

Зондирование волновой функции мелких доноров и акцепторов в карбиде кремния и кремнии путем исследования кристаллов с измененным изотопным составом методом электронного парамагнитного резонанса

© П.Г. Баранов, Б.Я. Бер, О.Н. Годисов*, И.В. Ильин, А.Н. Ионов, Е.Н. Мохов, М.В. Музафарова, А.К. Калитеевский*, М.А. Калитеевский, П.С. Копьев

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

* НТЦ — центротех,

198096 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ivan.lyin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2004 г.)

Изучено пространственное распределение волновых функций неспаренных электронов мелких доноров N в кристаллах SiC и мелких доноров P и As в кристаллах кремния путем исследования соответствующих кристаллов с измененным содержанием изотопов ^{29}Si и ^{13}C , имеющих ядерный магнитный момент. На основании настоящих данных ЭПР и ранее опубликованных исследований ДЭЯР показано, что распределение донорного электрона в SiC существенно зависит от политипа и кристаллического положения: в 4H-SiC неспаренный электрон распределен главным образом на s - и p -орбиталях Si, тогда как в 6H-SiC электрон преимущественно локализован на s -орбиталях C. При этом имеется существенное отличие в распределении электрона для донора N в гексагональной позиции, характеризующейся мелким уровнем, близким к уровню, полученному для этого материала в приближении теории эффективной массы, и для донора, занимающего квазикубическую позицию. В спектре ЭПР N в квазикубических позициях зарегистрирована сверхтонкая структура от сравнительно сильного взаимодействия с двумя первыми координационными сферами Si и C, которые однозначно идентифицированы. Вблизи N, занимающего квазикубическое положение, приближение теории эффективной массы нарушается, структура донора и распределение донорного электрона становятся низкосимметричными. В кремнии уменьшение содержания изотопа ^{29}Si привело к существенному сужению линий ЭПР мелких доноров P и As и увеличению интенсивности сигналов ЭПР, а также к сильному удлинению времени спин-решеточной релаксации T_1 . В результате появилась возможность изучать эти спектры селективно, оптически возбуждая определенную область кристалла для уменьшения T_1 и предотвращая насыщение сигнала ЭПР только в освещенных областях материала. Последнее обстоятельство может быть полезно при разработке материалов для квантовых компьютеров на основе доноров в кремнии и SiC.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 02-02-17605, 03-02-17645, 04-02-17632); программой РАН „Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника“, МНТЦ-проектом № 2630.

Карбид кремния (SiC) является одним из наиболее перспективных полупроводниковых материалов для создания электронных приборов, работающих в условиях высоких температур, агрессивных сред, больших мощностей и повышенных уровней радиации. Большая энергия связи между углеродом и кремнием (Si–C) делает SiC устойчивым к экстремальным воздействиям. Для создания приборов, использующих перенос электрических зарядов, необходимо легирование донорными и акцепторными примесями, в качестве которых главным образом используются азот или фосфор (n -тип), бор или алюминий (p -тип). Необходимость понимания электронной структуры донорных и акцепторных центров для дальнейшего улучшения электрических характеристик используемых материалов не вызывает сомнений. При этом в SiC, в отличие от других основных полупроводниковых материалов (кремния или соединений III–V), возникают дополнительные сложности из-за существования нескольких политипов SiC и соответственно на-

личия нескольких кристаллографических позиций доноров и акцепторов в этих политипах. Политипы 4H-SiC и 6H-SiC, являющиеся наиболее перспективными для практических применений, имеют общую гексагональную симметрию с осью симметрии c . Каждый атом Si окружен четырьмя атомами C, и наоборот. При рассмотрении вторых координационных сфер узлов в 4H-SiC можно выделить две неэквивалентные позиции в решетке: квазикубическую (k) и гексагональную (h). Для k -позиции двенадцать атомов во второй координационной сфере расположены как в кубической структуре цинковой обманки (zinc blende). Для h -позиций они расположены как в гексагональной структуре вюртцита (wurtzite). Эти положения равномерно распределены между углеродной и кремниевой подрешетками. В 6H-SiC таких неэквивалентных позиций три — две квазикубических (k_1 и k_2) и гексагональная (h). В качестве модельного объекта при теоретических расчетах важную роль играет кубический политип 3C-SiC,

в котором С-позиция имеет симметрию и ближайшее окружение, такие же как в кристалле кремния, тогда как Si-позиция имеет симметрию и ближайшее окружение, как в кристалле алмаза.

Доноры и акцепторы занимают разные замещающие позиции в SiC. Считается, что доноры азота замещают углерод, доноры фосфора — кремний, акцепторы бора или алюминия замещают кремний. При этом различные политипы существенно отличаются по зонной структуре, что приводит к различию эффективных масс носителей и, следовательно, к необходимости выбора материалов с оптимальными характеристиками для создания приборов.

Одной из важных характеристик примесей с мелкими уровнями является пространственное распределение их волновых функций, которое непосредственно связано с возможностью использования теории эффективной массы (ЭМ) для описания таких систем [1]. Существуют два основных метода зондирования волновых функций мелких доноров и акцепторов: исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов с измененным изотопным составом и метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Обе методики успешно опробованы при исследовании волновых функций центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах (*F*-центров в основном [2] и возбужденном [3] состояниях) и позволили установить природу этих центров, а также волновых функций мелких доноров в кремнии [4]. В общем ЭПР является одним из наиболее информативных методов исследования электронной структуры примесных и собственных дефектов в полупроводниках [5], включая донорные примеси азота, фосфора и мышьяка в соединениях четвертой группы периодической системы [4,6], а также мелких акцепторов в кремнии [7] и SiC [8,9]. ДЭЯР является развитием метода ЭПР для исследования главным образом систем, в которых сверхтонкое (СТ) взаимодействие не разрешается в спектрах ЭПР [4,10–12]. Для получения однозначных выводов о пространственном распределении волновой функции носителей совместное использование обеих методик является оптимальным, поскольку они взаимно дополняют друг друга. Исследования методом ДЭЯР являются наиболее полными, поскольку дают возможность определить как изотропные, так и анизотропные СТ-взаимодействия, т.е. найти степень локализации неспаренных электронов на *s*- и *p*-орбиталях. Однако всегда есть вероятность, что самые сильные СТ-взаимодействия могут быть пропущены в экспериментах по ДЭЯР, поскольку такие взаимодействия имеют место для малого количества ядер, следовательно, сигналы ДЭЯР имеют малую интенсивность для ядер изотопов с малым содержанием.

В SiC и углерод, и кремний имеют изотопы с ненулевым ядерным спином. Содержание изотопа ^{29}Si , имеющего ядерный спин $I = 1/2$, в природном кремнии составляет 4.67%, а содержание изотопа ^{13}C с тем же

ядерным спином $I = 1/2$ составляет 1.11%. Исследования ЭПР дают некую интегральную характеристику неразрешенных СТ взаимодействий и наиболее чувствительны к самым сильным взаимодействиям, которые вносят основной вклад в ширину линии. Из-за низкого содержания ^{29}Si и ^{13}C в природном кремнии и углероде разрешенная СТ-структура может быть пропущена в спектрах ЭПР или неоднозначно интерпретирована, поэтому исследование кристаллов, обогащенных изотопами, позволит решить и эту проблему.

Изменение содержания изотопов с ядерными магнитными моментами ^{29}Si в кремнии или ^{29}Si и ^{13}C в карбиде кремния приведет к изменению ширины линии ЭПР мелких доноров, поскольку эта ширина определяется в основном СТ-взаимодействием неспаренного электрона с окружающими ядрами ^{29}Si и ^{13}C . Рассмотрим этот вопрос количественно. Пусть ширина линии ЭПР определяется неразрешенной СТ-структурой, т.е. неоднородно уширена, что, как правило, выполняется для мелких доноров в кремнии, германии и карбиде кремния. Поскольку волновая функция дефекта в соответствии с теорией ЭМ распространяется на большое количество координационных сфер, много ядер изотопов ^{29}Si и ^{13}C вовлечены в сверхтонкие взаимодействия.

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

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

где C_n^m — число сочетаний из n элементов по m , f — относительная концентрация данного изотопа. $f(^{29}\text{Si}) = 0.0467$ и $f(^{13}\text{C}) = 0.0111$ — содержание изотопов ^{29}Si и ^{13}C в природном кремнии и углероде соответственно.

Формула для ширины на полувысоте неразрешенной линии ЭПР ΔB в случае, когда эта ширина определяется СТ-взаимодействиями, в общем имеет вид [4]

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

где под NX подразумевается ^{29}Si или ^{13}C , n_i — число эквивалентных мест для атомов X в i -й координационной сфере, a_i — константа СТ-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 ($I = 1/2$ для изотопов ^{29}Si и ^{13}C). Отметим, что g -фактор для мелких доноров может существенно (например, в германии) отклоняться от $g = 2$, что необходимо учитывать при расчете величины ΔB . Изотропное СТ-взаимодействие пропорционально плотности волновой функции на ядре центрального или лигандного атома (I) в соответствии с выражением

$a_l = (8\pi/3)g\mu_B g_l \mu_N |\psi(\mathbf{r}_l)|^2$, где g_l и μ_N — ядерный g -фактор и ядерный магнетон соответственно; $|\psi(\mathbf{r}_l)|^2$ — плотность волновой функции донорного неспаренного электрона в месте l .

Из формулы (2) следует, что концентрация изотопов с ядерными спинами оказывает существенное влияние на ширину линии при условии, что константа изотропного СТ-взаимодействия с этими изотопами достаточно велика. Основной вклад в ширину линии вносят несколько ближайших к примеси координационных сфер (речь не идет о возможных сильных СТ-взаимодействиях, которые разрешаются в спектрах ЭПР), поэтому малые СТ-взаимодействия для дальних координационных сфер могут быть найдены только методом ДЭЯР или оценены с использованием теории ЭМ. Естественно, из ширины линии ЭПР практически можно оценить только изотропные константы СТ-взаимодействия с ближайшими координационными сферами. Точные значения этих величин, а также анизотропные константы СТ-взаимодействия определяются с помощью метода ДЭЯР, например, для ряда мелких доноров в кремнии [4,10], мелких доноров азота в SiC [12] и мелких акцепторов бора в SiC [11].

