

Проявление в электронном парамагнитном резонансе эффекта кластеризации атомов Ge в сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 < x < 0.057$)

© А.И. Вейнгер[¶], А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек, С.И. Голощапов, Н.В. Абросимов*

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

* Institute for Crystal Growth,
12489 Berlin, Germany

(Получена 7 ноября 2006 г. Принята к печати 21 ноября 2006 г.)

Исследован электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) на примеси фосфора в сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при $0 < x < 0.057$ и температурах от 3 до 30 К при концентрациях фосфора в диапазоне $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Спектры электронного парамагнитного резонанса сравнивались со спектрами аналогичных образцов кремния. Обнаружено, что начиная с самых малых $x = 0.008$ спектры электронного парамагнитного резонанса сплавов содержат две дополнительные линии. Предполагается, что они связаны с примесями фосфора, расположенного в кластерах с повышенным содержанием Ge. При этом оказывается, что вплоть до $x = 0.024$ увеличение его содержания приводит лишь к росту концентрации кластеров. При $x \geq 0.024$ начинается рост концентрации Ge как внутри, так и вне кластеров.

PACS: 71.20.Nr, 76.30.Da

1. Введение

Давно известно, что основные параметры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в ковалентных полупроводниках, в частности в Si [1] и Ge [2], в силу довольно слабой связи электрона на доноре определяются свойствами кристалла в целом (диэлектрической проницаемостью и эффективной массой) [3], а не ближайшим окружением, как это, например, происходит в ионных кристаллах [4]. В связи с этим изучение изменения параметров ЭПР при добавлении малых концентраций Ge в Si позволяет сделать некоторые заключения об изменении макроскопических свойств (диэлектрической проницаемости) с увеличением концентрации Ge.

В работе [5] было исследовано, каким образом меняются параметры ЭПР, вызванные добавлением Ge в поликристаллических образцах Si:P при концентрациях фосфора $5 \cdot 10^{15} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и содержании Ge от 0 до 16 ат% и температуре 1.8 К. Оказалось, что введение Ge в поликристаллические образцы Si:P приводит в основном к искажению формы линий ЭПР, качественно не меняя вид спектра. Как будет показано далее, в случае монокристаллических образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{P}$ наблюдается появление новых линий в спектре ЭПР, исследованию которых и посвящена настоящая работа. Заметим, что подобные показанным далее спектры ЭПР образцов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ без анализа приведены в [6].

2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, легированные фосфором, были выращены методом Чохральского в проточной атмосфере аргона в направлении $\langle 110 \rangle$ [7] и разрезаны

таким образом, чтобы полученные образцы можно было вращать в плоскости $\{110\}$, в которой расположены все главные оси кристалла. Для ликвидации поверхностных дефектов перед измерениями образцы травились в перекиси водорода.

Исследование ЭПР проводилось на 6 образцах сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, с $0 \leq x \leq 0.057$. Для сравнения проводилась запись спектров ЭПР кремния без Ge ($x = 0$) примерно с той же концентрацией фосфора. Характеристики образцов представлены в таблице. Концентрация фосфора определялась из эффекта Холла и из сравнения с амплитудой ЭПР спектра эталонного образца. Оба результата не сильно отличались друг от друга, но в таблице приведены данные, полученные из измерений эффекта Холла как более точные.

Измерения проводились на ЭПР-спектрометре E-112 „Varian“ с проточным криостатом ESR-9 „Oxford Instruments“ в диапазоне температур 3–30 К (при более высоких температурах сигнал ЭПР переставал уверенно детектироваться). Из-за большого времени спиновой релаксации в кремнии и исследованных сплавах в области гелиевых температур сигнал ЭПР насыщался при такой малой мощности СВЧ, что линии становились ненаблюдаемыми. Как известно [8], время спиновой релаксации резко уменьшается при освещении Si. Аналогичный эффект, как оказалось, наблюдается и в сплавах его с Ge. Поэтому для уменьшения времени спиновой релаксации в области гелиевых температур ($T \leq 10 \text{ К}$) образец освещался белым светом.

