

538.113

## ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ

*Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева*

Проблема природы твердого состояния — одна из важнейших проблем современной физики. К разрешению ее физики идут различными путями и разнообразными методами.

В последние полтора десятилетия для изучения твердого тела широко применяются методы радиоспектроскопии, в частности, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и двойной электронно-ядерный резонанс. С 1953 г. методом ЭПР начали исследоваться кристаллические полупроводники. Методы ЭПР и двойного резонанса позволили изучить ряд интересных свойств полупроводниковых кристаллов и физических процессов в них. Так, например, ЭПР мелких доноров и акцепторов в кремнии и германии дал возможность ответить на ряд вопросов, связанных с положением примесного атома в кристаллической решетке и со структурой энергетических зон в этих веществах. На экспериментах по ЭПР мелких донорных и акцепторных состояний базируется теория Конна и Латтингдера, позволяющая построить волновые функции этих состояний. ЭПР мелких доноров в Si помогает разрешить одну из интереснейших проблем твердого тела — проблему взаимодействия волн кристаллической решетки с магнитными моментами электронов и ядер. Комбинация экспериментов по ЭПР мелких доноров в Si с экспериментами по фотопроводимости дала возможность ответить на ряд вопросов, связанных с кинетикой переходов между примесными атомами. С помощью метода ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса исследовалось взаимодействие примесей с вакансиями в решетке, структура и процесс создания радиационных дефектов в кристаллах, образующихся при облучении кремния электронами больших энергий и быстрыми нейтронами. Интересные результаты дало наблюдение ЭПР при деформации кристалла или при наложении электрического поля.

В данном обзоре обсуждаются работы по ЭПР примесей, образующих мелкие и глубокие уровни в кремнии и германии, а также ЭПР радиационных дефектов, возникающих в результате облучения кристаллов. Но следует отметить, что метод ЭПР уже используется для исследования бинарных и стеклообразных полупроводников. Он безусловно будет играть роль в исследовании природы полупроводимости некристаллических полупроводников. Изучение ЭПР в полупроводниковых кристаллах представляет интерес для квантовой радиоэлектроники.

В настоящей статье дается обзор работ, опубликованных до 1963 г. Не представляется возможным обсудить здесь технику и возможности ЭПР вообще. Желающие могут обратиться к монографиям С. А. Альт-

шулера и Б. М. Козырева «Электронный парамагнитный резонанс», В. Лоу «Парамагнитный резонанс в твердых телах», Зингера «Мазеры» и др., а также к сборнику статей «Электронный парамагнитный резонанс в полупроводниках» (ИЛ, М., 1962).

## I. ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ЭПР МЕЛКИХ ДОНОРОВ В КРЕМНИИ. ТЕОРИЯ КОНА И ЛАТТИНДЖЕРА

В 1953 г. Портис и др.<sup>1</sup> впервые наблюдали ЭПР на электронах проводимости в кристалле кремния *n*-типа: резонансный спектр состоял из одной линии с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона. Несколько позднее Флетчера и др.<sup>2, 3</sup> удалось обнаружить ЭПР на электронах, локализованных на донорах.

В экспериментах Флетчера, которые проводились при температуре жидкого гелия с кристаллами кремния, легированными мышьяком (спин ядра  $I = \frac{3}{2}$ ) и фосфором ( $I = \frac{1}{2}$ ), была разрешена сверхтонкая структура спектра, обусловленная магнитным взаимодействием неспаренных электронов со спинами донорных ядер. Были измерены ширины линий сверхтонкой структуры (их число равно  $2I + 1$ ) и расстояния между ними. Как в данных работах, так и в последующих экспериментах на кремнии с примесью лития<sup>4</sup> исследовалось неоднородное уширение резонансной линии, вызываемое взаимодействием донорного электрона с ядрами магнитного изотопа кремния  $\text{Si}^{29}$  ( $I = \frac{1}{2}$ , естественное содержание 4,68%). Опыты на образцах кремния с повышенным содержанием изотопа  $\text{Si}^{28}$  (99,88%  $\pm$  0,08%) показали, что уширение резонансных линий вызвано указанной причиной: так ширина линий ЭПР доноров фосфора в таком очищенном кремнии равна 0,22 э, тогда как для обычных кристаллов она составляет 2,5 э<sup>5</sup>.

В результате этих первых экспериментов стала ясна следующая качественная картина. Когда в кристалл кремния, атомы которого четырехвалентны, вводят атомы элементов V группы, они, располагаясь в узлах решетки, образуют четыре ковалентные связи с соседними атомами Si. В образовании этих связей участвуют четыре из пяти имеющихся валентных электронов примесного атома, а пятый остается с неспаренным спином и обуславливает возможность парамагнитного резонансного поглощения. При низких температурах неспаренный электрон в значительной степени связан с донорным атомом, магнитное поле ядра которого создает малое расщепление линии ЭПР, наблюдаемое в эксперименте как сверхтонкая структура. Более слабое взаимодействие неспаренных электронов с ядрами  $\text{Si}^{29}$  обуславливает лишь неоднородное уширение резонансной линии.

При комнатных температурах донор ионизован и электрон находится в зоне проводимости; однако, если концентрация примесных атомов выше  $10^{17}$ — $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , и при гелиевых температурах в примесной зоне проводимости будет находиться значительная часть, или даже все донорные электроны. Они дадут спектр ЭПР из одной линии с *g*-фактором, близким к его значению для свободного электрона. Влияние перехода неспаренных электронов с донорных уровней в примесную зону проводимости на характер спектра ЭПР было исследовано в работах<sup>6, 7</sup>.

Если концентрация примеси достаточно велика (выше  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), атомы примеси, располагаясь близко друг к другу, могут образовывать пары, электронные спины которых сильно связаны обменными силами. В этом случае два электрона действуют как один эффективный электрон, находящийся в усредненном поле двух ядер. Поэтому между линиями сверхтонкой структуры будет наблюдаться добавочная линия меньшей

интенсивности. По мере увеличения концентрации примеси образуются все более сложные группы примесных атомов. В соответствии с этим число добавочных линий растет (рис. 1). Когда концентрация примеси достигает  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  и выше, промежуточные линии сливаются в одну, и компоненты сверхтонкой структуры полностью исчезают, что свидетельствует о переходе большинства электронов с донорных уровней в примесную зону проводимости.

Характерным для ЭПР в полупроводниках являются очень большие времена релаксации, достигающие в некоторых случаях десятков минут и даже часов. Эти времена испытывают сильное влияние многих факторов, таких, как концентрация примеси, температура, величина магнитного поля,

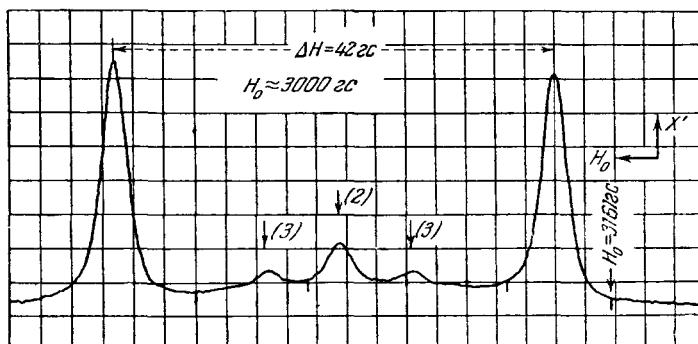


Рис. 1. Спектр доноров P в Si при  $T = 1,2 \text{ K}$  (концентрация  $P \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

Между двумя интенсивными линиями сверхтонкой структуры видны три слабые линии, обусловленные обменным взаимодействием. Цифрами в скобках над этими линиями обозначено число атомов в группе, обменное взаимодействие между которыми приводит к появлению соответствующей линии.

количество электронов в зоне проводимости и т. д. Интенсивность линий ЭПР и времена релаксации в сильной степени зависят от чистоты образца, обработки его поверхности и от различных нарушений решетки. Существенное влияние оказывает облучение светом.