В работе [12] для исследования доноров азота в кристаллах $4H$ -SiC (k -позиция) и $6H$ -SiC (позиции h , k_1 и k_2) был использован метод высокочастотного импульсного ДЭЯР. Также были сделаны предварительные эксперименты по исследованиям ЭПР кристаллов $4H$ - и $6H$ -SiC, обогащенных изотопом ^{13}C . Был сделан вывод о существенном различии в пространственном распределении волновых функций неспаренных электронов для политипов $4H$ -SiC и $6H$ -SiC. Основная часть спиновой плотности в $4H$ -SiC локализована в подрешетке Si на s - и p -орбиталях, причем доля p -орбиталей весьма существенна. В $6H$ -SiC для всех трех позиций доноров азота неспаренный электрон локализован преимущественно на s -орбиталях в углеродной подрешетке. Этот вывод был частично подтвержден путем исследования кристаллов $4H$ -SiC и $6H$ -SiC, обогащенных изотопом ^{13}C . Для окончательного решения проблемы необходимы исследования кристаллов с измененным изотопным составом как углерода, так и кремния, что и являлось целью настоящей работы. Следует добавить, что существует дополнительная проблема появления в ряде экспериментов изотропных сателлитов в спектрах ЭПР мелких доноров азота в k -позициях в $4H$ -SiC, которые авторы приписывают сильным СТ-взаимодействиям с четырьмя атомами углерода [13] или с одним атомом кремния [14]. Мы также наблюдали сателлиты для доноров азота в некоторых кристаллах $6H$ -SiC и $4H$ -SiC. Необходимы эксперименты в кристаллах с измененным содержанием изотопов, чтобы однозначно показать, являются ли наблюдаемые сателлиты разрешенной СТ-структурой от взаимодействия с атомами углерода и кремния в ближайших координационных сферах.

Для сравнения в настоящей работе были также исследованы спектры ЭПР мелких доноров фосфора и

мышьяка в кремнии с измененным изотопным составом, выращенном из тех же материалов, что и SiC.

Весьма важным основанием для исследований доноров в кристаллах с обедненным содержанием изотопов, имеющих ядерные магнитные моменты, является существенное увеличение интенсивности сигналов ЭПР. В таких кристаллах ширины линий ЭПР мелких доноров становятся существенно меньше и, как результат, интенсивности (амплитуды) сигналов ЭПР увеличиваются пропорционально отношению квадратов ширин линий в кристалле с природным и измененным содержанием изотопов. Увеличение интенсивности сигналов ЭПР позволяет проводить исследования тонких слоев полупроводниковых материалов, например, ионно-имплантированных слоев. Кроме того, в последнее время такие исследования вызывают большой интерес в связи с многочисленными и вполне естественными предложениями использовать подобные системы, а именно мелкие доноры в кристаллах Si, Ge, SiGe, SiC, для создания элементной базы при разработке квантовых компьютеров. При этом уменьшение концентрации ядер с магнитными моментами важно для замедления релаксационных спиновых процессов в этих системах. Ранее нами были исследованы сигналы ЭПР мелких доноров мышьяка в кристаллах германия с низким содержанием изотопа ^{73}Ge , имеющего ядерный магнитный момент [15], и наблюдалось существенное уменьшение ширин линий ЭПР.

1. Методика эксперимента

В настоящей работе методом ЭПР исследовалась серия образцов $6H$ -SiC и $4H$ -SiC в основном n -типа. В некоторых образцах азот был в значительной степени скомпенсирован бором, и соотношение интенсивностей спектров ЭПР азота и мелкого бора изменялось под действием ультрафиолетового облучения (УФ). Использовались образцы четырех типов: (1) с природным содержанием изотопов; (2) с низким содержанием изотопа ^{29}Si (менее 0.5% ^{29}Si), выращенные с использованием кремния, обогащенного изотопом ^{28}Si ; (3) с низким содержанием изотопа ^{29}Si (менее 0.5% ^{29}Si), выращенные с использованием кремния, обогащенного изотопом ^{30}Si ; (4) кристаллы $4H$ -SiC, обогащенные изотопом ^{13}C (обогащение $\sim 10\%$ и $\sim 15\%$), и $6H$ -SiC (обогащение $\sim 25\%$). Часть кристаллов $4H$ -SiC, обогащенных изотопом ^{13}C ($\sim 15\%$), выращивались на подложке $6H$ -SiC n -типа с природным содержанием изотопов. Подложка сошлифована до толщины менее $10\ \mu\text{m}$. В таких кристаллах исключалось наложение сигналов ЭПР доноров азота, зарегистрированных в подложке и в основном кристалле с измененным изотопным составом, поскольку сигналы ЭПР в политипах $4H$ -SiC и $6H$ -SiC не совпадают.

В каждом случае изменялся изотопный состав только одного элемента: Si или C.

Кристаллы SiC определенного изотопного состава выращивались сублимационным сандвич-методом [16]. В качестве источника паров SiC использовалась смесь кремния и углерода, содержащая вводимый изотоп, из которой синтезировался поликристаллический SiC. Далее источник помещался в замкнутый контейнер совместно с подложкой — монокристаллом SiC политипа 6H или 4H. Рост проводился в вакууме при температуре 1900–2000° в условиях, обеспечивающих воспроизводимый рост политипа подложки. Толщина выращиваемого кристалла составляла 0.5–1.0 mm.

Выращиваемые кристаллы имели проводимость *n*- или *p*-типа с концентрацией носителей 10^{16} – 10^{17} cm⁻³, вследствие присутствия фоновых примесей азота и бора. Тип проводимости зависел от направления роста. В направлении [0001]C росли кристаллы преимущественно *n*-типа, а кристаллы, выращенные в направлении [0001]Si, были *p*-типа.

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

Исследовался также номинально нелегированный кристалл ³⁰Si [17], в котором концентрация изотопа ²⁹Si была меньше 0.5%. Использовался исходный материал следующего изотопного состава: ²⁸Si — 0.499%, ²⁹Si — 0.496%, ³⁰Si — 99.005%.

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 K. Все спектры ЭПР, представленные на рисунках, зарегистрированы без накопления в результате одного сканирования.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Доноры азота в SiC. На рис. 1 приведены спектры ЭПР мелких доноров азота в трех кристаллах 6H-SiC: с природным содержанием изотопов, обогащенном изотопом ²⁸Si и в результате имеющем обедненное содержание (менее 0.5%) изотопа ²⁹Si, обогащенном изотопом ¹³C (~25%). Спектры зарегистрированы при температуре 40 K в ориентации магнитного поля $B \perp c$. Для кристалла, обогащенного изотопом ¹³C, представлены две ориентации $B \perp c$ и $B \parallel c$. Для азота в позициях k_1, k_2 наблюдается по три линии ЭПР, поскольку имеется только один изотоп азота ¹⁴N (распространенность 99.63%) с ядерным спином $I = 1$ (число линий равно $2I + 1$). Сигналы доноров N в позициях k_1, k_2 отличаются по параметрам, поэтому наблюдается расщепление линий. На рис. 1 вертикальными линиями обозначены сигналы ЭПР азота для позиций k_1, k_2 в ориентации $B \perp c$.

Спектры ЭПР мелких доноров азота описываются стандартным спиновым гамильтонианом в виде

$$\hat{H} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} + \sum_{i=1}^N \mathbf{S} \cdot \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{I}_i, \quad (3)$$

где первое слагаемое отражает зеемановское взаимодействие в магнитном поле B для центра со спином $S = 1/2$ и анизотропным электронным g -фактором в виде тензора \mathbf{g} , второе слагаемое отражает СТ-взаимодействие в виде тензора \mathbf{A} между неспаренным электроном мелкого донора и ядром ¹⁴N, имеющим ядерный момент $I = 1$, и третье слагаемое отражает СТ-взаимодействие с лигандами в виде тензора \mathbf{a}_i между неспаренным электроном мелкого донора и ядрами кремния ²⁹Si или ядрами углерода ¹³C, расположенными в эквивалентных местах в i -й координационной сфере. Это взаимодействие часто называют суперсверхтонким (ССТ). Неразрешенная СТ-структура в спектре ЭПР определяет ширину линии ЭПР.

Константа СТ-взаимодействия и g -фактор являются слабо анизотропными, характеризуются аксиальной сим-

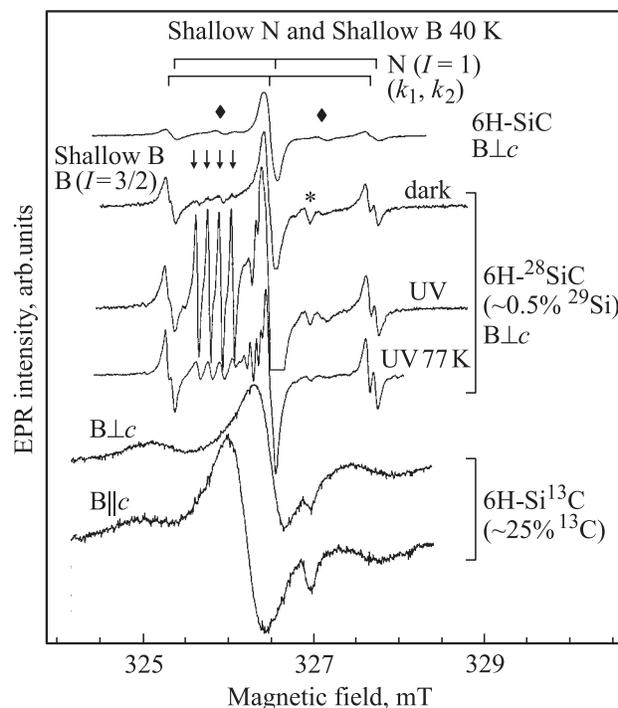


Рис. 1. Спектры ЭПР мелких доноров азота в трех кристаллах 6H-SiC: с природным содержанием изотопов; обогащенном изотопом ²⁸Si (< 0.5% изотопа ²⁹Si); обогащенном изотопом ¹³C (~25%). Спектры зарегистрированы при температуре 40 K в ориентации магнитного поля $B \perp c$. Для 6H-Si¹³C представлены ориентации $B \perp c$ и $B \parallel c$. Для кристалла с малым содержанием ²⁹Si показаны спектры, зарегистрированные до и после УФ межзонного оптического облучения; дополнительно представлен спектр при температуре 77 K. На всех спектрах, за исключением верхнего, присутствует реперный сигнал кварца, обозначенный звездочкой.

Таблица 1. Экспериментальные характеристики мелких доноров N в кристаллах 3C-SiC, 4H-SiC и 6H-SiC в различных позициях: энергии ионизации, долинно-орбитальное расщепление (v. o. splitting), g-факторы, изотропные (A_S) и анизотропные (A_P) константы СТ-взаимодействия и соответствующие им спиновые плотности для s- и p-электронов на N.