В освещенных образцах при температуре 3.2 К амплитуды линий росли с СВЧ мощностью до 1 мкВт при $x = 0$ и до 20 мкВт в исследованных сплавах с $x > 0$. При этих мощностях и производилась запись спектров с амплитудой модуляции магнитного поля 4 Э, при которой резонансные линии сплава практически не уширялись, но отношение сигнал/шум было опти-

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

Параметры исследованных образцов Si и Si_{1-x}Ge_x

№	Содержание Ge в сплаве, ат%	Концентрация P, 10 ¹⁵ см ⁻³	g-фактор	СТР-1, Э	СТР-2, Э	Ширина линии 1, Э	Ширина линии 2, Э	Отношение амплитуд линий
1	0	5.5	1.9987	42		2.2		
2	0.8	1.15	1.9986	43.2	35.2	3.2	4	0.21
3	1.5	0.5	1.9984	43.4	35.2	4	3.4	0.39
4	2	10	1.9987	44	35.2	4.2	3.2	0.46
5	2.4	3.8	1.9986	44	35.2	4.2	3.2	0.51
6	4.4	0.7	1.9977	39.6	26.4	9	8.4	0.4
7	5.7	5	1.9973	37.2	26.2	13.6	10	0.4

мальным для изучения спектра. С ростом температуры скорость спин-решеточной релаксации увеличивалась, и при температурах выше 15 К освещение уже не влияло на амплитуду ЭПР-линий, а насыщение не наблюдалось даже при мощностях больше 1 мВт. Увеличение скорости спин-решеточной релаксации наблюдалось и при увеличении концентрации фосфора, но даже при 10¹⁶ см⁻³ (см. таблицу, образец 4), она оставалась слишком малой для регистрации сигнала в отсутствие освещения.

Вид сигнала ЭПР для образца Si_{0.985}Ge_{0.015} при различных температурах представлен на рис. 1. На этом рисунке ясно видны две линии большой амплитуды (линии 1), соответствующие сверхтонкому расщеплению (СТР) фосфора в основной части сплава. Величина СТР для них показана в таблице и несколько превышает СТР в чистом Si. Одновременно наблюдаются две линии, имеющие меньшее значение СТР и меньшую амплитуду (линии 2). СТР для них также приведено в таблице. Между этими линиями наблюдается известная нам из опытов фоновая линия, которую удобно было использо-

вать в качестве реперной для вычисления параметров ЭПР-спектров, так как ее положение не зависело от температуры образцов. При низких температурах эта линия уширена из-за большой амплитуды модуляции.

В качестве эталонного образца для определения g-фактора и концентрации спинов использовался образец фирмы „Varian“ с $g = 2.0028$ и концентрацией спинов $2.58 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (этот образец представляет собой ампулу диаметром 4 мм с указанной концентрацией спинов на единицу длины). Магнитное поле спектрометра было предварительно прокалибровано. Это позволило вычислять g-фактор исследованных сплавов без измерения частоты микроволнового поля.

На рис. 1 также показано качественное изменение времени релаксации спинов при повышении температуры. Если при $T = 3$ и 6 К без света ЭПР-спектры не наблюдались даже при самых низких мощностях СВЧ-поля (спектры 1 и 2), то уже при 12 К без освещения можно было наблюдать все линии ЭПР-спектра (спектр 4). При этом вид спектра отличался от спектра освещенного образца (спектр 3) из-за того, что скорость спиновой релаксации спектра с меньшим расщеплением оказывается больше.

Как уже отмечалось выше, при более высоких температурах зависимость амплитуды ЭПР-спектра от освещения исчезает и, кроме того, линии не насыщаются даже при мощностях порядка 10 мВт. Поэтому спектры регистрировались при СВЧ-мощности 1 мВт и амплитуде модуляции магнитного поля 1 Э. Такое изменение параметров записи не приводило к заметным изменениям формы и ширины линий сплава, но фоновая линия приобретала свой естественный вид. Это можно видеть на спектре, записанном при 20 К (спектр 5). Дальнейшее повышение температуры до 30 К приводило к исчезновению части спектра с меньшим СТР (спектр 6) из-за слишком большой скорости спин-решеточной релаксации.