Качественная картина ЭПР в кремнии с мелкими донорными примесями, ставшая ясной в результате первых экспериментов, получила убедительное обоснование в теоретических работах Кона и Латтингдже-ра<sup>8, 9-11</sup>. Разработанная ими теория донорных состояний в кремнии и германии для случая малой энергии ионизации (0,10—0,15 эВ) примесных атомов (P, As, Sb и др.) позволила определить волновые функции и энергетический спектр неспаренных электронов донорных атомов, что было положено в основу дальнейших расчетов таких характеристик спектра как сверхтонкое расщепление,  $g$ -фактор, а также времена релаксации. Мелкие донорные состояния в Si и Ge описываются водородоподобными волновыми функциями с большими эффективными радиусами. Так, для кремния «боровский» радиус  $a^*$  равен 21 Å (постоянная решетки  $a = 5,42 \text{ \AA}$ ), для германия соответственно  $a^* = 45 \text{ \AA}$ ,  $a = 5,62 \text{ \AA}$ . Эти большие размеры области локализации примесных состояний обусловлены высокой диэлектрической проницаемостью кристаллов ( $\kappa_{\text{Si}} = 12$ ,  $\kappa_{\text{Ge}} = 16$ ) и малыми значениями эффективных масс носителей. Как известно, состояние электронов проводимости в идеальном кристалле можно описать с помощью функций Блоха, которые являются решением уравнения Шредингера с периодическим потенциалом  $V(r)$ , создаваемым кристаллической решеткой. Для примесных локализованных электронов уравнение

Шрёдингера записывается в виде

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}) - E \right] \Psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (1,1)$$

где  $U(\mathbf{r})$  — дополнительный потенциал, возникающий в результате замены атома кремния донорным атомом. Если орбита донорного электрона достаточно велика по сравнению с постоянной решетки, то возмущающий потенциал  $U(\mathbf{r})$  может быть представлен в виде кулоновского:

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\kappa r}, \quad (1,2)$$

где  $\kappa$  — статическая диэлектрическая проницаемость\*), а за начало координат выбрано ядро донора. Выражение (1,2) неприменимо вблизи ядра примесного атома (при малых  $r$ ). Оно не вполне справедливо и при очень больших  $r$  вследствие эффекта экранирования, вызванного взаимодействием электронов друг с другом. Действие на донорный электрон кулоновского поля иона донора сильно ослаблено вследствие большой диэлектрической проницаемости среды. Благодаря большим размерам области их локализации к примесным состояниям применим метод эффективной массы, при котором влияние решетки учитывается с помощью введения тензора эффективной массы электрона вместо его массы  $m$  в свободном пространстве.

Волновые функции локализованного электрона, являющиеся решениями (1,1), строятся из блоховских функций для дна зоны проводимости. Известно, что зона проводимости в Si в пространстве волнового вектора имеет шесть эквивалентных минимумов энергии, расположенных на шести осях [100]. Если координаты точки минимума на оси [100] обозначены через  $\mathbf{k}_1$  ( $k_0, 0, 0$ ), то уравнение изоэнергетической поверхности в окрестности этой точки может быть записано в виде

$$E_j = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_1} (k_{jx} - k_0)^2 + \frac{\hbar^2}{2m_2} (k_{jy}^2 + k_{jz}^2), \quad (1,3)$$

где эффективные массы  $m_1 = 0,98 m$ ,  $m_2 = 0,19 m$ . Эти поверхности представляют собой эллипсоиды, главные оси которых направлены вдоль осей [100], [101] и т. д.

При условиях, что имеют место (1,2) и (1,3), уравнение (1,1) имеет решения

$$\chi_j = F_j(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}_j, \mathbf{r}). \quad (1,4)$$

Здесь  $\psi(\mathbf{k}_j, \mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) e^{i \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}$  — функция Блоха, соответствующая минимуму энергии в точке  $\mathbf{k}_j$  (предполагается, что этот минимум не вырожден); модулирующая функция  $F_j$  является решением водородоподобного уравнения Шрёдингера с эффективными массами  $m_1$  и  $m_2$ , которое преобразуется из (1,1) с учетом (1,3). Это уравнение позволяет получить спектр собственных значений  $\epsilon_n^*$ , характеризующих как основное связанное состояние, так и целый ряд возбужденных состояний \*\*).

Функции  $F_j(\mathbf{r})$  мало изменяются в пределах элементарной ячейки. Нормировочный интеграл для функций  $F_j(\mathbf{r})$  берется по всему пространству (а для функций Блоха — по элементарной ячейке). Только в случае малой

\*) В работе<sup>11</sup> показано, что использование статической диэлектрической проницаемости вполне возможно благодаря более медленному движению примесного электрона по сравнению с другими электронами кристалла.

\*\*) Существование возбужденных состояний подтверждилось в экспериментах с инфракрасным поглощением<sup>10</sup>.

вариации функций  $F_j(\mathbf{r})$  к данной задаче применимо приближение эффективной массы. Решение вида

$$F_j(\mathbf{r}) = (\pi \tilde{a}^2 \tilde{b})^{1/2} \exp \left[ - \left( \frac{x_j^2}{\tilde{b}^2} + \frac{y_j^2 + z_j^2}{\tilde{a}^2} \right)^{1/2} \right] \quad (1,5)$$

при соответствующем выборе параметров  $\tilde{a}$  и  $\tilde{b}$  при всех  $m_2/m_1 < 1$  позволяет достаточно хорошо объяснить экспериментальные результаты. Благодаря анизотропии эффективной массы функции  $F_j(\mathbf{r})$  не обладают сферической симметрией: они несколько вытянуты в направлениях  $y_j$  и  $z_j$  по сравнению с  $x_j$ , которому соответствует более тяжелая эффективная масса  $m_1$ . Фазы функций  $\chi_j$  выбраны таким образом, что в начале координат все они вещественны и равны.

Рассмотрим основное состояние. Поскольку имеется шесть эквивалентных минимумов, существует шесть решений вида (1,4), соответствующих шести различным  $k_j$ , но принадлежащих одному и тому же собственному значению  $\epsilon_0^*$ . Полное решение дается линейной комбинацией этих шести вырожденных решений:

$$\Psi_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/6}} \sum_{j=1}^6 \chi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^{1/6}} \sum_{j=1}^6 F_j(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{k}_j, \mathbf{r}). \quad (1,6)$$

Шестикратное вырождение основного состояния частично снимается, если учесть поправки к методу эффективной массы. Однако чисто формально, без учета поправок, остающееся вырождение может быть установлено единственным из симметрии гамильтонiana примесных состояний, инвариантного относительно преобразований точечной группы тетраэдра  $T_d$  с донорным атомом в центре. Очевидно, шесть вырожденных функций  $\chi_j$  образуют базис представления  $R$  группы  $T_d$ , имеющей пять классов<sup>\*)</sup>. Сравнение характеров представления  $\{1s\}$  и указанных пяти неприводимых представлений показывает, что  $\{1s\}$  разлагается в сумму трех представлений (одномерного, двумерного и трехмерного):

$$\{1s\} = A_1 + E + T_1. \quad (1,7)$$

Таким образом, вследствие свойств симметрии внутриструктурального поля шестикратное вырождение основного состояния частично снимается и возникают синглетное, дублетное и триплетное состояния. Синглетное состояние в соответствии с теоремой Крамерса дважды вырождено по спину, и, как показали эксперименты по ЭПР, является основным. Линейные комбинации, соответствующие различным неприводимым представлениям (1,7), записываются в виде

$$\Psi_{0i} = \sum_{j=1}^6 \alpha_i^{(j)} \chi_j \quad (i = 1, 2, \dots, 6), \quad (1,8)$$

где  $j = 1, \dots, 6$  соответствует различным минимумам  $(k_0, 0, 0)$ ,  $(-k_0, 0, 0) \dots (0, 0, -k_0)$ , а коэффициенты  $|\alpha_i^{(j)}|^2$  характеризуют вероятность найти электрон в  $j$ -м минимуме. Из шести  $1s$ -волновых функций только невырожденная функция  $\Psi_{01}$  имеет конечное значение на ядре донора ( $r = 0$ ). Благодаря этому наибольшее сверхтонкое расщепление должно наблюдаться для синглетного состояния, что и подтверждается экспериментально.