Политип SiC	Позиция	Энергия ионизации E_g , meV (долинно-орбитальное расщепление)	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_S , MHz	A_P , MHz	s , %	p , %	$s + p$, %
3C-SiC	k	54 (8.37)	2.0050	2.0050	3.5		0.19		0.19
4H-SiC	h	52.1 (7.6)	2.0055	2.0010	2.9	0.080	0.16	0.14	0.3
	k	91.8 (45.5)	2.0043	2.0013	50.97	0.004	2.8	0.007	2.81
6H-SiC	h	81 (12.6)	2.0048	2.0028	2.52	0.12	0.14	0.22	0.36
	k_1	137.6 (60.3)	2.0040	2.0026	33.221	0.004	1.83	0.007	1.84
	k_2	142.4 (62.6)	2.0037	2.0030	33.564	0.009	1.85	0.016	1.87
P		44 (11.7)	1.99850		117.53		0.9		0.9
As		49 (21.1)	1.99837		198.35		1.35		1.35

Примечание. Для сравнения аналогичные параметры приведены для мелких доноров P и As в кремнии.

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные ширины линий ЭПР в мТ для мелких доноров азота в k -позиции в 4H-SiC и в k_1 -позиции в 6H-SiC с различным содержанием изотопов ^{13}C и ^{29}Si ; природным, увеличенным содержанием ^{13}C (25% для 6H-SiC и 15% для 4H-SiC), уменьшенным содержанием ^{29}Si (0.5%).

Политип SiC	Эксперимент			Расчет		
	ΔB_{pp} (природное)	ΔB_{pp} (^{13}C)	ΔB_{pp} (^{29}Si)	ΔB_{pp} (природное)	ΔB_{pp} (^{13}C)	ΔB_{pp} (^{29}Si)
6H-SiC	0.13	0.5	0.12	0.12	0.55	0.11
4H-SiC	0.21	0.35	0.07	0.21	0.29	0.08

Примечание. В каждом эксперименте изменялось содержание только одного из изотопов.

метрией вдоль оси c . С учетом аксиальной симметрии компоненты тензора СТ-взаимодействия могут быть записаны в виде изотропной A_S и анизотропной составляющих A_P : $A_{\parallel} = A_S + 2A_P$ и $A_{\perp} = A_S - A_P$. Для взаимодействия с лигандными атомами, симметрия которых, как правило, не совпадает с осями кристалла, используются обозначения a и b для изотропной и анизотропной констант СТ-взаимодействия соответственно. В табл. 1 представлены экспериментальные характеристики для мелких доноров N в кристаллах 3C-SiC, 4H-SiC и 6H-SiC в различных позициях, найденные методами ЭПР и ДЭЯР [12,18]. Приводятся g-факторы, изотропные (A_S) и анизотропные (A_P) константы СТ-взаимодействия и соответствующие им спиновые плотности для s- и p-электронов.

В спектре на рис. 1, зарегистрированном в 6H-SiC с природным содержанием изотопов, видны дополнительные линии, расположенные между основными СТ-компонентами азота и обозначенные на рисунке ромбиками. Эти линии обусловлены взаимодействиями

с двумя эквивалентными атомами азота, возможно, в обменно-связанных парных центрах [15,19] или в центрах с более сложной структурой [15]. Поскольку в центре переходы одиночных и парных центров совпадают, наблюдается более интенсивная центральная линия. Для кристалла с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si показаны спектры, зарегистрированные без и после ультрафиолетового (UV) межзонного оптического облучения. При этом дополнительно показан спектр, зарегистрированный при 77 К. Видно некоторое увеличение интенсивности сигналов доноров азота и существенное увеличение интенсивности сигналов мелких акцепторов под действием оптического облучения. На рисунке стрелками показаны четыре СТ-перехода для мелких акцепторов бора в гексагональной позиции. Внизу представлены спектры ЭПР доноров азота в кристаллах, обогащенных изотопом ^{13}C (~25%), зарегистрированные в ориентациях $B \perp c$ и $B \parallel c$. На всех спектрах, за исключением верхнего, присутствует для калибровки сигнал кварца, обозначенный звездочкой.

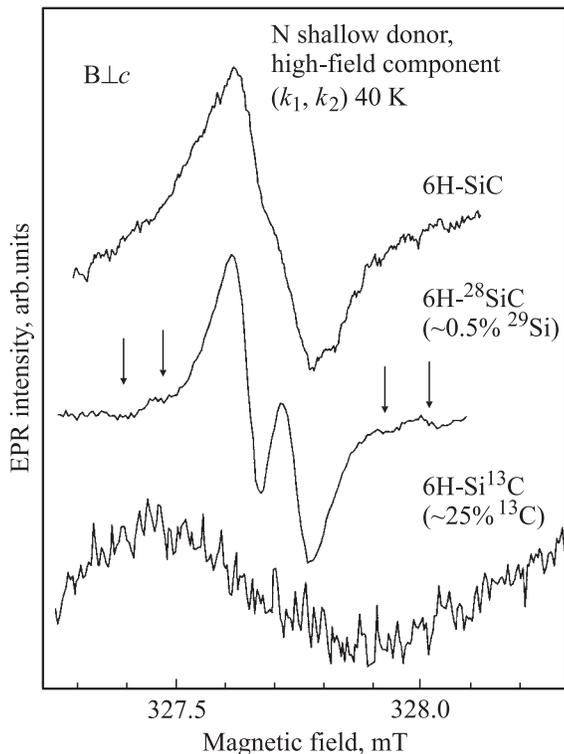


Рис. 2. Высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров азота в k -позициях, представленных на рис. 1, в увеличенном масштабе в ориентации $B \perp c$. Для кристалла с малым содержанием изотопа ^{29}Si стрелками показаны сателлиты.

Высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров азота в k_1 и k_2 позициях, представленных на рис. 1, приведены отдельно на рис. 2 в увеличенном масштабе. Видно незначительное сужение линий ЭПР при уменьшении концентрации изотопа ^{29}Si на порядок, приводящее к лучшему разрешению сигналов для позиций k_1, k_2 . В то же время обогащение изотопом ^{13}C приводит к существенному уширению линий ЭПР. Ширины линий ЭПР, зарегистрированные в кристаллах с природным и измененным содержанием изотопов, представлены в табл. 2. На рис. 2 для кристалла с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si видны дополнительные линии в виде сателлитов, симметрично расположенных относительно центральных линий и обозначенных стрелками. Подобные сателлиты видны для каждой из компонент сверхтонкой структуры азота в позициях k_1, k_2 (рис. 1), причем расщепление между линиями практически не зависит от ориентации кристалла и равно 0.5 мТ (14 МГц). Поскольку эти сателлиты зарегистрированы в кристаллах с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si , они могут быть обусловлены только СТ-взаимодействием с углеродом. В соответствии с природным содержанием изотопа ^{13}C соотношение интенсивностей свидетельствует о взаимодействии с четырьмя или пятью практически эквивалентными атомами углерода, причем это взаимодействие является

изотропным в пределах экспериментальной ошибки и одинаковым для позиций k_1 и k_2 .

На рис. 3 и 4 приведены результаты исследований мелких доноров азота в кристаллах $4H\text{-SiC}$, аналогичные представленным на рис. 1 и 2 для политипа $6H\text{-SiC}$. На рис. 3 показаны спектры ЭПР мелких доноров азота в трех кристаллах $4H\text{-SiC}$: (1) с природным содержанием изотопов, (2) обогащенном изотопом ^{28}Si и в результате имеющем малое содержание (менее 0.5%) изотопа ^{29}Si ; (3) обогащенном изотопом ^{13}C (~15%). Спектры зарегистрированы при температуре 40 К в ориентации магнитного поля $B \perp c$ и $B \parallel c$, спектр кристалла с природным содержанием изотопов зарегистрирован только в ориентации $B \parallel c$. Спектры в кристалле с малым содержанием изотопа ^{29}Si зарегистрированы при ультрафиолетовом возбуждении, поскольку при этом интенсивность сигналов доноров азота увеличилась примерно на порядок. На всех спектрах присутствует сигнал кварца, обозначенный звездочкой. На спектрах, зарегистрированных

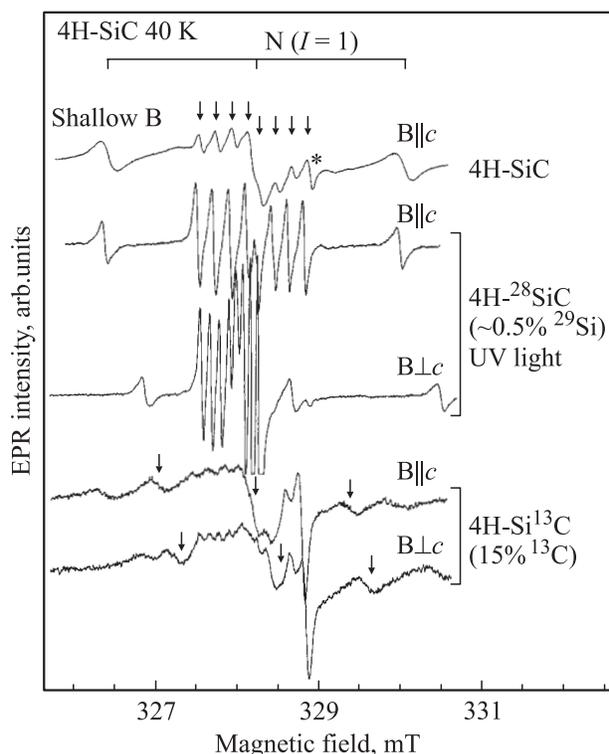


Рис. 3. Спектры ЭПР мелких доноров азота в $4H\text{-SiC}$: с природным содержанием изотопов; обогащенном изотопом ^{28}Si (~0.5% ^{29}Si); обогащенном изотопом ^{13}C (~15%). Спектры зарегистрированы при температуре 40 К в ориентации $B \parallel c$ и $B \perp c$, спектр кристалла с природным содержанием изотопов зарегистрирован в одной ориентации $B \parallel c$. Вертикальными метками отмечены линии ЭПР азота в позиции k только для ориентации $B \parallel c$. Спектры ЭПР кристалла с малым содержанием изотопа ^{29}Si зарегистрированы при ультрафиолетовом возбуждении. На всех спектрах присутствует сигнал кварца, обозначенный звездочкой. В спектре ЭПР кристалла, обогащенного изотопом ^{13}C , стрелками указаны линии ЭПР, принадлежащие донорам азота в подложке $6H\text{-SiC}$.