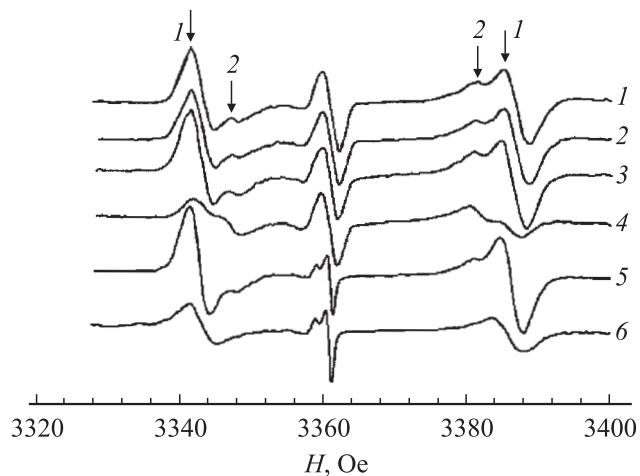


Рис. 1. Спектры ЭПР сплава Si_{0.985}Ge_{0.015} при различных температурах при освещении: 1 — 3.2, 2 — 6, 3 — 12 К; без освещения: 4 — 12, 5 — 20, 6 — 30 К; спектры 1–4 записаны при СВЧ-мощности 20 мВт и амплитуде модуляции 4 Э; спектры 5 и 6 — при СВЧ-мощности 1 мВт и амплитуде модуляции 1 Э. Центральная линия — фоновая.

3. Результаты измерений

Основные результаты работы показаны на рис. 2, где представлены спектры ЭПР образцов Si и сплавов с различным содержанием Ge при температуре 12 К как

при освещении белым светом (спектры 1–7), так и в темноте для состава $\text{Si}_{0.943}\text{Ge}_{0.057}$ (спектр 8). Видно, что при добавлении даже небольшого количества Ge к Si в спектрах ЭПР возникают две дополнительные линии, амплитуда которых растет с увеличением концентрации Ge, во всяком случае до концентраций Ge в 2–3 ат%. При наибольших исследованных концентрациях Ge (4.4 и 5.7 ат%) дополнительные линии в спектре почти не проявляются, но выключение освещения позволяет их обнаружить в некотором диапазоне температур, в котором линии 1 без света еще не наблюдаются, а линии 2 видны достаточно отчетливо (спектр 8).

Количественные изменения параметров спектров ЭПР отражены в таблице. Значение g -фактора остается посто-

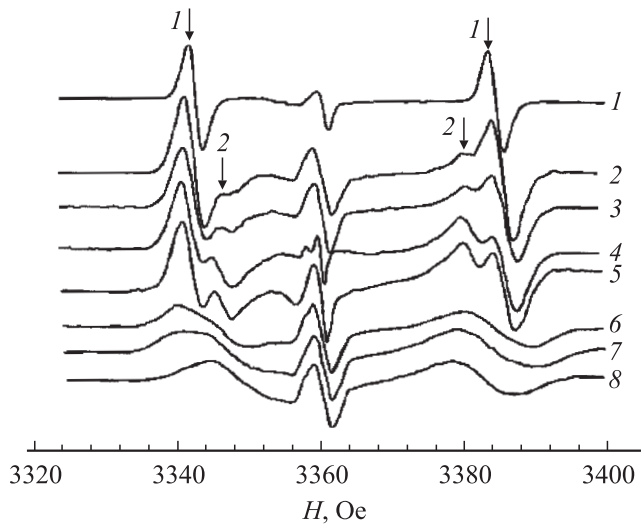


Рис. 2. Спектры ЭПР при 12 К для x : 1 — 0 при СВЧ-мощности 1 мкВт; 2 — 0.008, 3 — 0.015, 4 — 0.02, 5 — 0.024, 6 — 0.044, 7 — 0.057; все образцы освещены; 8 — 0.057 без освещения; все спектры для сплавов записаны при СВЧ-мощности 20 мкВт. Центральная линия — фоновая.

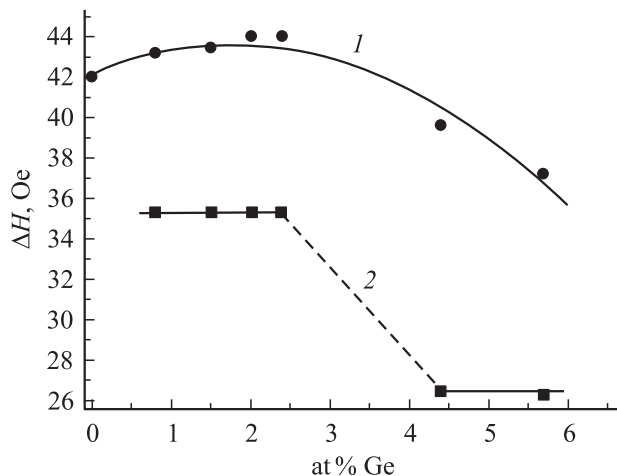


Рис. 3. Сверхтонкое расщепление линий фосфора 1 (●) и 2 (■) в зависимости от содержания Ge при температуре 3.2 К.