<sup>\*)</sup> Это представление приводится к пяти неприводимым представлениям  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $E$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  группы  $T_d$ :  $R = n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 E + n_4 T_1 + n_5 T_2$ , где целые числа  $n$  представляют собой число уровней с вырождением соответствующей кратности.

Чтобы проверить, насколько хорошо волновая функция  $\Psi_{01}$  (совпадающая с (1,6)) описывает основное состояние, вычислялась величина сверхтонкого расщепления<sup>8</sup>. Полное сверхтонкое расщепление (т. е. расстояние по полю между крайними линиями мультиплета) равно

$$(\Delta H) = \frac{16\pi}{3} |\Psi_{01}(0)|^2 \mu_D. \quad (1,9)$$

Если момент ядра донора  $\mu_D$  известен, то определение величины сверхтонкого расщепления сводится к вычислению  $|\Psi_{01}(0)|^2$ . С другой стороны, зная из эксперимента ( $\Delta H$ ), можно найти экспериментальное значение  $|\Psi_{01}(0)|^2$ . Проводилась приближенная оценка величин  $|\Psi_{01}(0)|^2$  с использованием экспериментальных значений энергии ионизации. Этим способом для донора фосфора было вычислено  $|\Psi_{01}(0)|^2 \approx 0,4 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ , а из измерений получено  $|\Psi_{01}(0)|^2 = 0,44 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ . Хорошее совпадение величин показывает, что основное состояние является синглетным и описывается функцией  $\Psi_{01}$ . Поскольку только синглетное состояние имеет конечную вероятность нахождения в точке ядра, оно энергетически отделено от дублетного и триплетного состояний. Это расщепление зависит от рода примеси<sup>12, 13</sup>. Соответствующий член гамильтонiana  $\mathcal{H}_{00}$ , обусловливающий взаимодействие, которое приводит к расщеплению (являющееся по существу спин-орбитальным взаимодействием), был представлен в виде матрицы, которая здесь не приводится (см.<sup>20</sup>). Входящие в нее матричные элементы  $\Delta_c$  характеризуют расщепление, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием для электрона, находящегося в области  $k$ -пространства вблизи одного минимума. Если действовать этой матрицей на различные линейные комбинации волновых функций (1,8), то получается, что расщепление между синглетом и дублетом  $E_{12} = 6\Delta_c$ , а значительно меньшее расщепление между дублетом и триплетом  $E_{23} = 2\delta\Delta_c$  ( $\delta$  — мало и положительно). Возбужденные дублетное и триплетное состояния играют существенную роль в различных явлениях в Si при низких температурах, например во взаимодействии спиновой системы с фононами решетки.

## II. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭПР В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Наблюдение ЭПР в полупроводниковом кристалле, содержащем ту или иную примесь, осуществимо, как правило, лишь при гелиевых температурах. Однако даже и при таких температурах полупроводниковые вещества могут обладать довольно высокой удельной проводимостью; это приводит к большим диэлектрическим потерям микроволновой мощности и соответствующему снижению добротности резонатора радиоспектроскопа. Тем самым предъявляются весьма жесткие требования к конструкции радиоспектроскопа и в особенности — к его чувствительности.

Оценка чувствительности различных схем радиоспектроскопов дана Феером<sup>14</sup>; укажем лишь коротко, какие схемы спектроскопов использовались в экспериментах по ЭПР в полупроводниках.

Сравнение различных типов спектроскопов показывает, что наибольшей чувствительностью обладают: а) балансно-мостовые спектрометры с болометрами в качестве детектора, работающие при малой модуляции магнитного поля, и б) супергетеродинные спектроскопы с кристаллическими детекторами, работающие как при модуляции магнитного поля, так и без нее. Балансные мосты, которые являются существенным элементом спектроскопов в обоих типах, позволяют работать как на поглощении  $\chi''$ , так и на дисперсии  $\chi'$ <sup>15</sup> в зависимости от того, на фазовый или на

амплитудный разбаланс настроен мост. Это обстоятельство является очень ценным при работе с полупроводниками. В полупроводниках, как уже отмечалось, наблюдаются весьма большие времена релаксации. Если времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации велики, то мосты обычно настраивают на дисперсию, а сигнал наблюдается при условии адиабатического быстрого прохождения. Это легко осуществляется на спектроскопах обоих указанных типов. Во многих экспериментах, особенно в экспериментах по двойному резонансу, где требуется более высокая чувствительность, применялся метод малых модуляций магнитного поля на частоте 100—1000 Гц с амплитудой 0,5—1,0 э. Для уменьшения шумов на этой частоте при настройке на поглощение применялась жесткая связь с резонатором.

В большинстве работ с полупроводниками добротность ненагруженного резонатора была не менее 5000, достигая в отдельных случаях 20 000. Во многих случаях конструкция резонатора предусматривает возможность облучения светом, оказывающим существенное влияние на время релаксации. Ряд исследований осуществлялся методом двойного резонанса, для наблюдения которого на полупроводники воздействуют магнитными полями с частотами, стимулирующими как электронные, так и ядерные переходы. Радиочастотное поле, вызывающее ядерные переходы, подается с помощью петли или маленькой катушки<sup>12</sup> через отверстие, которое прорезается в одной из стенок резонатора.

Осуществлялись резонаторы<sup>16</sup>, представляющие собой кварцевые цилиндры, внутренняя поверхность которых покрыта тонким слоем серебра; по этому слою алмазным резцом нарезается спираль с очень малым шагом. К концам серебряной спирали припаиваются проводники, подключенные к генератору. Радиочастотное поле, полученное в резонаторе с помощью такой спирали, по величине немногим меньше, чем поле от медной катушки подобных же размеров.

Для успеха эксперимента существенно правильное соотношение между размером образца и резонатора. Увеличение объема образца приводит, с одной стороны, к увеличению сигнала, поскольку растет число парамагнитных центров, с другой стороны, это ведет к увеличению потерь, снижению добротности резонатора и тем самым — к уменьшению сигнала. Расчеты показывают, что оптимальным является такой объем образца, при котором добротность резонатора равна 2/3 от ее значения в ненагруженном состоянии. Исследуемые полупроводниковые образцы обычно имели величину порядка 100 м<sup>3</sup>.

Выбор рабочей частоты спектрометра основывается на следующих соображениях. Известно, что повышение частоты приводит к увеличению чувствительности, поскольку минимальное число спинов, обнаруживаемых спектрометром, обратно пропорционально  $\omega^{1/2}$ . Вместе с тем мощность источников микроволновых колебаний быстро уменьшается с частотой, вследствие чего выигрыш, получаемый за счет увеличения последней, компенсируется. С другой стороны, для очень узких линий, с которыми приходится иметь дело в полупроводниках, необходимы высокая стабильность и однородность магнитного поля, которые гораздо легче осуществить для низких частот. Наиболее употребительными оказались спектрометры на частоте 9000 Гц ( $\lambda \approx 3$  см); часть исследований выполнялась на частотах 14 000 Гц ( $\lambda \approx 2$  см) и 24 000 Гц ( $\lambda \approx 1,25$  см).

Большие времена релаксации в полупроводниках и значительные диэлектрические потери вынуждают проводить наблюдение ЭПР при гелиевых (1,25—4,2° К) и (что значительно реже) водородных (14—20° К) температурах.