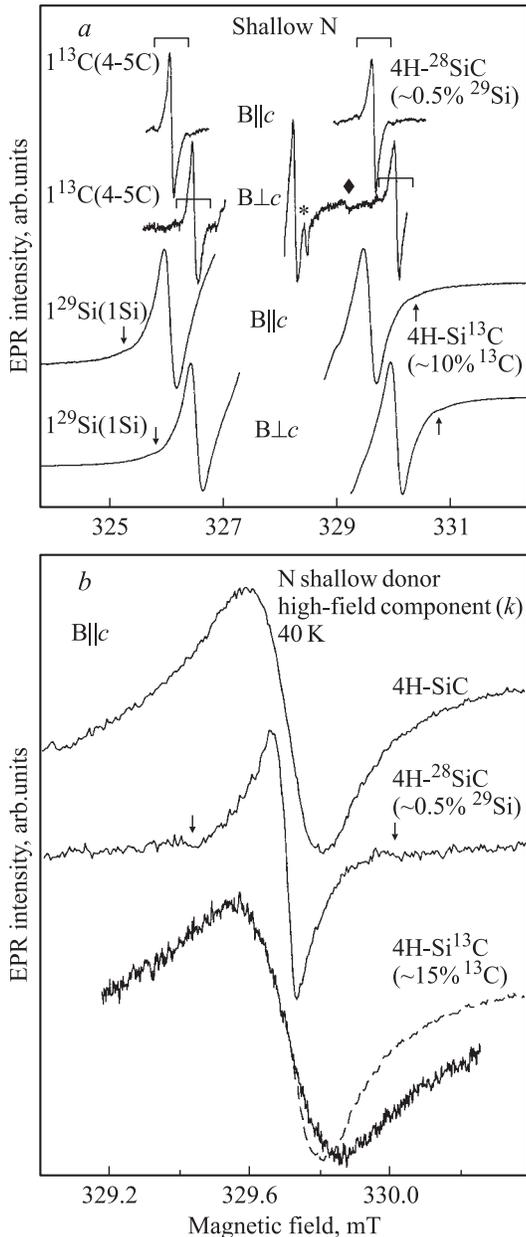


Рис. 4. ЭПР-спектры мелких доноров азота в $4H\text{-SiC}$. *a* — отдельные компоненты СТ-структуры азота, зарегистрированные в $4H\text{-SiC}$ с малым содержанием ^{29}Si при температуре 40 К (верхние два спектра) и в кристалле с повышенным содержанием изотопа ^{13}C при температуре 4.2 К (нижние два спектра) в ориентациях $B \parallel c$ и $B \perp c$. Пары спутанных линий, обусловленных СТ-взаимодействием с одним ядром изотопа ^{13}C , отмечены вертикальными метками. Стрелками показаны внешние линии пар спутанностей, приписываемых СТ-взаимодействию с одним ядром изотопа ^{29}Si . В скобках указано число эквивалентных атомов С или Si. Ромбиком показана одна из линий пар азота, звездочкой — сигнал кварца. Центральная линия СТ-структуры азота приведена только на одном спектре. *b* — представленные в увеличенном масштабе высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров азота в k -позиции в ориентации $B \parallel c$, приведенных на рис. 3. Для кристалла с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si стрелками показаны спутанности. Штриховой линией показана часть линии ЭПР для кристалла с природным содержанием изотопов.

стрированных в $4H\text{-Si}^{13}\text{C}$, стрелками отмечены сигналы доноров азота в остатках подложки $6H\text{-SiC}$, на которой выращен кристалл $4H\text{-SiC}$.

На рис. 4, *a* представлены отдельные компоненты СТ-структуры азота, зарегистрированные в кристалле $4H\text{-SiC}$ с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si при температуре 40 К (верхние два спектра) и в кристалле с повышенным содержанием изотопа ^{13}C при температуре 4.2 К (нижние два спектра) в ориентациях $B \parallel c$ и $B \perp c$. Пары спутанных линий, наблюдавшиеся в кристаллах с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si , отмечены вертикальными метками. В кристалле с повышенным содержанием изотопа ^{13}C стрелками показаны внешние линии пар спутанностей, которые приписываются СТ-взаимодействию с одним ядром изотопа ^{29}Si , равному 1.46 мТ (41 МГц). Ромбиком показана одна из линий пар азота, звездочкой — сигнал кварца. Центральная линия СТ-структуры азота приведена только на одном спектре.

Высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров азота в k -позиции в $4H\text{-SiC}$, представленных на рис. 3 и 4, *a*, приведены отдельно на рис. 4, *b* в увеличенном масштабе. Видно существенное сужение линий ЭПР при уменьшении концентрации изотопа ^{29}Si на порядок. В то же время, как видно из рисунка, обогащение изотопом ^{13}C не приводит к существенному уширению линий ЭПР. Таким образом, очевидно, что изменение ширины линий ЭПР в кристаллах с измененным изотопным составом существенно отличается в кристалле $4H\text{-SiC}$ от того, что наблюдалось в $6H\text{-SiC}$. Для кристалла с малым содержанием ^{29}Si видны две дополнительные линии, расположенные симметрично относительно центральной линии. Как видно из рис. 4, *a*, аналогичные спутанности наблюдались для других линий азота в k -позиции, причем их относительная интенсивность и расстояние между линиями практически не изменялись с изменением ориентации кристалла в магнитном поле, хотя положение всех линий изменялось из-за слабой анизотропии g -фактора доноров азота. Поскольку эти линии наблюдались в кристаллах с малым содержанием ^{29}Si , как и в случае кристалла $6H\text{-SiC}$, исключается предположение, что они обусловлены СТ-взаимодействием с ядрами ^{29}Si . Остается предположить, что эти спутанности обусловлены СТ-взаимодействием с ^{13}C , при этом в кристаллах с природным содержанием изотопа ^{13}C они маскировались более широкими линиями доноров азота. Соотношение интенсивностей, как и в случае кристалла $4H\text{-SiC}$, соответствует взаимодействию с четырьмя-пятью атомами углерода, и величина этого взаимодействия равна 0.6 мТ (16.8 МГц). В настоящей работе метод замены изотопов однозначно свидетельствует о том, что СТ-взаимодействие может быть только с углеродом. С этим утверждением согласуются результаты исследования кристаллов, обогащенных изотопом ^{13}C . На рис. 4, *b* видно, что форма линии ЭПР в кристалле с природным содержанием изотопа отличается от формы линии в кристалле, обогащенном изотопом ^{13}C ; крылья

линии ЭПР в последнем случае спадают значительно медленнее. Это продемонстрировано на нижнем спектре на рис. 4, *b*, где штриховой линией показана часть линии ЭПР для кристалла с природным содержанием изотопов. Наблюдаемая форма линии обусловлена наличием сателлитов, интенсивность которых существенно больше в кристаллах, обогащенных изотопом ^{13}C . В кристаллах $6H\text{-SiC}$ с природным содержанием изотопов наблюдались сателлиты, соответствующие практически изотропному СТ-взаимодействию с одним атомом Si, величина которого составляла 0.96 mT (26.9 MHz). Эти сателлиты в кристаллах с малым содержанием изотопа ^{29}Si не наблюдались.

2.2. Акцепторы бора в SiC. Во всех исследованных кристаллах присутствовала неконтролируемая примесь бора. Слабые сигналы ЭПР мелких акцепторов бора, представляющих собой атомы бора, замещающие кремний, как правило, наблюдались без оптического возбуждения, и их интенсивность существенно возрастала при межзонной оптической подсветке. Положение энергетических уровней для мелкого бора относительно края валентной зоны (E_V) составляют 0.27, 0.31 и 0.38 eV для *h*- и двух *k*-позиций в $6H\text{-SiC}$ соответственно. Сигналы ЭПР мелких акцепторов бора чрезвычайно информативны. В этих спектрах наряду с СТ-взаимодействием с бором наблюдается разрешенная СТ-структура от анизотропного взаимодействия с одним атомом углерода первой координационной сферы, на котором сосредоточено до 30% спиновой плотности, и практически изотропного взаимодействия (~ 28 MHz) с тремя эквивалентными атомами кремния второй координационной сферы [8,9,11]. Таким образом, эти спектры позволяли оценить содержание изотопа ^{29}Si в кристаллах, обогащенных изотопами ^{28}Si или ^{30}Si , и содержание изотопа ^{13}C в кристаллах, обогащенных этим изотопом. Ширины линий ЭПР мелких акцепторов бора, как и в случае мелких доноров азота, позволяли судить о пространственном распределении волновой функции мелких акцепторов. Таким образом, структура акцептора бора характерна для глубоких примесей, однако поскольку уровень бора, составляющий примерно 0.30 eV, сравнительно мелкий для SiC, принято его называть мелким (мелкий В). В работе [11] на основании исследований методом высокочастотного импульсного ДЭЯР сделан вывод о том, что спиновая плотность в основном локализована на атомах углерода, причем теория ЭМ, по-видимому, может быть использована только для сравнительно удаленных координационных сфер, СТ-взаимодействие с которым и определяет ширину линии ЭПР. Этот вывод подтверждается настоящими исследованиями, поскольку уменьшение содержания изотопа ^{29}Si более чем на порядок практически не изменило ширину линии ЭПР мелкого бора, тогда как увеличение содержания изотопа ^{13}C (примерно в 20 раз) привело к существенному уширению линий ЭПР.

2.3. Мелкие доноры фосфора и мышьяка в кремнии ^{30}Si . На рис. 5 показан спектр ЭПР мел-

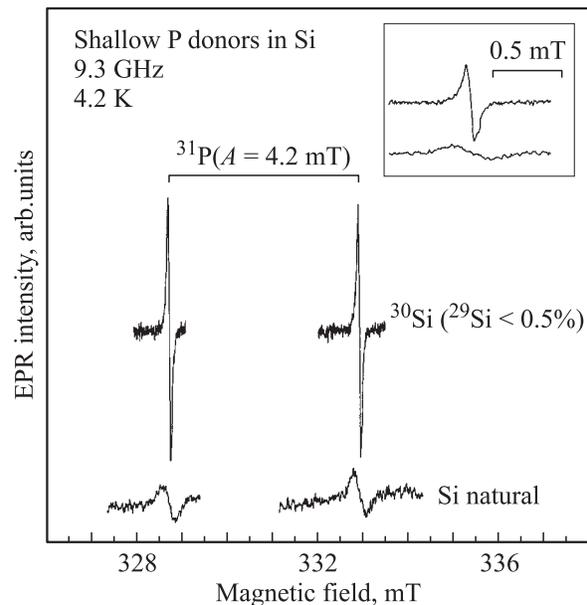


Рис. 5. Спектры ЭПР мелких доноров фосфора, зарегистрированные в кристалле ^{30}Si при температуре 4.2 К при межзонном световом возбуждении и в природном кремнии. На вставке в увеличенном масштабе приведены высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров фосфора, зарегистрированные в ^{30}Si (верхняя линия) и природном кремнии (нижняя линия). Ориентация кристалла не фиксирована, поскольку спектр ЭПР мелких доноров изотропный.

