si}} - v_{\text{Si}}$ путем простого перехода бора из кремниевой позиции в углеродную, делается вывод о возможности бистабильной конфигурации для глубокого бора. При этом глубокий бор может иметь донорные свойства, которые наблюдались в [15]. Акцепторное или донорное поведение глубокого бора может зависеть от относительного содержания донорных и акцепторных примесей в кристалле, т. е. от позиции уровня Ферми.

Спектры ЭПР, подобные глубокому бору, нам удалось также наблюдать в кристаллах, активированных галлием и алюминием. Качественно ориентационные зависимости спектров ЭПР для глубокого бора и новых спектров алюминия и галлия близки, только *g*-факторы g_{\parallel} существенно большие для центров алюминия и галлия. При этом, как и в случае с глубоким бором, для ориентации, близкой к $\mathbf{B} \parallel \mathbf{c}$, имеется существенный разброс *g*-факторов и линии сильно уширены, что особенно хорошо видно на спектрах ЭПР, зарегистрированных на высоких частотах. Для центров алюминия $g_{\parallel} \cong 2.1 - 2.19$ и галлия $g_{\parallel} \cong 2.16 - 2.19$, а $g_{\perp} \cong 2.0$ в обоих случаях. Эти величины существенно отличаются от параметров спектров ЭПР мелкого алюминия и мелкого галлия. В случае галлия удалось наблюдать сверхтонкую структуру от галлия, причем, как и в случае с глубоким бором, эта структура разрешалась в ориентациях магнитного поля под углами $20 - 40^\circ$ по отношению к *c*-оси кристалла. Константа СТВ с ядром галлия ^{69}Ga составляла $\sim 40\text{G}$, т. е. она близка к константе СТВ мелкого галлия [29]. Важно отметить, что подобное соотношение для констант СТВ наблюдалось также для глубокого и мелкого бора. Назовем новые центры по аналогии с бором «глубокий алюминий» и «глубокий галлий», хотя, насколько нам известно, до сих пор считалось, что только бор имеет глубокие уровни.

Известно, что кристаллы карбида кремния имеют также свойства ионных соединений и их можно записать в виде формулы $\text{Si}^+ \text{C}^-$ [14]. Центры со структурной моделью, подобной предложенной нами, для глубокого бора встречаются также в ионных кристаллах. Например, таким центром в щелочно-галоидных кристаллах является так называ-

емый A_F -центр [32,33], представляющий собой катионно-анионную дивакансию с примесным атомом (Ag , Ga , In и т. д.), который может двигаться внутри этой диваканси из катионного в анионное положение в результате захвата электрона. Для парамагнитной ситуации, когда примесный атом находится в катионной вакансии, неспаренный электрон почти равномерно распределен между примесным атомом и анионной вакансией, т. е. дефект обладает как свойствами атома примеси, так и F -центра. Поэтому мы полагаем, что подобная структура может реализоваться в SiC для глубоких центров бора, алюминия и галлия. Результаты ЭПР-исследований комплексных центров алюминия и галлия будут представлены в последующей публикации.

Следует отметить одно важное обстоятельство. Наличие глубокого бора в кристаллах обычно приводит к резкому увеличению коэффициента диффузии бора. Ранее предполагалось, что в этом случае должны существовать ассоциаты B_C и v_C . Однако с такой конфигурацией трудно связать наблюдавшиеся спектры ЭПР для глубокого бора. Предлагаемая нами конфигурация $\text{B}_\text{Si}-v_\text{C}$ фактически может служить источником B_C при высоких температурах, поскольку бор может легко перейти в позицию углерода с последующим развалом комплекса $\text{B}_\text{C}-v_\text{Si}$ на B_C и v_Si . При этом необходимо иметь дополнительные ваканси углерода. Возможно, именно наличие этих вакансий вблизи центров глубокого бора, алюминия и галлия приводит к некоторому разбросу g -факторов, о котором упоминалось выше. Другой причиной такого разброса g -факторов могут быть динамические процессы, поскольку g_{\parallel} для глубокого бора (а также для глубокого алюминия и глубокого галлия) резко зависит от температуры и приближается к $g_{\perp} \cong 2.0$ при повышении температуры.