В большинстве случаев наблюдение ЭПР производится посредством медленного прохождения<sup>17</sup>, при котором время прохождения резонансной линии значительно больше времени релаксации. Тогда, при достаточном совершенстве аппаратуры, форма наблюдаемого резонансного сигнала воспроизводит форму распределения спиновых пакетов. В рассматриваемых полупроводниковых материалах, дающих неоднородно уширенные линии, как и в ряде других случаев, картина значительно усложняется, когда вследствие больших времен релаксации прохождение через резонансную линию становится «быстрым», т. е. происходит за время, значительно меньшее времени релаксации. Тогда для правильной интерпретации экспериментальных результатов приходится учитывать множество факторов.

В связи с актуальностью этой проблемы проводились основательные исследования как возможных способов наблюдения ЭПР, так и связанных с ними различных «эффектов прохождения»<sup>18, 19</sup>. В работе<sup>19</sup> рассматриваются различные способы наблюдения линий ЭПР для системы, описываемой уравнениями Блоха (т. е. для которой можно пренебречь спиновой диффузией и т. д.). Было показано, что для интерпретации формы и амплитуды неоднородно уширенной линии, наблюдаемой при изменении магнитного поля по закону  $H = H_0(t) + H_m \cos \omega_m t$ , необходимо знать не менее семи параметров (с размерностью частоты):

$$\frac{1}{T_1}, \quad \frac{1}{T_2}, \quad \gamma \Delta H, \quad \gamma H_1, \quad \gamma H_m, \quad \omega_m, \quad \frac{1}{H_1} \frac{dH_0}{dt},$$

где  $T_1$  и  $T_2$  — времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации,  $\gamma$  — гиромагнитное отношение,  $\Delta H$  — полуширина резонансной кривой,  $H_1$  — амплитуда высокочастотного поля,  $H_m$  и  $\omega_m$  — амплитуда и частота поля модуляции. Форма сигналов зависит от соотношения величин этих параметров и может быть очень сложной. Анализ решений уравнений Блоха для различных соотношений величин этих параметров показывает, что возможны одиннадцать способов наблюдения сигналов ЭПР, большинство из которых были осуществлены экспериментально (исследования проводились на образце кремния, легированного фосфором с концентрацией  $1,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  при различных температурах, уровнях микроволновой мощности, частотах модуляции и т. д.). Была проведена оценка формы и величины сигналов  $\chi'$  и  $\chi''$  для этих случаев, а также рассмотрены различные «эффекты прохождения» и условия, при которых наблюдаются «невозмущенные» линии и величина резонансных сигналов максимальна. При этом тот или иной способ может быть наиболее эффективным в зависимости от того, какую информацию в системе желательно получить.

Отмечалось<sup>19</sup>, что при наблюдении ЭПР существенно отличать истинные физические эффекты, объясняемые в терминах теории быстрого прохождения (например, при настройке на  $\chi'$  при адиабатическом быстром прохождении различные фазовые сдвиги кривых дисперсии относительно модулирующего поля, а форма линии вместо производной дисперсии похожая на форму линии поглощения и т. д.), от ложных «эффектов» прохождения (например, уширения и расщепления линий при неправильном выборе скорости прохождения, характеризуемой  $H_m$  или  $dH_0/dt$ ), которые в большинстве случаев могут быть устранены.

Не останавливаясь на всех возможных способах наблюдения и «эффектах прохождения», рассмотрим лишь те из них, которые использовались и учитывались<sup>12, 20</sup> при ЭПР доноров в кремнии. Остановимся кратко на эффекте уширений линий.

В полупроводниковых материалах с большими временами релаксации ЭПР обычно наблюдается посредством адиабатического быстрого

прохождения (АБП)<sup>17</sup> по регистрации сигнала дисперсии  $\chi'$ , т. е. компоненты намагниченности, которая находится в фазе с микроволновым полем  $H_1$  (сигнал поглощения при этих условиях пренебрежимо мал<sup>18)</sup>. Если АБП осуществляется посредством изменения магнитного поля, то должно выполняться условие

$$\frac{dH_0}{dt} \ll \gamma H_1^2. \quad (2,1)$$

При адиабатическом изменении поля имеет место сохранение угла между магнитным моментом и эффективным магнитным полем, действующим на спины в системе координат, вращающейся с микроволновой частотой  $\omega^{21}$ . Благодаря этому в идеальном случае при АБП происходит полная инверсия населенностей уровней, и направление вектора намагниченности меняется на обратное, тогда как абсолютная величина его остается неизменной\*).

При указанном способе наблюдения неоднородно уширенных линий получаемая в эксперименте форма их может существенно отличаться от распределения спиновых пакетов\*\*), которое может быть описано<sup>15</sup> функцией  $h$ , удовлетворяющей условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{+\infty} h(H_i - H_0) dH_i = 1. \quad (2,2)$$

Здесь  $H_i$  — резонансные магнитные поля для различных спинов, обусловленные магнитным взаимодействием донорных электронов с различными совокупностями ядер Si<sup>29</sup>, находящихся внутри электронных орбит и ответственных за уширение. В работе<sup>12</sup> приводится выражение для проекции намагниченности  $M_x(H)$  на направление  $H_1$  (обусловленной всеми спинами) в системе координат, вращающейся вокруг  $H_0$  с угловой частотой  $\omega^{21}$  (это соответствует регистрации дисперсии в условиях АБП). Анализ этого выражения для случая, когда кривая распределения  $h(H_i - H_0)$  — гауссова функция (с полушириною  $\Delta H$ ), показывает, что при очень малых полях  $H_1$  огибающая  $M_x(H)$  также имеет гауссову форму. При увеличении  $H_1$  (т. е. чем лучше выполняется условие (2,1)) наблюдаемая форма линии тем больше отличается от распределения спиновых пакетов, чем ближе величина  $H_1$  к  $\Delta H$ . Проведенный расчет уширения показал, что, например, при  $\Delta H/H_1 = 10^3$  наблюдаемая ширина линии  $\Delta H_{\text{набл}}$  на 8% больше ширины кривой, описывающей распределение спиновых пакетов, а при  $\Delta H/H_1 = 10^{10}$  — приблизительно на 30%\*\*\*).

В зависимости от величины времени релаксации Феером<sup>12</sup> осуществлялись два способа наблюдения сигналов при АБП: нестационарный и стационарный. Первый использовался при исследовании двойного электронно-ядерного резонанса, второй — при изучении формы и ширины линий ЭПР.

После некоторого числа прохождений (т. е. циклов модуляции) в результате насыщения намагниченность стремится к стационарной величине: условием этого является равенство  $M_i(N-1) = M_i(N+1)$ , где  $N$  — число циклов модуляции, а  $M_i$  — намагниченность, создаваемая

\*) Подробное освещение АБП дано в книге Зингера «Мазеры» (М., ИЛ, 1961).

\*\*) Спиновый пакет представляет собой совокупность спинов с близкими резонансными полями, в пределах которой поглощаемая энергия распределяется равномерно. Следовательно, неоднородно уширенная линия может рассматриваться состоящей из набора узких однородно уширенных линий, соответствующих совокупности спиновых пакетов.

\*\*\*) Следует отметить, что этот эффект уширения линии не имеет места при АБП однородно уширенных линий.

спинами, резонансные поля которых равны  $H_i$ . Если же это условие не выполнено (например, в момент включения микроволновой мощности), то намагниченность не достигает своей равновесной величины.