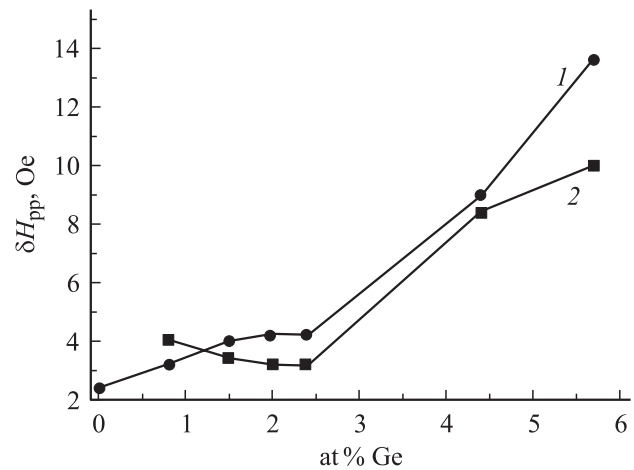


Рис. 4. Зависимость ширины ЭПР-линий фосфора 1 (●) и 2 (■) от содержания Ge в Si при температуре 3.2 К.

янным (в пределах точности эксперимента) до тех пор, пока содержание Ge не превышает 4 ат%. При больших концентрациях Ge g -фактор начинает уменьшаться, т. е. резонансные линии смещаются в сильные поля. Своеобразно ведет себя СТР. При невысоких концентрациях Ge в сплаве для основных линий фосфора 1 оно растет с увеличением содержания Ge, а для дополнительных линий 2 — не меняется. В образцах с большим содержанием Ge ($x > 0.03$) СТР резко уменьшается для обеих линий, причем наиболее сильно для линий 2 (на четверть величины). Поведение СТР в зависимости от концентрации Ge для линий 1 и 2 представлено на рис. 3. Ширина линий также растет с увеличением содержания Ge. Особенно сильно они растут при большом содержании Ge. Эти зависимости и показаны на рис. 4.

Ширина линий δH_{PP} измерялась стандартным образом как расстояние между максимумом и минимумом производной линии поглощения. В таблице приведены значения ширины при температуре 3.2 К, но следует отметить, что для всех линий ширина остается почти постоянной до температуры 20 К, выше которой начинается температурное уширение. С определением ширины обеих линий в образцах с наибольшей концентрацией Ge (4.4 и 5.7 ат%) возникали сложности, связанные с наложением линий 1 и 2 и образованием некоторой „общей“ линии. Для определения ширины линии 1 из „общей“ линии освещенного образца вычиталась линия 2. Однако при этом не учитывался тот факт, что при освещении уменьшается время спиновой релаксации, что может в определенных пределах изменять ширину и амплитуду записанной в темноте линии 2. Это хорошо видно на рис. 1 (спектры 3 и 4), хотя изменение линии 2 при освещении кажется существенно меньшим, чем линии 1. Уменьшение времени релаксации приводит к снижению точности определения как ширины линий, так и их амплитуды.

4. Обсуждение результатов

Как следует из результатов эксперимента, основной качественной особенностью спектров сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ по сравнению с Si является наличие дополнительных линий с меньшим СТР уже при малом содержании Ge. Обсудим эту особенность более подробно.

Хорошо известно, что СТР спектра мелких доноров в полупроводниках ΔH определяется квадратом плотности волновой функции примесного электрона на ядре донора $|\psi(0)|^2$ [2]:

$$\Delta H = (16\pi/3g)|\psi(0)|^2, \quad (1)$$

где g — g -фактор спектра ЭПР мелкого донора.

Сама функция $\psi(0)$ представляет собой произведение блоховской функции полупроводникового кристалла на водородоподобную огибающую мелкого донора. Поскольку для СТР важна плотность квадрата волновой функции электрона только в точке $r = 0$, можно считать, что блоховская функция $\varphi(r) = u(r) \cos(ikr)$ в этой точке постоянна, $\varphi(0) = 1$, и все изменения в СТР происходят за счет различия в характере огибающей водородоподобной функции. Ее обычно записывают в виде

$$\psi(r) = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a), \quad (2)$$

где боровский радиус

$$a = \hbar^2 \epsilon / e^2 m^*, \quad (3)$$

ϵ — диэлектрическая проницаемость, m^* — эффективная масса электрона.

Проверим, насколько точно определяется СТР огибающей водородоподобной функцией в Ge и Si. Для этого сравним отношение СТР для фосфора в этих двух полупроводниках с отношением их диэлектрических проницаемостей.