3) Скандиний. Спектры ЭПР скандия, зарегистрированные традиционным методом ЭПР в настоящей работе, не совпадают с сигналами, наблюдавшимися ранее в ОДМР-исследованиях. Это свидетельствует в пользу того, что в ОДМР-исследованиях, по-видимому, наблюдались экситоны с электронным спином $S > 1/2$, локализованные на акцепторах скандия, подобно тому как в кристаллах с примесью титана были зарегистрированы спектры ОДМР-триплетных экситонов, локализованных на изоэлектронной примеси титана [34]. Как и в случае с титаном, спектры ЭПР экситонов не могут быть зарегистрированы традиционным методом ЭПР из-за короткого времени жизни и, следовательно, низкой концентрации. В связи с обнаружением бесфононных линий в спектре люминесценции скандия (рис. 6, б), близких по расположению к бесфононным линиям экситонов, локализованных на титане, аналогия между скандием и титаном проявляется и в спектре люминесценции. Это служит дополнительным подтверждением нашего вывода в этой работе о том, что спектры ОДМР соответствуют экситонам, связанным с Sc .

В настоящей работе методом ЭПР были зарегистрированы спектры ЭПР центров с электронным спином $S = 1/2$ и ядерным спином $I = 7/2$. Представляется весьма вероятным, что наблюдаемый спектр ЭПР принадлежит акцепторам скандия. Удалось зарегистрировать спектры ЭПР только для одной позиции скандия в решетке $6H\text{-SiC}$. Предполагается, что скандий замещает кремний (маловероятно, что скандий может занять место углерода, атомный радиус которого существенно меньше радиуса скандия) и находится в регулярном окружении подобно мелким акцепторам бора, алюминия и галлия. При этом симметрия

спектров ЭПР', в которых проявляются три магнитно-нейквистовские центры, обусловлена перераспределением спиновой плотности и, возможно, нецентральным положением атома скандия, например сдвигом в плоскости (T120) в направлении оси x . Альтернативная возможность — это дефект типа глубокого бора, т.е. центр обладает более сложной структурой и наряду с атомом скандия в нем входит другой дефект. Следует отметить, что симметрия центра близка к симметрии пары Ti-N^[35,36], однако характерная для атомов азота сверхтонкая структура не наблюдалась.

Авторы выражают благодарность В. Грачеву за предоставление его программы «R-Spectr» для расчетов спектров ЭПР, А.Г. Бадаляну и В.А. Храмцову за помощь в некоторых ЭПР-экспериментах, а также А.Д. Роенкову за предоставление кристаллов, активированных скандием.

Работа была частично поддержана Международным научным фондом (International Science Foundation) по проектам NU1000 и NU1300.