При регистрации сигнала в обоих случаях соблюдались условия АБП для модулирующего поля ( $\omega_m H_m^2 \ll \gamma H_1$ ,  $\omega_m \gg 1/T_2$ ), а амплитуда этого поля была много меньше ширины линии спинового пакета ( $H_m \gg H_1$ ). Если время прохождения резонансной линии меньше времени релаксации ( $dH_0/dt$  настолько мало, что для каждого значения  $H_0$  достигается условие стационарного состояния), то при достаточно малых  $H_1$  восприимчивость  $\chi'(H)$  (при гауссовом распределении спиновых пакетов) может быть записана в виде

$$\chi'(H) = \frac{2\chi_0}{\pi} \frac{H}{\Delta H} \left( \frac{0,69}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[ - \left( \frac{H_i - H_0}{H} \right)^2 \right] \cdot 0,69 (\cos \omega_m t) \ln \left( \frac{1,7 \Delta H}{H_1} \right) \quad (2,3)$$

( $\chi_0$  — статическая восприимчивость). Это выражение использовалось при сравнении экспериментальной и теоретической формы линии ЭПР. Для образцов с большими временами релаксации стационарный способ достигался с помощью облучения образца светом, что уменьшало время релаксации.

Когда же время прохождения через линию больше времени релаксации, форма этого нестационарного сигнала та же, что и (2,3), а амплитуда сигнала уменьшается в  $2/\pi$  раз. Следует отметить, что выходной сигнал не зависит от амплитуды поля модуляции, пока  $H_m > H_1$ ; при приближении  $H_m$  к  $H_1$  сигнал начинает убывать.

При выводе выражения (2,3) предполагалось, что спин-спиновое взаимодействие отсутствует и при АБП через линию абсолютная величина намагниченности не изменяется. Это предположение хорошо соглашается с экспериментальными данными (см. гл. III).

При исследовании парамагнитного резонанса в полупроводниках широкое применение нашел метод двойного электронно-ядерного резонанса. Впервые он был использован для исследования доноров фосфора в кремнии и создании в такой системе ядерной ориентации <sup>22, 23</sup>. Метод позволяет очень точно определить сверхтонкое расщепление и  $g$ -фактор <sup>12</sup>. Он был также применен для определения спинов ядер и изучения аномалии сверхтонкой структуры <sup>12, 24-26 \*</sup>). В последние годы этот способ был использован при исследовании примесных центров в кремнии, образующих глубокие уровни <sup>16</sup>.

Возможность применения метода двойного электронно-ядерного резонанса основана на том, что неоднородно уширенная линия может быть насыщена частями. Если спиновая диффузия несущественна, то насыщение линий одной группы спиновых пакетов не вызывает изменения остальных, поскольку их резонансные частоты различны.

Для наблюдения двойного электронно-ядерного резонанса на образец кроме двух магнитных полей (постоянного и микроволнового) накладывается небольшое радиочастотное магнитное поле  $H_r$ , перпендикулярное постоянному, частоту которого можно изменять в требуемом диапазоне. Оно индуцирует переходы между уровнями, обусловленными взаимодействием с ядрами (см. (3,3), (3,4) и рис. 2), изменяя тем самым населенности электронных уровней. При этом величина сигнала ЭПР изменяется. Таким образом, если на приборе фиксировать какой-либо определенный уровень сигнала ЭПР и изменять частоту  $v_r$  поля  $H_r$ , то при некоторых значениях  $v_r$ , соответствующих тем или иным ядерным переходам, будут

\* ) Подробнее см., например: В. Л о у, Парамагнитный резонанс в твердых телах, М., ИЛ, 1962.

наблюдаются всплески относительно фиксированного уровня. Их совокупность образует спектр двойного резонанса, который позволяет судить о структуре линий ЭПР и тем самым о взаимодействиях, имеющихся в системе. Эксперименты по двойному резонансу проводятся на высокочувствительных супергетеродинных спектроскопах с модуляцией магнитного поля, при гелиевых температурах (обычно — при  $1,25^{\circ}\text{K}$ ). Ширина линий двойного резонанса мала — около  $10\text{ кГц}$ , тогда как ширина линий ЭПР  $\sim 10\text{ МГц}$ . Таким образом, применение двойного резонанса на три порядка повышает разрешающую способность.

### III. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ДОНОРОВ И АКЦЕПТОРОВ В КРЕМНИИ И ГЕРМАНИИ, ОБРАЗУЮЩИХ МЕЛКИЕ ПРИМЕСНЫЕ УРОВНИ

#### § 1. ЭПР доноров в кремнии

Прежде чем обсуждать экспериментальные данные по ЭПР мелких доноров в Si и методику, с помощью которой эти данные получены, необходимо рассмотреть типы взаимодействий в таких системах.

1. Гамильтониан. Схема энергетических уровней. Различные взаимодействия в рассматриваемых системах (при наложении внешнего магнитного поля  $H_0$ )<sup>12</sup> могут быть описаны гамильтонианом

$$\mathcal{H} = -\mu_e H_0 - \mu_D H_0 - \left(\frac{8\pi}{3}\right) \mu_e \mu_D |\Psi_{01}(0)|^2 + \frac{8\pi}{3} \sum_l \mu_e \mu_l |\Psi_{01}(\mathbf{r}_l)|^2 - \sum_l \mu_l H_0 + \sum_l \frac{1}{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_l)^3} \left\{ \mu_l \mu_e - \frac{3[\mu_l(\mathbf{r}-\mathbf{r}_l)][\mu_e(\mathbf{r}-\mathbf{r}_l)]}{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_l)^2} \right\}, \quad (3,1)$$

где  $\mu_e$  — магнитный момент электрона,  $\mu_D$  — магнитный момент ядра примесного атома,  $\mu_l$  — магнитный момент ядер атомов Si<sup>29</sup>, которые расположены в различных узлах  $l$  решетки кремния,  $\Psi_{01}(\mathbf{r}_l)$  — электронная волновая функция в узле  $l$ . Расстояние  $r$  отсчитывается от ядра донора. Третий и четвертый члены гамильтониана описывают взаимодействие магнитного момента донорного электрона с магнитными моментами ядра донора и ядер Si<sup>29</sup>. Последний член представляет собой дипольное взаимодействие, обусловленное донорным электроном и ядрами Si<sup>29</sup>, он равен нулю, когда электронная волновая функция обладает строгой кубической симметрией. Вследствие свойств симметрии волновой функции дипольное и квадрупольное взаимодействия для узла, где находится донор, равны нулю.

В обычных экспериментах по ЭПР индуцируются переходы  $\Delta m_S = \pm 1$ ,  $\Delta m_D = 0$ ,  $\Delta m_{Si} = 0$ , где  $m_S$ ,  $m_D$  и  $m_{Si}$  — магнитные квантовые числа для электрона, донора и ядер Si<sup>29</sup>. При этом появляется ряд разрешенных линий сверхтонкой структуры, для которых

$$\hbar v_e = g \beta H_0 + a_D m_D, \quad (3,2)$$

где  $g$  — электронный  $g$ -фактор,  $\beta$  — магнетон Бора,  $a_D$  — константа сверхтонкого взаимодействия с ядром донора, а  $m_D$  принимает значения  $I$ ,  $I-1$ , ...,  $-I$ ,  $v_e$  — микроволновая частота (см. рис. 2; здесь для простоты рассмотрен донор фосфора: спин ядра  $I = 1/2$ ).

При использовании техники двойного резонанса индуцируются переходы, для которых  $\Delta m_S = 0$ , т. е. может осуществляться переориентация спинов либо донорных ядер ( $\Delta m_D = \pm 1$ ), либо ядер Si<sup>29</sup> ( $\Delta m_{Si} = \pm 1$ )\*.

\*) Соответствующие линии будем называть линиями двойного резонанса.