Из (1)–(3) следует, что $|\psi(0)|^2 \propto a^{-3} \propto \epsilon^{-3}$. Исходя из этого запишем:

$$|\psi(0)|_{\text{Si}}^2 / |\psi(0)|_{\text{Ge}}^2 = \Delta H_{\text{Si}} g_{\text{Si}} / \Delta H_{\text{Ge}} g_{\text{Ge}} = \epsilon_{\text{Ge}}^3 / \epsilon_{\text{Si}}^3. \quad (4)$$

Действительно, из [2] следует, что для кремния $\Delta H = 42 \text{ Э}$, $g = 2$ и $\Delta H_{\text{Si}} g_{\text{Si}} = 84 \text{ Э}$, для германия $\Delta H = 21 \text{ Э}$, $g = 1.6$ и $\Delta H_{\text{Ge}} g_{\text{Ge}} = 33.6 \text{ Э}$, и их отношение (4) равно 2.5. В то же время известно [9], что $\epsilon_{\text{Ge}} = 15.8$, а $\epsilon_{\text{Si}} = 11.7$, и это дает отношение $\epsilon_{\text{Ge}}^3 / \epsilon_{\text{Si}}^3 = 2.465$. Таким образом, даже не учитывая различия в эффективных массах Ge и Si, мы получаем хорошее соответствие с водородоподобной моделью для отношения СТР этих полупроводников.¹

Можно использовать соотношение (4) для анализа областей в сплаве $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, с которыми связано уменьшенное СТР по сравнению с СТР Si. Исходя из того, что g -фактор такой области практически не отличается от

¹ Более строго, кроме отношения эффективных масс следует делать поправку на некоторую неводородоподобность волновых функций донорных электронов Ge и Si (см., например, [5]). По-видимому, эти поправки невелики и даже компенсируют друг друга.

g -фактора чистого Si, запишем для небольшого содержания Ge ($x \leq 0.03$):

$$\epsilon_{\text{SiGe}}^3 = \epsilon_{\text{Si}}^3 (\Delta H_{\text{Si}} / \Delta H_{\text{SiGe}}) = 1600(42/35) = 1920,$$

$$\epsilon_{\text{SiGe}} = 12.4. \quad (6)$$

В первом приближении можно считать, что ϵ смеси двух веществ определяется вкладом каждого из них в состав этой смеси. Тогда для ϵ сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ можно записать:

$$\epsilon_{\text{SiGe}} = 15.8x_1 + 11.7(1 - x_1); \quad x_1 = 0.17, \quad (7)$$

т.е. один атом Ge в этих областях приходится на 5–6 атомов Si, в то время как при равномерном распределении Ge в решетке Si один атом Ge приходится на 100 атомов Si при концентрации Ge в сплаве $x = 0.008$ и приблизительно на 40 атомов Si при $x = 0.024$. При этом, поскольку величина СТР остается постоянной вплоть до $x = 0.024$, следовательно, концентрация Ge в таких областях не изменяется при увеличении средней его концентрации в сплаве в 3 раза.

Обратим внимание на то, что полученное значение диэлектрической проницаемости областей с малым x $\epsilon_{\text{SiGe}} = 12.4$ заметно выше значения диэлектрической проницаемости Si, что неожиданно. В самом деле, в случае гомогенного распределения Ge в решетке Si следовало бы ожидать постоянства ϵ вблизи $x = 0$.

Эту негомогенность можно было бы себе представить как проявление макро- и (или) микро неоднородностей (кластеров) распределения состава. Согласно данным исследования неоднородностей твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, выявленных путем однородного трансмутационного легирования сплавов [10,11], микро неоднородности легирования на масштабах больше порядка 1 мкм возникают при достаточно большом содержании Ge ($x \geq 6\text{--}8\%$).² Поэтому при $x \leq 3\%$ их следует исключить из рассмотрения. Таким образом, мы приходим к выводу о проявлении в данном случае микро неоднородностей кластерного типа в распределении Ge в Si.

Следует заметить, что микро неоднородность состава в объемных кристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, выращиваемых из расплава, может вызываться флуктуациями скорости роста на фронте кристаллизации в процессе выращивания. В кристалле при этом возникает полосчатая неоднородность (*striations*), которая легко выявляется методом рентгеновской топографии [13]. Качественно возникновение таких неоднородностей предсказывается при глобальном моделировании процесса роста [14] при учете конвективных потоков расплава в тигле. Характерные размеры такой неоднородности составляют от десятков до сотен микрон в направлении выращивания и зависят от макроскопических параметров процесса (скорости выращивания, скоростей вращения кристалла и тигля, геометрических размеров кристалла и тигля)

² То, что сплавы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ не являются однородными, подтверждается и более поздними исследованиями [12,13].