ких доноров фосфора, зарегистрированный в кристалле кремния, обогащенном изотопом ^{30}Si , т. е. с пониженным содержанием изотопа ^{29}Si , при температуре 4.2 К при оптической межзонной подсветке. Там же для сравнения приведен спектр ЭПР фосфора, зарегистрированный в природном кремнии. На вставке в увеличенном масштабе представлена высокополевая линия фосфора в обоих кристаллах. Видно, что в кристалле с пониженным содержанием изотопа ^{29}Si (менее 0.5%), имеющего ядерный магнитный момент, ширина линии, равная 0.06 mT, резко сужается по сравнению с шириной линии в кристалле с природным содержанием кремния, равной 0.26 mT. Согласно выражению (2), такое сужение соответствует содержанию изотопа ^{29}Si , равному $\sim 0.25\%$, т. е. примерно в два раза меньшему, чем приведено выше в соответствии с паспортом материала [17].

На рис. 6 показан спектр ЭПР мелких доноров фосфора и мышьяка, зарегистрированный в кристалле кремния, обогащенном изотопом ^{30}Si , при температуре 4.2 К при оптической межзонной подсветке. На вставке в увеличенном масштабе приведены высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров фосфора и мышьяка, зарегистрированные в кристалле кремния, обогащенном изотопом ^{30}Si .

Спектры ЭПР мелких доноров фосфора и мышьяка могли быть зарегистрированы только при оптической подсветке, поскольку без подсветки из-за очень длинных

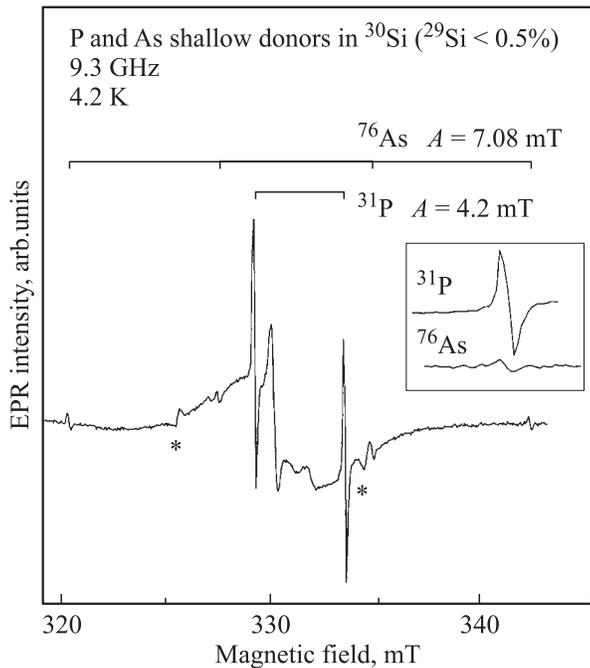


Рис. 6. Спектры ЭПР мелких доноров P и As, зарегистрированные в ^{30}Si при температуре 4.2 K на частоте 9.3 GHz при межзонном световом возбуждении. Звездочками обозначены две линии реперного сигнала марганца. На вставке в увеличенном масштабе приведены высокополевые компоненты спектров ЭПР мелких доноров фосфора и мышьяка, зарегистрированные в ^{30}Si .

времен спин-решеточной релаксации T_1 сигналы ЭПР насыщались. Оптическая подсветка приводит к резкому уменьшению T_1 из-за взаимодействия с носителями [20] и соответственно к возможности наблюдения ЭПР. Такой эффект представляется очень полезным, так как позволяет исследовать сигнал ЭПР локально, т.е. только в местах оптического возбуждения. Это открывает возможности для исследования поверхностных эффектов при использовании высокоэнергетического светового возбуждения, проникающего только в узкий приповерхностный слой кремния. Явление укорочения T_1 под действием света может быть весьма перспективным при использовании мелких доноров в кремнии с низким содержанием изотопа ^{29}Si в качестве элементной базы для квантовых компьютеров, поскольку это позволяет приводить систему в исходное состояние (reset).

3. Обсуждение результатов

В политипах 4H-SiC и 6H-SiC в спектрах ЭПР мелких доноров азота, занимающих k -позиции и характеризующихся самыми глубокими уровнями (табл. 1) наряду с неразрешенной СТ-структурой, определяющей ширины линий ЭПР, имеются СТ-взаимодействия с ближайшими координационными сферами, которые могут быть разрешены в виде сателлитов в спектрах ЭПР. Сател-

литы, обусловленные СТ-взаимодействием с кремнием, наблюдались в работах [13,14] и настоящей работе; сателлиты, обусловленные взаимодействием с углеродом, были зарегистрированы в настоящей работе. Однозначная идентификация этих дополнительных линий ЭПР проведена путем исследования кристаллов с измененным изотопным составом (что и позволило наблюдать взаимодействия с углеродом благодаря сужению линий ЭПР) и методом ДЭЯР [14].

Донорный атом, будучи элементом V группы, имеет пять валентных электронов, четыре из которых образуют валентные связи с четырьмя ближайшими атомами решетки, а пятый находится в кулоновском поле остающегося положительного заряда. В приближении теории ЭМ [1] слабо связанный электрон рассматривается как водородоподобный атом, в котором кулоновское притяжение ядра донора уменьшено из-за диэлектрической проницаемости полупроводника (ϵ). При этом считается, что электрон движется по орбите с эффективной массой электрона в зоне проводимости. Тогда в теории ЭМ волновая функция локализованного донорного электрона записывается в виде произведения решения уравнения Шредингера для водородоподобного атома, образованного донором и слабосвязанным электроном, и функции Блоха для электрона в зоне проводимости. Иначе говоря, функция Блоха, которая описывает электроны проводимости, модулируется некой огибающей функцией, которая является решением соответствующего водородоподобного уравнения Шредингера. В результате образуется связанное донорное состояние с энергией ионизации порядка десятков meV.

Si и SiC относятся к четвертой группе Периодической таблицы, и поэтому наряду с существенными различиями имеют качественно подобную структуру энергетических уровней. Это непрямозонные полупроводники, поскольку имеется несколько минимумов зоны проводимости, смещенных относительно центра зоны Бриллюэна. Характер сдвига зависит от природы полупроводникового материала. Так, в кремнии существует шесть минимумов, смещенных в направлениях $\langle 100 \rangle$, в SiC вид зоны проводимости зависит от политипа. Вследствие многодолинного характера зоны проводимости уровни мелких доноров, которые можно рассматривать как отщепленные от зоны проводимости, являются вырожденными со степенью вырождения, равной числу минимумов, например, шести в кремнии, которые описываются состояниями A_1 , E и T_2 . Из-за нарушения приближения теории ЭМ вблизи донорной примеси вырождение снимается. Причиной расщепления уровней, названного долинно-орбитальным расщеплением („valley-orbit splitting“), является различие в распределении электронов в состояниях A_1 , E и T_2 вблизи донорной примеси, причем наиболее сильное отличие наблюдается в энергии для синглетного состояния A_1 , поскольку волновая функция в этом случае имеет максимальную амплитуду на донорном атоме.

Волновая функция донорного электрона (например, для кремния или кубического политипа 3С-SiC) записывается в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^6 \alpha_j F_j(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (4)$$

где $\varphi_j(\mathbf{r}) = u_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}$ есть функция Блоха в j -м минимуме, позиция которого находится в точке \mathbf{k}_j , и $u_j(\mathbf{r})$ является периодической функцией. Коэффициенты α_j представляют относительный вклад каждой долины и таким образом образуют разные комбинации волновых функций, описывающих область вблизи каждого минимума в зоне проводимости. Функция $F_j(\mathbf{r})$ является водородоподобным решением уравнения Шредингера для донорного электрона. Поскольку *a priori* форма основного состояния не ясна, наличие СТ-взаимодействия на донорном атоме, как правило, дает основание утверждать, что основным состоянием является синглет A_1 , так как только в этом состоянии имеется конечная плотность волновой функции на ядре донора. В этом случае волновая функция полностью симметрична и электрон равномерно распределен по всем долинам, т.е. для Si или 3С-SiC волновая функция имеет вид

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^6 F_j(\mathbf{r}) u_j(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}. \quad (5)$$

В SiC степень вырождения и дальнейшее расщепление зависят от политипа. В кубическом политипе 3С-SiC ситуация аналогична кремнию, т.е. минимумы зоны проводимости расположены вдоль осей $\langle 100 \rangle$ с поверхностями постоянной энергии вблизи минимумов в виде эллипсоидов, вытянутых вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Эффективные массы вдоль и перпендикулярно направлению оси эллипсоида равны $m_l = 0.677m_0$ и $m_t = 0.247m_0$ соответственно. В гексагональных политипах наблюдается более сложная картина. Имеется существенное различие в положении минимумов зоны проводимости для политипов 4H-SiC и 6H-SiC, что в конечном итоге и приводит к различию их электронных свойств. Для политипа 4H-SiC минимум зоны проводимости находится в точке M , тогда как для политипа 6H-SiC положение минимума предполагается между точками M и L на расстоянии примерно 60% от точки M . Особенности зонной структуры приводят к тому, что для обоих политипов эффективные массы в плоскости, перпендикулярной оси c , примерно одинаковы: $m_{\perp} = 0.445m_0$ для 4H-SiC и $m_{\perp} = 0.43m_0$ для 6H-SiC, где m_0 — масса свободного электрона, но существенно отличаются вдоль оси c . Так, для 4H-SiC эффективная масса вдоль оси c $m_{\parallel} = 0.32m_0$, а для 6H-SiC $m_{\parallel} = 1.7m_0$. Таким образом, для политипа 4H-SiC (и 3С-SiC) электронная волновая функция почти сферически симметрична, тогда как для 6H-SiC электронная волновая функция существенно сжата вдоль оси c , т.е. имеет форму „блина“

(„pancake“ form). Целесообразно использовать усредненные эффективные массы m^* для электронов в зоне проводимости. Для 3С-SiC $m^* = (m_l m_t m_t)^{1/3} = 0.345m_0$, для 4H-SiC $m^* = (m_x m_y m_z)^{1/3} = 0.4m_0$, для 6H-SiC $m^* = 0.74m_0$. „Эффективный борковский радиус“ волновой функции мелкого донора дается выражением $a^* = [\epsilon / (m^* / m_0)] a_0$, где $a_0 = 0.529 \text{ \AA}$ (борковский радиус). Выражение для энергии ионизации мелкого донора имеет вид $E_{\text{eff}} = [(m^* / m_0) / \epsilon^2] E_0$, E_0 — энергия Ридберга. Таким образом, „эффективный борковский радиус“ для электронной волновой функции составляет $a^* = 15 \text{ \AA}$ в 3С-SiC, $a^* = 13 \text{ \AA}$ в 4H-SiC и $a^* = 7.2 \text{ \AA}$ в 6H-SiC; соответствующие энергии ионизации E_{eff} для мелкого донора будут 47 meV в 3С-SiC, 54 meV в 4H-SiC и 101 meV в 6H-SiC.