В первом случае наблюдаются линии, частоты которых определяются выражением

$$hv_D^{\pm} = \left| \frac{1}{2} a_D \mp \frac{\mu_D}{I_D H_0} \right|, \quad (3,3)$$

причем верхний знак соответствует  $m_S = \pm 1/2$ , а нижний  $m_S = -1/2$  (рис. 2). Частоты  $v_D$  лежат в интервале от нескольких десятков  $M\text{Гц}$  до нескольких  $M\text{Гц}$ . Во втором случае (при переориентации спинов ядер  $\text{Si}^{29}$ , расположенных в узлах  $l$ ) частоты переходов определяются соотношением

$$\begin{aligned} hv_e^{\pm} = & \left| - \left( \frac{\mu_{\text{Si}}}{I_{\text{Si}}} \right) H_0 \pm \right. \\ & \left. \pm \frac{1}{2} a_l \mp \frac{1}{2} b_l (1 - 3 \cos^2 \theta) \right|, \quad (3,4) \end{aligned}$$

где  $a_l$  и  $b_l$  — константы сверхтонкого изотропного и анизотропного взаимодействия с ядрами  $\text{Si}^{29}$ . Оно описывает два ряда линий, центр которых определяется невозмущенной ларморовой частотой ядер  $\text{Si}^{29}$  в поле  $H_0$  ( $v_H \sim 2,6 M\text{Гц}$  при  $H_0 \approx 3000 \text{ э}$ ). Сверхтонкое расщепление, обусловленное ядрами  $\text{Si}^{29}$ , определяется интервалом частот от нескольких  $M\text{Гц}$  до нуля в зависимости от удаленности ядер  $\text{Si}^{29}$  от донора (на рис. 2 соответствующие величины энергий для простоты изображены с помощью дискретных уровней, хотя ширина каждого уровня в действительности больше расстояния между ними). Рассмотрим основные характеристики спектра ЭПР:  $g$ -фактор, сверхтонкое взаимодействие, форму и ширину линий.

**2. Форма и ширина линий. а) Теоретическая оценка.** Форма линий ЭПР теоретически исследовалась Коном. Он показал <sup>10</sup>, что если волновая функция донорного электрона охватывает большое коли-

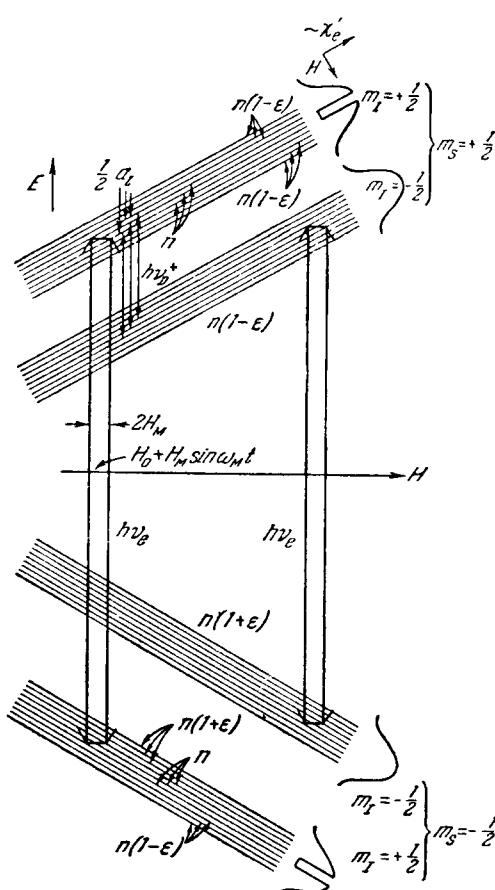
Рис. 2. Схема энергетических уровней донорного электрона в кремнии, легированном фосфором, в магнитном поле.

Для простоты предполагается, что микроволновое поле полностью насыщает часть линии, соответствующую  $m_I = +1/2$ .

чество ядер  $\text{Si}^{29}$ , форма линии ЭПР может быть описана гауссовой функцией. Для гауссовой формы линии отношение

$$\Gamma = \frac{M_4}{(3M_2^2)^2} \quad (3,5)$$

равно единице ( $M_4$  и  $M_2$  — четвертый и второй момент линии соответственно). Величина  $\Gamma$  очень близка к единице, если форма линии описывается выражением (2,4). Значение  $\Gamma$  тем больше будет отличаться



от единицы, чем меньше ядер  $\text{Si}^{29}$  охватывает электронная орбита, в частности, это должно иметь место для донора с наибольшей энергией ионизации.

Как говорилось выше, ширина линии ЭПР доноров в кремнии в основном обусловлена сверхтонким взаимодействием донорного электрона с ядрами  $\text{Si}^{29}$ . Поэтому для ее оценки рассчитывались сверхтонкие взаимодействия  $a_l$  для различных узлов решетки  $l$ , занятых ядрами  $\text{Si}^{29}$ . Ширина линий (характеризуемая вторым моментом линии  $M_2$ ) равна

$$\Delta H_{\text{ср}}^2 = \sum_{l=0}^{\infty} f n_l \left( \frac{a_l}{2} \right)^2, \quad (3,6)$$

где  $f$  — природное содержание изотопа  $\text{Si}^{29}$ , а  $n_l$  — число эквивалентных атомов в «оболочке»  $l$ . При оценке ширины линии сумма в выражении (3,6) разделялась на две части: в первой учитывались первые четыре наибольшие взаимодействия с близлежащими ядрами  $\text{Si}^{29}$ , определенные экспериментально (см. табл. II) (они обуславливают 80% наблюдаемой ширины линии), а во второй — остальные взаимодействия, кроме указанных четырех, соответствующие 24 ближайшим «оболочкам» из ядер  $\text{Si}^{29}$  и рассчитанные на основании выражения (3,7) при  $k_0/k_{\text{макс}} = 0,85$ . Благодаря экспоненциальному затуханию волновой функции при расчете  $\Delta H_{\text{ср}}^2$  достаточно учесть только первые 24 оболочки.

6) *Экспериментальные результаты и обсуждение.* Как уже говорилось, ширина и форма линий ЭПР для различных доноров исследовалась при стационарном способе наблюдения. Экспериментальные результаты представлены в табл. I. В экспериментально измеренные ширины линий,  $2\Delta H_{\text{набл}}$ , были внесены поправки, учитывающие уширение линий при АБП и рассчитанные из выражения (2,4). В условиях эксперимента ( $\Delta H/H_1 \approx 300$ ) наблюдаемые ширины приблизительно на 10% больше тех, которые соответствуют истинному распределению спиновых пакетов ( $2\Delta H_{\text{исп}}$ , табл. I). Гауссова форма линии для мелких доноров подтверждалась при оценке величин  $\Gamma$  (см. табл. I;  $M_2$  и  $M_4$  определялись графически из экспериментальных резонансных кривых), которые оказались

Таблица I

Донор	Концентрация, см <sup>-3</sup>	$2\Delta H_{\text{набл}}, \text{ э}$	$2\Delta H_{\text{исп}}, \text{ э}$	$2\Delta H_{\text{теор}}, \text{ э}$	$\Gamma = \frac{M_4}{(3M_2)^2}$
Сурьма . . . . .	$2,5 \cdot 10^{16}$	$2,6 \pm 0,1$	2,3	2,3	$1,0 \pm 0,1$
Фосфор . . . . .	$1,5 \cdot 10^{16}$	$2,8 \pm 0,1$	2,5	2,5	$1,0 \pm 0,1$
Мышьяк . . . . .	$1,8 \cdot 10^{16}$	$3,2 \pm 0,1$	2,9	3,1	$1,3 \pm 0,1$
Фосфор в Si, содержащем $\sim 99,88\%$ $\text{Si}^{28}$ . . . . .	$4 \cdot 10^{16}$	$0,24 \pm 0,02$	—	—	$1,8 \pm 0,1$

близкими к единице. Значительное отклонение имеет место для доноров мышьяка, обладающих наибольшей энергией ионизации и волновая функция которых, следовательно, охватывает меньшее число ядер  $\text{Si}^{29}$  (теоретическая оценка Кона дает для доноров мышьяка  $\Gamma \approx 1,25$ ). Значительное отклонение  $\Gamma$  от единицы наблюдается и для образца кремния, обогащенного изотопом  $\text{Si}^{28}$ .