и т. п.). В поперечном направлении они распространяются на весь диаметр кристалла в соответствии с формой фронта кристаллизации. В случае ЭПР-измерений, проведенных в данной работе, можно предположить, что размер неоднородностей мал и имеет другое происхождение, но было бы интересно сравнить плотность таких неоднородностей с концентрацией полос роста.

Теперь перейдем к количественной стороне дела. Попробуем оценить плотность этих кластеров. Если считать, что фосфор равномерно распределен по объему сплава, то оценка его концентраций с различным СТР позволила бы ответить на этот вопрос. Однако в [5] сделано предположение о том, что из-за различия тетраэдрических радиусов атомов Ge ($1.22 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-3}$), Si ($1.17 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-3}$) и P ($1.10 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-3}$) атом фосфора будет стремиться расположиться вблизи атома германия, поскольку при этом уменьшаются внутренние напряжения в сплаве. В таком случае, если бы атом P стремился расположиться рядом с атомом Ge, то каждый атом P нашел бы атом Ge в процессе выращивания монокристалла, поскольку атомов Ge на несколько порядков больше, чем атомов P. Спектры, представленные на рис. 1 и 2, показывают однако, что это не так. Основная часть P находится в той части сплава, в которой содержание Ge понижено, и заметного перераспределения фосфора между основной решеткой сплава и кластерами, обогащенными германием, не происходит. Исходя из этого распределение фосфора можно считать равномерным по всему объему сплава, и концентрацию P будем считать пропорциональной соответствующим объемам.

Хорошо известно, что количество парамагнитной примеси в образце пропорционально площади под линией резонансного СВЧ-поглощения [15], и при регистрации его производной количество такой примеси

$$N = \iint (dP/dH) \cdot (dH)^2. \quad (8)$$

Точное интегрирование таких близко расположенных линий, которые проявляются в спектрах ЭПР-сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, невозможно. Поэтому для оценки концентрации мы заменили двойное интегрирование произведением амплитуды производной на квадрат расстояния между максимумом и минимумом производной. Эти точки хорошо проявляются в спектрах.

Другая особенность оценки концентрации парамагнитной примеси в нашем случае состоит в выборе температурного интервала. Дело в том, что температурный интервал наблюдения обеих линий в ненасыщенном состоянии относительно невелик. Как показали температурные зависимости спектров ЭПР, в низкотемпературном диапазоне (3–15 К) амплитуды линий не уменьшаются с ростом температуры, как это происходит в стандартном случае парамагнитной примеси, а либо остаются постоянными (в спектре чистого кремния), либо растут. По-видимому, это связано с наличием некоторого насыщения линий даже в таких слабых СВЧ-полях. Выше

15 К амплитуда линий начинает уменьшаться, а ширина — увеличиваться, как это и должно быть для парамагнитной примеси при достаточно малом времени релаксации. Важно также, что время спин-решеточной релаксации для спектров от кластеров и от основного кристалла уменьшается с ростом температуры с разной скоростью. В связи с этим отношение амплитуд этих линий изменяется с температурой, так что существует только узкий температурный интервал, в котором наблюдаются оба спектра одновременно с достаточной амплитудой в ненасыщенном состоянии. Этот интервал оказывается отличным для каждой концентрации Ge в сплаве. С учетом всего сказанного выше для $x = 0.008$ оптимальная температура $T \approx 15 \text{ К}$, для $x = 0.024$ $T \approx 12 \text{ К}$.

Проведенные на основе изложенной выше схемы оценки концентраций Ge в кластерах дали следующий результат. Для средней концентрации Ge при $x = 0.008$ относительный объем всех кластеров оказался равным 0.013 от полного объема образца, а количество Ge в кластерах составило приблизительно 0.002, т.е. около четверти всего Ge, введенного в объем образца. Для $x = 0.024$ относительный объем — 0.17, а количество Ge в нем приблизительно равно 0.029. С учетом замечаний, высказанных выше, полученные результаты следует рассматривать не более чем оценочные и считать, что основная часть Ge при $x = 0.024$ находится в кластерах.