Список литературы

- [1] Vodakov Yu.A., Mokhov E.N. Diffusion and Solubility of Impurities in Silicon Carbide: Silicon Carbide-73. South Carolina Univ. Press. (1974). P. 508-519.
- [2] Vodakov Yu.A., Mokhov E.N., Ramm M.G., Roenkov A.D. Krist. und Techn. **14**, 729 (1979).
- [3] Маслаковец Ю.П., Мохов Е.Н., Водаков Ю.А., Ломакина Г.А. ФТТ **10**, 3, 809 (1968); Водаков Ю.А., Ломакина Г.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г., Радованова Е.И. ФТТ **20**, 2, 448 (1978).
- [4] Thewalt M.L.W., Watkins S.P., Ziemelis U.O., Lightowers T.C., Henry M.O. Solid State Commun. **44**, 5, 573 (1982).
- [5] Соколов В.И., Макаров В.В., Мохов Е.Н., Ломакина Г.А., Водаков Ю.А. ФТТ **10**, 10, 3022 (1968).
- [6] Мохов Е.Н., Водаков Ю.А., Ломакина Г.А. В кн: Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников. Л. (1979). С. 136.
- [7] Водаков Ю.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г. Неорганические материалы **19**, 7, 1086 (1983).
- [8] Ломакина Г.А. ФТТ **7**, 2, 600 (1965).
- [9] Woodbury H.H., Ludwig G.W. Phys. Rev. **124**, 1083 (1961).
- [10] Зубатов А.Г., Зарицкий И.М., Лукин С.Н., Мохов Е.Н., Степанов В.Г. ФТТ **27**, 2, 322 (1985).
- [11] Петренко Т.Л., Тесленко В.В., Мохов Е.Н. ФТП **26**, 9, 1556 (1992).
- [12] Mueller R., Feige M., Greulich-Weber S., Spaeth J.-M. Semicond. Sci. Technol. **8**, 1377 (1993).
- [13] Kuwabara H., Yamada S. Phys. Stat. Sol. (a) **30**, 739 (1975); Ikeda M., Matsunami H., Tanaka T. Phys. Rev. **B22**, 2842 (1980).
- [14] Pensl G., Helbig R. Festkoerperprobleme: Advances in Solid State Physics **30** / Ed. U. Roessler Vieweg Braunschweig (1990). V. 30. P. 133-156.
- [15] Sutrop W., Pensl G., Lanning P. Appl. Phys. **A51**, 231 (1990).
- [16] Ballandovich V.S., Mokhov E.N. Semiconductors **29**, 187 (1995).
- [17] Романов Н.Г., Ветров В.А., Баранов П.Г., Мохов Е.Н., Одинг В.Г. Письма в ЖТФ **11**, 19, 1168 (1985).
- [18] Baranov P.G., Romanov N.G., Vetrov V.A., Oding V.G. Proc. 20th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors / Ed. E.M. Anastassakis and J.D. Joannopoulos. Singapore. World Scientific (1990). V. 3. P. 1855.
- [19] Baranov P.G., Romanov N.G. Appl. Magn. Res. **2**, 361 (1991).
- [20] Baranov P.G., Romanov N.G. Mater. Sci. Forum **83-87**, 1207 (1992).
- [21] Baranov P.G., Khramtsov V.A., Mokhov E.N. Semicond. Sci. Technol. **9**, 1340 (1994).

- [22] Baranov P.G., Mokhov E.N. Proc. 6th Int. Conf. on Silicon Carbide and Related Materials. Kyoto (1995). To be published.
- [23] Вахнер Х., Таиров Ю.М. ФТТ **11**, 9, 2440 (1969).
- [24] Ломакина Г.А., Соколов В.И., Водаков Ю.А. ФТП **16**, 7, 1244 (1982).
- [25] Балланович В.С. ФТП **25**, 2, 287 (1991)
- [26] Водаков Ю.А., Ломакина Г.А., Мохов Е.Н., Одинг В.Г., Семенов В.В., Соколов В.И. В кн.: Проблемы физики и технологии широкозонных полупроводников. Л. (1979). С. 164.
- [27] Haberstroh C. University of Erlangen-Nurnberg. Ph. D thesis (1993).
- [28] Dang Le Si, Lee K.M., Watkins G.D., Choyke W.J. Phys. Rev. Lett. **45**, 390 (1980).
- [29] Баранов П.Г., Ветров В.А., Романов Н.Г., Соколов В.И. ФТТ **27**, 11, 3459 (1985).
- [30] Schneider J., Maier K. Physica **B185**, 199 (1993).
- [31] Ikeda M., Matsunami H., Tanaka T. J. Lumin. **20**, 111 (1979)
- [32] Mel'nikov N.I., Baranov P.G., Zhitnikov R.A. Phys. Stat. Sol. (b) **46**, K73 (1971).
- [33] Баранов П.Г., Вещунов Ю.П., Житников Р.А., Романов Н.Г. Опт. и спектр. **50**, 3, 479 (1981); Баранов П.Г. ФТТ **25**, 3, 881 (1983).
- [34] Lee K.M., Dang Le Si, Watkins G.D., Choyke W.J. Phys. Rev. **B32**, 2273 (1985).
- [35] Вайнер В.С., Ильин В.А., Каракинов В.А., Таиров Ю.М. ФТТ **28**, 2, 363 (1986).
- [36] Maier K., Schneider J., Wilkening W., Leibenzeder S., Stein R. Mater. Sci. Eng. **B11**, 27 (1992).