Экспериментальные ширины линий ( $2\Delta H_{\text{исп}}$ ) совпадают с теоретическими, рассчитанными из (3,6). Расхождение результатов имеет место для того же донора мышьяка, что понятно, поскольку приближение эффек-

тивной массы хуже выполняется для примесных центров с большими энергиями ионизации. Хорошее совпадение теоретических и экспериментальных результатов показывает, что эффекты прохождения учтены правильно, а спиновая диффузия отсутствует.

Наблюдаемые линии ЭПР симметричны и не имели нечетных моментов.

3. Сверхтонкое взаимодействие. Исследование сверхтонкого взаимодействия донорного электрона как с ядрами доноров, так и с ядрами  $\text{Si}^{29}$  позволило получить ряд ценных сведений об изучаемых образцах. Для этого был применен метод двойного электронно-ядерного резонанса. В ряде исследований образцы подвергались действию механических напряжений. Из сверхтонкого взаимодействия

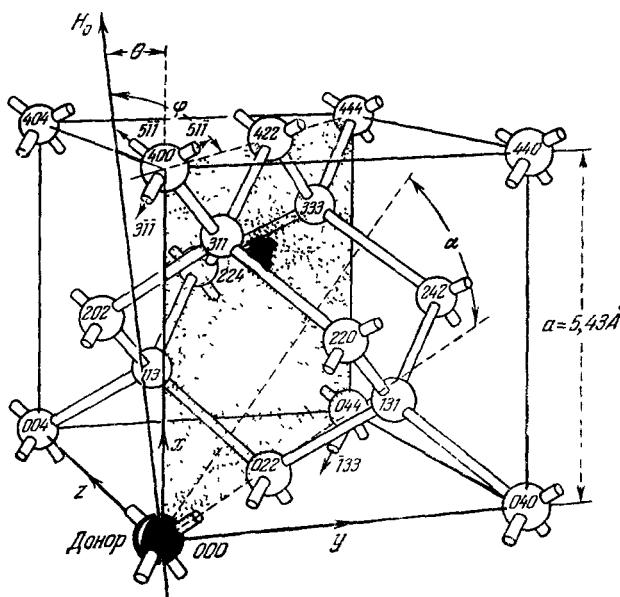


Рис. 3. Элементарная ячейка кристалла кремния с донором в узле решетки.

Магнитное поле поворачивалось в плоскости кристалла (110) (см. заштрихованную плоскость).

с ядрами  $\text{Si}^{29}$  было определено пространственное распределение волновой функции донорного электрона, что позволило найти величину  $k_0$ . При исследовании изменения сверхтонкого взаимодействия с ядрами доноров при сдвиговых деформациях были измерены расщепления между синглетом и дублетом  $E_{12}$  для различных примесей и определена величина константы потенциала деформации  $\Xi_u$ .

а) *Пространственное распределение волновой функции.* Теоретические предпосылки. Выше отмечалось, что волновая функция донорного электрона в основном состоянии представляется линейной комбинацией шести волновых функций, соответствующих шести минимумам энергии у дна зоны проводимости, и значения которых при  $r = 0$  (на ядре донора) одинаковы (см. (1,6)). При удалении от донора между шестью различными компонентами волновой функции имеет место интерференция, зависящая от положения минимумов ( $k_0$ ) энергии у дна зоны проводимости в пространстве волнового вектора. Вследствие этого волновая функция убывает не монотонно при увеличении расстояния от ядра донора. В результате наибольшее сверхтонкое взаимодействие будет

наблюдаться для ядра донора, а сверхтонкое взаимодействие с ядрами атомов  $\text{Si}^{29}$  будет меньше и не будет убывать пропорционально расстоянию  $r_l$  от ядра донора. Так, сверхтонкое взаимодействие As с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , расположенными в узлах 440 (рис. 3), значительно больше, чем с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , расположенными в узлах 220, хотя последние находятся ближе к донору (см. табл. II). Для того чтобы определить пространственное распределение волновой функции донорного электрона, было проведено сравнение теоретических величин сверхтонких взаимодействий с ядрами

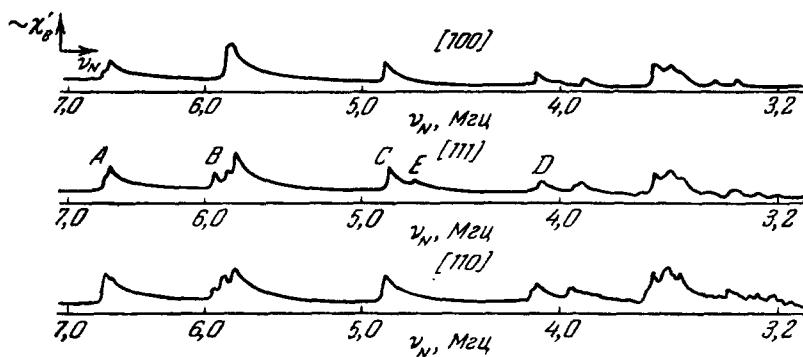


Рис. 4. Спектр двойного резонанса для кремния с концентрацией мышьяка  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  для трех ориентаций магнитного поля ( $T = 1,25^\circ \text{ K}$ ,  $H_0 \approx 3000 \text{ э}$ ).

Резонансные линии соответствуют сверхтонкому взаимодействию донорного электрона с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , расположенными в различных узлах решетки.

$\text{Si}^{29}$ , рассчитанных на основании теории Кона и Латтингджа, с экспериментальными величинами, измеренными с помощью метода двойного электронно-ядерного резонанса. Изотропное сверхтонкое взаимодействие с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , расположенными в узлах  $l$ , пропорционально <sup>12</sup>

$$|\Psi_{01}(\mathbf{r}_l)|^2 = \frac{2}{3} \eta [F^{(x)}(\mathbf{r}_l) \cos k_0 x_l + F^{(y)}(\mathbf{r}_l) \cos k_0 y_l + F^{(z)}(\mathbf{r}_l) \cos k_0 z_l], \quad (3,7)$$

где  $x_l$ ,  $y_l$ ,  $z_l$  — координаты узла  $l$ , а  $\eta$  — отношение, характеризующее степень локализации функции  $u_j(\mathbf{r})$  в узле  $l$  решетки и равное  $186 \pm 18$ <sup>27</sup>; выражения для компонент анизотропной модулирующей функции  $F^{(x)}(\mathbf{r}_l)$ ,  $F^{(y)}(\mathbf{r}_l)$ ,  $F^{(z)}(\mathbf{r}_l)$  даны в работе <sup>12</sup>. Для различных доноров изотропное сверхтонкое взаимодействие с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , расположенными в различных узлах  $l$  решетки кремния (см. рис. 3), рассчитывалось как функция величины  $k_0/k_{\max}$ . Были построены соответствующие кривые, которые использовались для расшифровки линий, путем сравнения каждого измеренного  $a_l$  с теоретическим.

Экспериментальные результаты и обсуждение. Как уже отмечалось выше, сверхтонкие взаимодействия с ядрами доноров и с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , вызывающими уширение линий ЭПР, были исследованы с помощью метода двойного электронно-ядерного резонанса (см. гл. II). Здесь мы не будем подробно останавливаться на этом методе, который подробно освещен в работах <sup>12</sup> и <sup>24</sup>, а лишь кратко рассмотрим расшифровку линий <sup>12</sup> и экспериментальные результаты.