Исходя из изменения спектров ЭПР при $x > 0.024$ следует предположить, что дальнейшее увеличение концентрации Ge приводит к изменению характера распределения Ge в кремниевой матрице. Из таблицы и рис. 3 и 4 видно, что характер зависимостей таких параметров ЭПР-спектра, как g -фактор, ширина линии и СТР, начинает заметно изменяться именно в этой области концентраций Ge. При этом качественно все изменения происходят таким образом, что их можно связать с увеличением концентрации Ge как в кластерах, так и в основном объеме. Действительно, g -фактор Ge существенно меньше, чем g -фактор Si, и добавление Ge должно уменьшать этот параметр, что и наблюдается в образцах 6 и 7. Одновременно рост СТР-линий 1 сменяется его уменьшением. Начинает уменьшаться и СТР дополнительных линий, связанных с фосфором в кластерах. Это указывает на то, что Ge начинает накапливаться и в основной матрице, и в кластерах, хотя количественно этот процесс оценить трудно. Причина роста СТР при малых x обсуждалась в [5], где показано, что этот процесс определяется увеличением амплитуды блоховской функции при переходе от Si к Ge (амплитуда $\eta_{\text{Si}} = 186$, $\eta_{\text{Ge}} = 1700$).

Таким образом, анализ спектров ЭПР фосфора в сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ позволил выявить интересные особенности встраивания атомов Ge в решетку Si при выращивании сплавов SiGe методом Чохральского. Оказалось, что при малых концентрациях Ge он стремится собираться в кластеры, в которых один атом Ge приходится на пять-шесть атомов Si. Общий объем таких кластеров

увеличивается по мере роста концентрации Ge. Характер распределения Ge в решетке Si изменяется, когда общий объем кластеров достигает приблизительно 15–20%. При более высоком содержании Ge рост его концентрации наблюдается и в кластерах, и в основной матрице. Это проявляется в уменьшении СТР спектров линий фосфора, находящегося в обоих объемах.

Теперь обсудим возможные причины увеличения ширины линий при добавлении Ge в Si (рис. 4). Прежде всего отметим, что, как показывает форма линий (гауссова), в обоих случаях уширение является неоднородным за счет неразрешенного сверхтонкого взаимодействия с парамагнитными ядрами атомов основной решетки ^{29}Si и ^{73}Ge . Хорошо известно [2], что при переходе от Si к Ge ширина линии увеличивается в 4 раза из-за увеличения магнитного момента ядра с $0.5553\mu_N$ для ^{29}Si до $0.8795\mu_N$ для ^{73}Ge и за счет увеличения спина ядра с $1/2$ до $9/2$. Качественно зависимость ширины линии от концентрации Ge в наших экспериментах соответствует этому положению.

Однако увеличение ширины линии происходит слишком быстро, и уже добавление всего 5.4 ат% Ge приводит к ширине в 13.6Э при ширине линии в чистом Si — 2.2Э , т.е. ширина линии увеличивается в 6 раз. Отсюда следует, что кроме описанного выше механизма существуют и другие механизмы уширения линии. Одним из таких механизмов является уширение линии внутренними несовершенствами кристаллической решетки (дислокации, инородные атомы и т.д.), создающими внутренние неоднородные напряжения в кристалле.

В [2] показано, что в образцах Ge, характерного для того времени качества, ширина резонансной линии сильно зависела от кристаллографического направления, и самая узкая линия детектировалась, когда внешнее постоянное магнитное поле было направлено вдоль оси [100]. Наши исследования нейтронно легированного $n\text{-Ge:As}$, в котором в результате трансмутации происходила компенсация донорной примеси As акцепторной примесью Ga [16], показали, что компенсация приводит не только к увеличению ширины линии ЭПР при направлениях поля, не совпадающих с [110], но и в этом направлении. Это подтверждает решающую роль внутренних напряжений в уширении резонансных линий.

Естественно, что и в сплаве $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ возникают внутренние напряжения, связанные с тем, что атомы Ge и Si имеют различные тетраэдрические размеры (см. выше) [17]. Как показано в [2], одноосная однородная деформация кристалла Ge приводит к уменьшению ширины линии, а ширина ее растет только при наличии неоднородной деформации. В нашем случае именно такая деформация превалирует в объеме кристалла. Это и приводит к уширению линий ЭПР. Однако математическое описание влияния такой деформации на ширину резонансной линии до сих пор отсутствует.

5. Заключение

1. При исследовании спектров ЭПР фосфора в сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при малых x обнаружено, что наряду с основной парой линий, соответствующей спектру ЭПР фосфора в чистом Si, наблюдается пара дополнительных линий с заметно меньшим СТР и концентрацией, увеличивающейся с ростом x .

2. Показано, что эта пара дополнительных линий, скорее всего, принадлежит кластерам с повышенной концентрацией Ge.