Следует отметить, что речь идет о волновой функции донорного электрона, который не локализован в какой-то специфической позиции k или h рассматриваемого политипа, однако вполне естественно, что свойства донорных электронов будут нести информацию о волновой функции свободного электрона. Таким образом, существенное отличие в свойствах волновых функций на атомах N для k - или h -позиций, которое не зависит от политипа, обусловлено, по-видимому, только локальной симметрией этих позиций и непосредственно не отражает общую волновую функцию зонного электрона. Эти свойства должны быть отражены в сверхтонких взаимодействиях с различными координационными сферами атомов C и Si, которые пропорциональны плотности донорной волновой функции (5) $|\psi(\mathbf{r}_l)|^2$ на ядре атома в узле l . При оценках величины плотности волновой функции на отдельном ядре используют безразмерную величину, называемую „коэффициентом усиления“, который характеризует степень группирования волновой функции вблизи ядра, т.е. является отношением плотности фактической волновой функции на ядре к плотности огибающей волновой функции в том же месте. Коэффициент усиления для областей, где огибающая волновая функция изменяется медленно (в соответствии с теорией ЭМ и без учета интерференционных эффектов), может быть выражен в виде безразмерной величины $\eta \equiv |u_j(\mathbf{r}_l)|^2 / \langle u_j(\mathbf{r}) \rangle_{\text{av}}^2$, где в знаменателе стоит усредненная величина функции Блоха по элементарной ячейке. Эта величина не зависит от решеточного положения атома, но зависит от типа атома Si или C.

Из табл. 1 видно, что энергии донорных уровней для 3С-SiC и для гексагональных позиций соответствуют энергиям, рассчитанным по теории ЭМ, тогда как уровни для k -позиций существенно превышают эти величины. Глубина уровней должна коррелировать с пространственным распределением волновых функций донорных (или акцепторных) электронов, что хорошо видно, например, для доноров азота в кремнии или мелких акцепторов бора в SiC. Если ввести безразмерную характеристику в виде отношения глубины уровня к ширине зоны, тогда локализация электрона в пределах первой координационной сферы хорошо коррелирует

с этой величиной. Локализация донорного электрона азота в кремнии в пределах первой сферы составляет $\sim 80\%$ и относительная глубина уровня соответствует ~ 0.25 , для мелкого акцептора бора в SiC локализация неспаренного электрона в пределах первой сферы составляет примерно $\sim 40\%$, а относительная глубина уровня соответствует ~ 0.12 . Таким образом, исходя из глубин уровней для k -позиций, локализация электрона в пределах первой координационной сферы может иметь значительную величину, порядка 5%, что и проявляется в разрешенной СТ-структуре в спектрах ЭПР. Тот факт, что такую структуру пока не удалось наблюдать в SiC для мелких донорных уровней в 3С-SiC и в гексагональных позициях, вероятно, свидетельствует о том, что распределение волновых функций донорных электронов в этих случаях существенно отличается от соответствующего распределения для доноров в квазикубических позициях и СТ-структура в этом случае в спектрах ЭПР не разрешена.

Имеются три основных эффекта, определяющие СТ-взаимодействия для мелких доноров в кристаллах IV группы, являющихся непрямозонными полупроводниками. (1) Плавное уменьшающаяся модуляция СТ-взаимодействий с увеличением расстояния от донора, которая в рамках теории эффективной массы описывается огибающей (envelope) функцией $F(r)$. (2) Безразмерные коэффициенты усиления, описывающие группирование спиновой плотности на атомах и зависящие от типа атома и кристалла. (3) Интерференционные эффекты [1,4,12], обусловленные наличием нескольких долин у этих полупроводников, приводящие к нарушению описываемой функцией $F(r)$ монотонности спада сверхтонких взаимодействий с расстоянием на отдельных атомах или группах атомов. Отметим, что эффект интерференции затрудняет интерпретацию спектров ЭПР и ДЭЯР в непрямозонных полупроводниках в отличие от прямозонных (ZnO, AgCl, AgBr), в которых СТ- и ССТ-взаимодействия были сравнительно надежно интерпретированы [21–23].

Изотропная структура для доноров азота в k -позициях, вызванная СТ-взаимодействием с одним атомом Si, которая наблюдается непосредственно в спектрах ЭПР, составляет 1.46 мТ (41 МГц) и 0.96 мТ (26.9 МГц) в кристаллах 4H-SiC и 6H-SiC соответственно. Изотропное СТ-расщепление от взаимодействия с четырьмя-пятью атомами углерода, которое также наблюдается непосредственно в спектрах ЭПР этих доноров (правда, оно отчетливо проявляется только в кристаллах с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si , когда линия ЭПР сужается), составляет 0.6 мТ (16.8 МГц) и 0.5 мТ (14 МГц) в кристаллах 4H-SiC и 6H-SiC соответственно. Наблюдаемые изотропные СТ-взаимодействия дают возможность оценить плотность неспаренного электрона на s -орбиталях Si и C и тем самым рассчитать степень локализации электрона на этих орбиталях. Соответствующие степени локализации неспаренного электрона (спиновой плотности) на одном атоме Si в 4H-SiC и

6H-SiC соответственно составляют 0.89 и 0.6%, а на каждом из четырех-пяти атомов C в 4H-SiC и 6H-SiC эти величины равны 0.44 и 0.37% соответственно. Важно отметить, что отношение спиновых плотностей на одном атоме Si для политипов 4H-SiC и 6H-SiC, равное 1.5, в пределах экспериментальной ошибки совпадает с соответствующим отношением спиновых плотностей на атоме азота (табл. 1). Это свидетельствует о том, что структура центров N в k -позициях в 4H-SiC и 6H-SiC является одинаковой и один атом Si находится в ближайшей позиции по отношению к атому N, при этом плотность волновой функции при переходе от N к Si плавно уменьшается примерно в 3 раза. Отношение спиновых плотностей на каждом из атомов C для политипов 4H-SiC и 6H-SiC, равное 1.2, уже значительно меньше, чем соответствующее отношение спиновых плотностей на атоме N, т.е. эти атомы занимают более удаленные позиции по отношению к азоту. Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают, что азот в k -позициях замещает C. Можно предположить, что локализация на оставшихся трех ближайших атомах Si того же порядка, что и на одном атоме Si, для которого наблюдалось изотропное СТ-расщепление в спектре ЭПР. При этом весьма вероятно, что локализация будет осуществляться на s - и p -орбиталях, т.е. СТ-взаимодействие с тремя атомами Si первой координационной сферы может быть анизотропным и поэтому не разрешается в спектрах ЭПР, поскольку даже при незначительном перераспределении неспаренного электрона на p -орбиталь изотропная константа СТ-взаимодействия сильно уменьшится. Таким образом, в 4H-SiC суммарная локализация неспаренного электрона на центральном атоме N и первой сфере (из четырех Si) будет составлять 6.4%. К этому следует добавить 2.2%, которые приходятся на предполагаемые пять атомов C второй сферы. Таким образом, в сумме в пределах первых двух координационных сфер спиновая плотность составляет примерно 8.5%. Для 6H-SiC это будут 4.24 и 1.85% соответственно, и в сумме 6.1%. Эти величины следует добавить к тем, которые были получены в результате исследований методом ДЭЯР в работе [12], и которые, согласно новым данным, соответствуют СТ-взаимодействиям для k -позиций азота, относящимся к координационным сферам, начиная со второй-третьей сферы.

Поскольку ширины линий ЭПР отражают распределение плотности неспаренного электрона мелкого донора для более удаленных координационных сфер в случае k -позиций в SiC (вероятно, начиная с третьей координационной сферы), для которых выполняется приближение теории ЭМ, рассмотрим СТ-взаимодействия с этими координационными сферами более детально. Согласно расчету по формуле (2), отношение ширины линий ЭПР мелких доноров в кристалле кремния с уменьшенным содержанием изотопа ^{29}Si к ширине линии в кристалле с нормальным содержанием изотопа равно корню квадратному из отношения процентных содержаний этих

изотопов. Таким образом, сужение линии ЭПР для фосфора в ^{30}Si в наших экспериментах в 4.3 раза соответствует уменьшению содержания ^{29}Si почти в 20 раз. Аналогичный эффект сужения линии ЭПР наблюдался для доноров As в кремнии ^{30}Si .

В случае SiC отношение ширины линий ЭПР мелких доноров имеет более сложный вид из-за наличия двух типов атомов Si и C, и реальное отношение зависит от вклада СТ-взаимодействия с ядрами ^{29}Si и ^{13}C в ширину линии. Если предположить, что ширина линии полностью определяется СТ-взаимодействием с ^{13}C , рассчитанное отношение ширин линий для 6H-SiC с обогащением ^{13}C 25% к ширинам линий в кристалле с нормальным содержанием изотопа равно $(0.25/0.011)^{1/2} = 4.8$ и ширина линии ЭПР (исходя из экспериментальной ширины линии в кристалле с нормальным содержанием изотопа, табл. 2) должна быть 0.62 мТ. Аналогичное соотношение для 4H-SiC с обогащением ^{13}C 15% равно $(0.15/0.011)^{1/2} = 3.7$, и ширина линии ЭПР должна быть 0.78 мТ. Если предположить, что ширина линии полностью определяется СТ-взаимодействием с ^{29}Si , рассчитанное отношение ширин линий для 6H-SiC с содержанием ^{29}Si 0.5% (кристалл, обогащенный ^{28}Si) к ширинам линий в кристалле с нормальным содержанием изотопа равно $(0.005/0.047)^{1/2} = 0.33$, и ширина линии ЭПР должна быть 0.04 мТ. Аналогичным образом для 4H-SiC ширина линии ЭПР должна быть 0.07 мТ.

Сравнение этих величин с наблюдаемыми в эксперименте (табл. 2) показывает, что первый случай (ширина линии полностью определяется СТ-взаимодействием с ^{13}C) практически реализуется для политипа 6H-SiC, тогда как для 4H-SiC реализуется второй случай, т.е. ширина линии главным образом определяется СТ-взаимодействием с ^{29}Si . Для политипа 6H-SiC увеличение содержания изотопа ^{13}C примерно в 20 раз приводит к уширению линии ЭПР почти в четыре раза, тогда как уменьшение содержания изотопа ^{29}Si более чем в десять раз практически не изменяет ширину линии. Напротив, в 4H-SiC аналогичное уменьшение содержания изотопа ^{29}Si привело к сужению линии ЭПР в три раза, при этом значительное увеличение содержания ^{13}C не привело к существенному увеличению ширины линии. Таким образом, на основании представленных исследований ЭПР можно сделать вывод, что имеется существенное различие в распределении волновых функций неспаренного электрона донора азота для политипов 4H-SiC и 6H-SiC. В 4H-SiC волновая функция главным образом локализована на атомах кремния, тогда как в случае 6H-SiC волновая функция локализована в основном на атомах углерода. Этот вывод находится в соответствии с результатами исследований методом ДЭЯР [12], в которых также было обнаружено существенное различие в пространственном распределении волновой функции мелких доноров N в политипах 4H-SiC и 6H-SiC. Было показано, что для координационных сфер, взаимодействия с которыми определяют ширины линий ЭПР, неспаренный электрон в 4H-SiC

преимущественно локализуется на атомах кремния, а в 6H-SiC — на атомах углерода. При этом на кремнии неспаренный электрон распределен примерно одинаково на *s*- и *p*-орбиталях, тогда как на углероде неспаренный электрон распределен в основном на *s*-орбиталях. Иными словами, в указанных политипах коэффициенты усиления для Si и C существенно различаются. Так, если судить по максимальным изотропным константам СТ-взаимодействия с ^{13}C , равным в 4H-SiC и 6H-SiC 5.02 и 10.75 МГц (k_2) соответственно [12], коэффициент усиления для углерода в 6H-SiC примерно в два раза больше соответствующей величины в 4H-SiC. В то же время для распределения неспаренного электрона на *s*-орбиталях кремния наблюдается обратная картина: 6.54 и 3.86 МГц в 4H-SiC и 6H-SiC соответственно. Это означает, что коэффициент усиления для изотропного распределения спиновой плотности на кремнии в 1.7 раза больше в 4H-SiC по сравнению с 6H-SiC. При этом следует учесть, что аналогичный коэффициент усиления для распределения неспаренного электрона на *p*-орбиталях не может быть введен непосредственно, поскольку можно говорить только о плотности огибающей волновой функции на ядрах Si или C. Тем не менее следует учитывать, что, если в политипах 4H-SiC и 6H-SiC плотность неспаренного электрона на *p*-орбиталях C мала и примерно одинакова, на *p*-орбиталях Si в 4H-SiC максимальная константа анизотропного ССТ-взаимодействия *b* в 4H-SiC, равная 1.26 МГц [12], примерно в 30 раз превышает аналогичную величину для 6H-SiC.

Важно подчеркнуть, что мы не сравниваем константы СТ-взаимодействия для первых двух сфер, для которых наблюдалась расщепленная структура в спектрах ЭПР. Эти величины практически не отражают свойства донорного электрона, которые описываются теорией ЭМ и характерны для зонного электрона. Они определяют глубину уровня, а, как правило, для сравнительно глубоких уровней различие в политипах сглаживается; например, свойства мелких акцепторов бора, глубина которых только в два раза превышает глубину уровней доноров азота в *k*-позициях, практически не зависят от политипа.

Представляет интерес расчет ширин линий ЭПР мелких доноров азота по формуле (2) с использованием данных исследований по ДЭЯР [12]. Подобно мелким донорам в кремнии, где около 80% ширины линии определяется взаимодействием с ядрами решетки, находящимися в пределах нескольких координационных сфер (четыре первых координационных сфер в кремнии [4]), ширину линии определяют максимальные неразрешенные СТ-взаимодействия. Поэтому в наших расчетах использовались только те координационные сферы, для которых изотропные СТ-взаимодействия превышали 1 МГц. Количество атомов в каждой сфере как для углерода, так и для кремния, принималось равным шести. При расчете ширин линий ЭПР для *k*-позиций СТ-взаимодействия с двумя первыми координационными сферами,

для которых наблюдалась разрешенная СТ-структура в спектрах ЭПР, не учитывались. Результаты расчетов для k -позиций (позиция k_1 в $6H$ -SiC) представлены в табл. 2. Наблюдается хорошее соответствие между экспериментально наблюдаемыми ширинами линий ЭПР и результатами расчетов.

В табл. 1 приведены энергии ионизации для мелких доноров N в трех политипах SiC. Для сравнения аналогичные параметры приведены для мелких доноров P и As в кремнии. Анализ таблицы показывает, что величины энергии ионизации для мелких доноров N непосредственно не коррелируют с константами СТ-взаимодействия с ядром азота. Основная особенность, которая прослеживается для $4H$ -SiC и $6H$ -SiC — слабое изотропное СТ-взаимодействие для h -позиций $A_S(h)$ по сравнению с изотропным СТ-взаимодействием для k -позиций $A_S(k)$. Отношение констант $A_S(k)/A_S(h)$ составляет 17.6 и ~ 13 для $4H$ -SiC и $6H$ -SiC соответственно (для $6H$ -SiC взята средняя величина A_S по двум k -позициям). В то же время для анизотропных констант СТ-взаимодействия A_P наблюдается обратное соотношение $A_P(h)/A_P(k)$, равное ~ 20 для обоих политипов. Таким образом, для квазикубических позиций волновая функция на атоме N имеет в основном s -характер, тогда как в случае гексагональных позиций волновая функция на атоме N имеет порядка 50% примесь p -орбитали. Константа изотропного СТ-взаимодействия для доноров N в $3C$ -SiC, как видно из табл. 1, имеет примерно такую же малую величину, что и для h -позиций в гексагональных политипах. Единственным параметром, который объединяет все эти случаи, является малая величина доли орбитального расщепления, которая составляет во всех трех случаях только 15% от глубины залегания уровня, в то же время эта величина превышает 50% для k -позиций в политипах $4H$ -SiC и $6H$ -SiC. Таким образом, весьма вероятно, что примесь возбужденного состояния, в котором изотропное СТ-взаимодействие равно нулю, приводит к резкому уменьшению этого взаимодействия в нижнем основном состоянии. Тем не менее во всех случаях локализация донорного электрона на азоте находится в пределах 0.19–2.81% и соизмерима с локализацией донорных электронов в кремнии. Насколько нам известно, только мелкие доноры лития в кремнии, занимающие междоузельное положение, характеризуются инвертированной системой энергетических уровней [24], и в результате константа СТ-взаимодействия с ядром лития при низкой температуре приближается к нулю и растет с повышением температуры. Поскольку для SiC не наблюдался рост изотропных констант СТ-взаимодействия с азотом для всех перечисленных случаев малой величины изотропного СТ-взаимодействия [25], можно сделать вывод о том, что основным состоянием является синглет A_1 . Однако близко расположенные возбужденные состояния приводят к существенному уменьшению констант СТ-взаимодействия. Весьма вероятно, что значительную роль играют интерференционные эффекты, обусловлен-

ные сложной природой зоны проводимости, которые особенно могут проявляться, если донорный атом смещен из равновесного положения вдоль оси c для гексагональных позиций политипов $4H$ - и $6H$ -SiC.

Как уже обсуждалось выше, в спектрах ЭПР для k -позиций азота в политипах $4H$ -SiC и $6H$ -SiC наблюдались спутники с разными, практически изотропными расщеплениями и по соотношению интенсивностей с центральной линией ЭПР соответствующие СТ-взаимодействия с одним атомом кремния и четырьмя–пятью атомами углерода. Все эти взаимодействия существенно больше ширины линий ЭПР и соответственно не вносят вклад в ширину линии ЭПР, за исключением кристаллов, обогащенных изотопом ^{13}C , в которых они существенно изменяют форму линий ЭПР, поднимая „крылья“ линий, но тем не менее ширина линий ЭПР определяется главным образом более слабыми СТ-взаимодействиями. Таким образом, можно предположить, что СТ-взаимодействие с первыми двумя сферами Si и C разрешено для k -позиций в $4H$ -SiC и $6H$ -SiC и ширина линий ЭПР обусловлена СТ-взаимодействиями с более удаленными сферами, начиная с третьей. Ситуация в некотором роде подобна случаю для мелких акцепторов бора, где СТ-структура разрешена для взаимодействия с одним атомом C и тремя атомами Si. Окончательно, по-видимому, эту проблему можно будет решить путем исследования кристаллов SiC с увеличенным содержанием изотопа ^{29}Si .

Естественно провести сравнение свойств доноров азота в SiC со свойствами аналогичных доноров азота в кристаллах углерода (алмаза) и кремния. Доноры азота впервые были исследованы методом ЭПР в алмазе [26] и кремнии [27,28]. В обоих случаях доноры азота имели глубокие уровни и их структура резко отличалась от структуры других доноров в кремнии, относящихся к V группе Периодической таблицы (P, As, Sb), которые характеризуются мелкими уровнями и для описания электронных свойств которых можно было использовать теорию эффективной массы. Результаты измерений ЭПР показывают, что центры азота в алмазе и кремнии подвержены сильному тригональному искажению вдоль одной из четырех осей $\langle 111 \rangle$, обусловленному нецентральным положением азота. Донорный электрон находится на антисвязывающей орбитали и локализован частично на атоме азота в замещающем положении и частично на одном из ближайших четырех атомов углерода (в алмазе) или кремния (в кремнии). В алмазе неспаренный донорный электрон локализован на 54.9% на одном углероде (6% на s -орбитали и 94% на p -орбитали) и на 34% на азоте (19% на s -орбитали и 81% на p -орбитали), глубина донорного уровня составляет ~ 2 eV. В кремнии неспаренный донорный электрон локализован на 72% на одном кремнии (12% на s -орбитали и 88% на p -орбитали) и только на 9% на азоте (28% на s -орбитали и 72% на p -орбитали), глубина донорного уровня составляет ~ 0.3 eV. Теоретическое рассмотрение образования глубоких донорных уровней азота в кремнии и алмазе

было проведено в работах [29–32], где рассматривались эффект Яна-Теллера, псевдо-эффект Яна-Теллера и эффект химической связи (chemical rebonding). Поскольку окончательно вопрос об образовании глубоких донорных уровней азота в кремнии и алмазе не решен, то и сравнительный анализ различного поведения азота в кремнии и алмазе, с одной стороны, и в SiC — с другой, насколько нам известно, не проводился.