3. Предложена методика анализа спектров СПР, позволяющая определить концентрацию атомов Ge в таких кластерах и их относительный объем.

4. Показано, что концентрация атомов Ge в таких кластерах остается приблизительно постоянной (1 атом Ge на 5–6 атомов Si), а объем кластеров увеличивается с ростом x до $x = 0.024$. При $x > 0.024$ концентрация Ge растет как в кластерах, так и в основной матрице кристалла.

5. Ширина линий ЭПР растет с увеличением x , начиная с $x = 0.008$, по-видимому, из-за увеличения неоднородных внутренних напряжений в кристалле сплава.

Работа поддержана грантами РФФИ (проект № 04-02-16587а), Фондом Президента РФ (проект НШ 5920.2006.02), президиумом и ОФН РАН. Мы выражаем благодарность участникам семинара Лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках за плодотворные дискуссии.

Список литературы

- [1] G. Feher. Phys. Rev., **114**, 1219 (1959).
- [2] D.K. Wilson. Phys. Rev., **134**, A265 (1964).
- [3] G.W. Ludwig, H.H. Woodbury. *Solid State Physics* (1962) **13**. [Рус. перевод: Дж. Людвиг, Г. Вудбери. *Электронный спиновый резонанс в полупроводниках* (М., Мир, 1964)].
- [4] С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп* (М., Наука, 1972).
- [5] U. Kunze, B. Lischke, W. Rodewald. Phys. Status Solidi B, **62**, 377 (1974).
- [6] M. Höhne, U. Juda, J. Wollweber, D. Schulz, J. Donecker, A. Gerhart. Mater. Sci. Forum, **196–201**, 359 (1995).
- [7] N.V. Abrosimov, S.N. Rossolenko, V. Alex, A. Gerhardt, W. Schröder. J. Cryst. Growth, **166**, 657 (1996).
- [8] G. Feher, E.A. Gere. Phys. Rev., **114**, 1245, (1959).
- [9] П.С. Киреев. *Физика полупроводников* (М., Высш. шк., 1975).
- [10] А.Г. Забродский, В.А. Евсеев, Р.Ф. Коноплева, В.А. Чеканов, М.С. Саидов, А. Юсупов, И. Атабаев. ФТП, **20**, 2041 (1986).
- [11] А.Г. Забродский, М.С. Саидов, А. Юсупов, И.Г. Атабаев. ФТП, **20**, 2052 (1986).
- [12] T. Walther, C.J. Humphreys, A.G. Cullis. Appl. Phys. Lett., **71**, 809 (1997).

- [13] Т.С. Аргунова, М.Ю. Гуткин, А.Г. Забродский, Л.М. Со-рокин, А.С. Трегубова, М.П. Щеглов, Н.В. Абросимов, J.H. Je, J.M. Yi. ФТТ, **47**, 1184 (2005).
- [14] O.V. Smirnova, V.V. Kalacev, Yu.N. Makarov, N.V. Abrosimov, H. Reimann. J. Cryst. Growth, **266**, 74 (2004).
- [15] С.Р. Пооле. *Electron spin resonance: comprehensive treatise on experimental techniques* (Wiley & Sons, N.Y.-L.-Sydney, 1967). [Ч. Пул. *Техника ЭПР спектроскопии* (М., Мир, 1970)].
- [16] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек. ФТП, **34**, 46 (2000).
- [17] Н.И. Горбачева, А.И. Курбатов, М.Г. Мильвидский, Э.Э. Рубинова, В.А. Трунов, Б.М. Туровский. Кристалло-графия, **31**, 994 (1986).

Редактор Л.В. Беляков

Ge atoms clustering effect manifestation in the electron spin resonance of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys ($0 < x < 0.057$)

*A.I. Veinger, A.G. Zabrodskii, T.V. Tisnek, S.I. Goloshchapov, N.V. Abrosimov**

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

* Institute for Crystal Growth,
12489 Berlin, Germany

Abstract Electron spin resonance (ESR) was investigated on the phosphorus atoms in the alloys $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 < x < 0.057$) under the temperatures 3–30 K and the phosphorus concentrations 10^{15} – 10^{16} cm⁻³. ESR spectra were considered with the same spectra in the pure Si:P. It was found that ESR spectra in the alloys contained two additional lines. We supposed that these lines were connected with the phosphorus impurities in the clusters with the increased Ge concentration. The cluster concentration was increased when Ge density was grown up to $x = 0.024$ but the Ge concentration inside the clusters remained the constant. Under the $x > 0.024$, this density was increased as inside as outside the clusters.