Совершенно иная ситуация наблюдается для доноров азота в SiC, которая даже качественно не может быть сопоставлена с поведением глубоких доноров в Si и C. В SiC азот образует доноры со сравнительно мелкими уровнями и, главное, не возникает связи между азотом и ближайшим атомом решетки и не возникает существенного понижения симметрии, как это происходит для кристаллов Si и C. Если в случае гексагональных политипов SiC можно предположить, что определенную роль играет аксиальная симметрия кристалла (g -фактор и константа сверхтонкой структуры имеют слабую аксиальную симметрию вдоль оси c кристалла), а также возможно частичное проявление нецентрального положения азота в k -позициях, то для кубической модификации SiC (3C-SiC) имеет место такая же симметрия, как для алмаза или кремния. Таким образом, представляется весьма перспективным построение общей теории, объясняющей принципиальное различие в поведении донорных примесей азота в кристаллах кремния и алмаза, с одной стороны, и SiC — с другой.

4. Заключение

Методом ЭПР исследованы мелкие доноры N и мелкие акцепторы В в кристаллах SiC и мелкие доноры P и As в кристаллах кремния с измененным изотопным составом Si и C. В результате изменения содержания изотопов ^{29}Si и ^{13}C , имеющих ненулевые магнитные моменты, произошли существенные изменения в спектрах ЭПР мелких доноров N и мелких акцепторов В в SiC, а также мелких доноров P и As в кремнии. Получена информация о пространственном распределении волновых функций мелких доноров и акцепторов в указанных материалах. На основании данных исследований и ранее опубликованных исследований методом ДЭЯР показано, что пространственное распределение донорного электрона в SiC существенно зависит от политипа и кристаллографического положения. Так, в политипе 4H-SiC неспаренный электрон распределен главным образом на s - и p -орбиталях Si, тогда как в политипе 6H-SiC неспаренный электрон преимущественно локализован на s -орбиталях C. При этом имеется существенное отличие в распределении электрона для донора N в гексагональной позиции, характеризующейся мелким уровнем, близким к уровню, полученному для этого материала в приближении теории ЭМ, и для донора, занимающего k -позицию. В последнем случае глубина донорного уровня существенно превышает глу-

бину уровня, полученного в приближении теории ЭМ, и в спектре ЭПР зарегистрирована СТ-структура от сравнительно сильного взаимодействия с двумя первыми координационными сферами Si и C, которые благодаря исследованию кристаллов с измененным изотопным составом однозначно идентифицированы. Таким образом, вблизи N, занимающего k -позицию, приближение теории ЭМ нарушается, более того предполагается, что структура донора и распределение донорного электрона становятся низкосимметричными, и в результате наблюдается сравнительно большая изотропная спиновая плотность на одном атоме Si, расположенном на c оси вблизи N, находящегося в соседней углеродной позиции.

Изотропная структура для доноров N в k -позициях, вызванная СТ-взаимодействием с одним атомом Si, которая наблюдается непосредственно в спектрах ЭПР, составляет 41 MHz (спиновая плотность 0.89%) и 26.9 MHz (0.6%) в кристаллах 4H-SiC и 6H-SiC соответственно. Изотропное СТ-расщепление от взаимодействия с четырьмя-пятью атомами C, которое также наблюдается непосредственно в спектрах ЭПР этих доноров (проявляется в кристаллах с обедненным содержанием изотопа ^{29}Si благодаря сужению линий ЭПР), составляет 16.8 MHz (0.44%) и 14 MHz (0.37%) в кристаллах 4H-SiC и 6H-SiC соответственно. Отношение спиновых плотностей на одном атоме Si для политипов 4H-SiC и 6H-SiC, равное 1.5, совпадает с соответствующим отношением спиновых плотностей на атоме N, т.е. структура центров N в k -позициях в 4H-SiC и 6H-SiC является качественно одинаковой и один атом Si находится в ближайшей позиции по отношению к атому N, при этом плотность волновой функции при переходе от N к Si уменьшается примерно в 3 раза. Отношение спиновых плотностей на каждом из ближайших атомов C для политипов 4H-SiC и 6H-SiC, равное 1.2, уже значительно меньше, чем соответствующее отношение спиновых плотностей на атоме N, т.е. эти атомы занимают более удаленные позиции по отношению к N. Таким образом, результаты настоящей работы подтверждают общепринятое утверждение, что N в k -позициях замещает C.

Суммарная локализация неспаренного электрона на центральном атоме N и первой сфере из четырех Si (в предположении, что локализация на остальных трех ближайших атомах Si будет такая же, как для одного атома, СТ-структура для которого видна в ЭПР) будет составлять 6.4%. Следует добавить 2.2%, которые электрон локализован на предполагаемых пяти атомах C второй сферы. Другими словами, в сумме спиновая плотность в пределах первых двух координационных сфер составляет примерно 8.5%. Для 6H-SiC эти значения составляют 4.24 и 1.85% соответственно, что дает в сумме 6.1%. Эти величины следует добавить к тем, которые для k -позиций N были получены в результате исследования методом ДЭЯР в работе [12] и которые, согласно новым данным, соответствуют СТ-взаимодействиям, относящимся к координационным сферам, начиная со второй-третьей сферы.

Низкосимметричная структура реализуется для мелких акцепторов В вблизи примеси [11], при этом неспаренный электрон в исследованных политипах SiC распределен главным образом на атомах С. Уменьшение содержания изотопа ^{29}Si практически не изменило ширины линий ЭПР мелких акцепторов В, что подтверждает этот вывод.

Уменьшение содержания изотопа ^{29}Si привело к существенному сужению линий ЭПР мелких доноров Р и As в кремнии и, как следствие, увеличению интенсивности сигналов ЭПР, а также к сильному удлинению времени спин-решеточной релаксации T_1 . В кремнии, обогащенном изотопом ^{30}Si и имеющем обедненное содержание изотопа ^{29}Si , время T_1 для мелких доноров Р и As значительно. В результате появилась возможность изучать эти спектры селективно, оптически возбуждая определенную область кристалла и укорачивая время T_1 из-за взаимодействия с носителями и тем самым предотвращая насыщение сигнала ЭПР, что позволяет регистрировать спектры ЭПР только в указанной области. Последнее обстоятельство может быть полезно при разработке материалов для квантовых компьютеров.

Список литературы

- [1] W. Kohn, J.M. Luttinger. Phys. Rev. **97**, 1721 (1955); **98**, 915 (1955).
- [2] A.F. Kip, C. Kittel, R.A. Levy, A.M. Portis. Phys. Rev. **91**, 1066 (1953).
- [3] П.Г. Баранов, Ю.П. Вещунов, Н.Г. Романов. Письма в ЖЭТФ **32**, 3 (1980).
- [4] G. Feher. Phys. Rev. **114**, 1219 (1959).
- [5] G.D. Watkins. In: Point Defects in Solids. Vol. 2 / Eds J.H. Crawford, L.M. Slifkin. Plenum Press, N.Y.-London (1975). P. 333. G.D. Watkins. In: Deep Centers in Semiconductors / Eds S.T. Pantelides. Gordon and Breach, N.Y. (1986). P. 147.
- [6] D.K. Wilson. Phys. Rev. **134**, A265 (1964).
- [7] G. Feher, J.C. Hensel, E.A. Gere. Phys. Rev. Lett. **5**, 309 (1960).
- [8] H.H. Woodbury, G.W. Ludwig. Phys. Rev. **124**, 1083 (1961).
- [9] А.Г. Зубатов, И.М. Заритский, С.Н. Лукин, Е.Н. Мохов, В.Г. Степанов. ФТТ **27**, 322 (1985).
- [10] J.L. Ivey, R.L. Mieher. Phys. Rev. B **11**, 849 (1975).
- [11] A.v. Duijn-Arnold, J. Mol, R. Verberk, J. Schmidt, E.N. Mokhov, P.G. Baranov. Phys. Rev. B **60**, 15 829 (1999).
- [12] A.v. Duijn-Arnold, R. Zondervan, J. Schmidt, P.G. Baranov, E.N. Mokhov. Phys. Rev. B **64**, 085 206 (2001).
- [13] E.N. Kalabukhova, S.N. Lukin, W.C. Mitchel. Mat. Sci. Forum **433–436**, 499 (2003).
- [14] N.T. Son, J. Isoya, S. Yamasaki, E. Janzen. Book of Abstracts of ECSCRM 2004. CNR Area della Ricerca, Bologna (2004).
- [15] П.Г. Баранов, А.Н. Ионов, И.В. Ильин, П.С. Копьев, Е.Н. Мохов, В.А. Храпцов. ФТТ **45**, 984 (2003).
- [16] Yu. A. Vodakov, E.N. Mokhov, G. Ramm, A.D. Roenkov. Krist und Techn. **14**, 729 (1979).
- [17] O.N. Godison, A.K. Kaliteevskii, V.I. Korolev, B.Y. Ver, V.Y. Davydov, M.A. Kaliteevskii, P.S. Kop'ev. Semiconductors **35**, 877 (2001).
- [18] S. Greulich-Weber. Phys. Stat. Sol (a) **162**, 95 (1997).
- [19] C.F. Young, K. Xie, E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, D.J. Keeble. Appl. Phys. Lett. **70**, 1858 (1997).
- [20] G. Feher, E.A. Gere. Phys. Rev. **114**, 1245 (1959).
- [21] M.T. Bennenbroek, A. Arnold, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, J. Schmidt. Phys. Rev. B **54**, 11 276 (1996).
- [22] D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B.K. Meyer, S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov. Phys. Rev. Lett. **88**, 045 504 (2002).
- [23] H. Overhof, U. Gerstmann. Phys. Rev. B **62**, 12 585 (2000).
- [24] G.D. Watkins, Frank S. Ham. Phys. Rev. B **1**, 4071 (1970).
- [25] Е.Н. Калабухова. В кн.: Радиоспектроскопия конденсированных сред. Киев (2000). Гл. II. С. 157.
- [26] W.V. Smith, P.P. Sorokin, I.L. Gelles, G.J. Lasher. Phys. Rev. **115**, 1546 (1959).
- [27] Keith L. Brower. Phys. Rev. Lett. **44**, 1627 (1980).
- [28] K. Murakami, H. Kuribayashi, K. Masuda. Phys. Rev. B **38**, 1589 (1988).
- [29] R.P. Messmer, G.D. Watkins. Phys. Rev. B **7**, 2568 (1973).
- [30] G.G. DeLeo, W.B. Fowler, G.D. Watkins. Phys. Rev. B **29**, 3193 (1984).
- [31] S.T. Pantelides, W.A. Harrison, F. Yndurain. Phys. Rev. B **34**, 6038 (1986).
- [32] F.G. Anderson. Phys. Rev. B **39**, 5392 (1989).