Часть спектра двойного резонанса для доноров мышьяка представлена на рис. 4. Здесь изображены линии, обусловленные сверхтонким взаимодействием с ближайшими ядрами  $\text{Si}^{29}$ , расположенными в различных узлах  $l$  решетки (см. рис. 3), для трех различных ориентаций магнитного

поля — вдоль осей [100], [011], [111]. Из рис. 4 видно, что структура линий существенно зависит от направления магнитного поля, что говорит об анизотропии сверхтонкого взаимодействия с ядрами Si<sup>29</sup>. Линии двойного резонанса обозначены буквами A, B, C, D; линии A соответствует наибольшее сверхтонкое взаимодействие и т. д. Линии несимметричны. Крутой наклон их с одной стороны вызван тем, что собственная ширина линий спиновых пакетов очень мала; медленное убывание интенсивности линий после прохождения связано с тем, что сигнал ЭПР насыщается с конечной скоростью, которая обратно пропорциональна времени релаксации (нестационарный способ наблюдения см. гл. II). Поскольку имеет место интерференция компонент волновой функции, то сопоставление теоретических величин и экспериментальных данных только для изотропной части сверхтонкого взаимодействия не позволяет провести расшифровку. Поэтому, чтобы определить, в каких узлах решетки кремния расположены атомы Si<sup>29</sup>, обусловливающие ту или иную линию двойного резонанса, Феер<sup>12</sup> использовал два дополнительных фактора:

Таблица II

Линия, узел			
A (400)	B (440)	C (333)	D (555)
$a_l/3 (\text{Мегц})$	$a_l/2 (\text{Мегц})$	$a_l/2 (\text{Мегц})$	$a_l/2 (\text{Мегц})$
3,86	3,00	2,04	1,29

мость ее структуры от угла поворота магнитного поля с теоретической зависимостью, представленной с помощью выражения (3,4) либо аналогичного ему. Вид выражения для  $h\nu_i^{\pm}$  определялся из рассмотрения симметрии отдельной точки решетки  $r_i$  относительно донорного атома. (Например, узел 333, как легко видеть из рис. 3, обладает аксиальной симметрией и для него справедливо выражение (3,4).)

2) Относительные амплитуды линий двойного резонанса, которые определяются числом эквивалентных узлов решетки, занятых ядрами Si<sup>29</sup>. (Так, например, из рассмотрения симметрии оказалось, что линия C и линия D могут быть обусловлены любым из узлов 333, 444 и 555. Исследование относительных амплитуд этих линий показало, что узел 444 следует исключить из рассмотрения, так как существует восемь узлов 444, только четыре узла 333 и четыре узла 555.)

После того как из исследования симметрии была расшифрована линия A, были использованы теоретические кривые зависимости  $a_l$  от  $k_0/k_{\max}$  для того, чтобы получить приближенную величину  $k_0/k_{\max}$ , а затем эти кривые использовались для расшифровки остальных линий.

Экспериментальные результаты расшифровки линий двойного резонанса для донора As представлены в табл. II.

Константы анизотропного сверхтонкого взаимодействия мы здесь не приводим. Отметим лишь, что они значительно меньше констант изотропного сверхтонкого взаимодействия. Так, например, в случае доноров As величина константы  $b_l/2$  равна 0,023 Мегц для узла 400 и 0,004 Мегц для узла 333.

Таким образом, при расшифровке спектра двойного резонанса было определено пространственное распределение волновой функции донорного электрона: электрон в большей степени локализован вблизи узлов 400,

чем вблизи узлов 111 и т. д. Суммирование сверхтонких взаимодействий, соответствующих линиям  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , показывает, что эти взаимодействия с ядрами  $\text{Si}^{29}$  определяют большую часть (до 80%) ширины линии ЭПР. Для доноров  $\text{P}$  и  $\text{Sb}$  получены аналогичные результаты.

Идентификация линий позволяет определить величину  $k_0/k_{\max}$ . Экспериментально измеренные величины сверхтонких расщеплений для различных узлов наилучшим образом совпадают с теоретическими не при одном и том же значении  $k_0/k_{\max}$ . Так, для линии  $A$  ближе всего к экспериментальному значению сверхтонкого расщепления теоретическая величина  $a_l$ , вычисленная при  $k_0/k_{\max} \approx 0,8$ , для линии  $B$  —  $\sim 0,9$  и т. д. Поэтому действительная величина  $k_0/k_{\max}$  была получена при усреднении этих величин, полученных из сравнения с экспериментом, по различным  $r_l$ :

$$k_0/k_{\max} = 0,85 \pm 0,03.$$

Эта величина хорошо согласуется с величинами  $k_0/k_{\max}$ , полученными другими способами <sup>28</sup>.

Пока не существует теории, которая позволила бы точно вычислить анизотропное сверхтонкое взаимодействие. Возможно (по мнению Андерсона), что основное влияние на анизотропию сверхтонкого взаимодействия оказывает ориентация ядер.

б) *Влияние на сверхтонкое взаимодействие механического осевого напряжения.* Теория. Исследование изменения величин сверхтонкого взаимодействия приложении к кристаллу силы, действующей вдоль одной из его осей и приводящей к сдвиговой деформации, позволило определить расстояние между синглетом и дублетом  $E_{12}$  для различных примесей и величину константы потенциала деформации для сдвига  $\Xi_u$ <sup>29</sup>. Если к кристаллу приложить механическую силу вдоль одной из его осей, вызывающую либо сжатие, либо растяжение, то это приведет к нарушению симметрии кристалла, в результате чего шесть минимумов энергии в зоне Бриллюэна (соответствующие изоэнергетические поверхности вблизи  $k_0$  представляют собой эллипсоиды, см. (1,3)) не будут более эквивалентны. Энергия части минимумов уменьшится, других — увеличится. Благодаря этому относительные населенности эллипсоидов изменятся в соответствии с распределением Больцмана и основное состояние не будет более чистым синглетом: к нему будут примешиваться волновые функции дублетного состояния. (Триплетное состояние при таких статических деформациях примешиваться не будет.)

Предполагалось, что действие механического осевого напряжения выражается лишь в изменении относительных населенностей эллипсоидов. Изменения энергии эллипсоидов относительно изменения энергии их центра тяжести  $\Delta\varepsilon$ , рассчитывались на основании теории потенциала деформации Херинга <sup>30</sup>. С хорошим приближением можно считать <sup>13</sup>, что относительные изменения энергий эллипсоидов равны изменению энергии основного состояния, и, кроме того, предположить, что недиагональные элементы матрицы гамильтониана  $\mathcal{H}_{\theta 0}$ , характеризующие расщепление между синглетом и дублетом (см. раздел I), при наложении напряжения не изменяются. Величины изменения энергии эллипсоидов входят в качестве диагональных членов в матрицу гамильтониана  $\mathcal{H}_{\theta 0}$ , которая преобразуется в  $\mathcal{H}_{\theta 0}^*$ . В работе <sup>29</sup> показано, что при действии этой измененной матрицей  $\mathcal{H}_{\theta 0}^*$  на несколько преобразованные линейные комбинации волновых функций (1,8) происходит изменение волновой функции синглетного состояния и одной из двух функций дублетного состояния, т. е. результатом действия напряжения является смещение синглета ( $\Psi_{01}$ ) с одной из компонент дублета ( $\Psi_{02}$ ). При этом остальные состояния остаются невозмущенными. Поскольку предполагалось, что

единственным следствием деформации является изменение населенностей эллипсоидов, волновые функции, соответствующие смешанным состояниям, будут отличаться от прежних  $\Psi_{01}$  и  $\Psi_{02}$  только коэффициентами разложения  $a_i^{(j)}$  по базисным функциям  $\chi_j$ . Эти новые линейные комбинации характеризуются коэффициентами  $a_1^{(j)*}$  и  $a_2^{(j)*}$ , которые определяются при решении уравнения Шредингера  $\mathcal{H}_0\Psi = E_{\theta_0}\Psi$  и нормировке. Коэффициенты  $a_1^{(j)*}$  и  $a_2^{(j)*}$  выражаются через некоторую величину  $x$ , которая характеризует относительное изменение энергии электрона, находящегося в точке минимума и равна

$$x = \frac{\Xi_u S'}{6\Delta_c} = \frac{\Xi_u S'}{E_{12}}. \quad (3,8)$$

Здесь  $\Xi_u$  — константа потенциала деформации и характеризует изменение энергии, обусловленное осевым сдвигом, который имеет место в результате растяжения вдоль оси эллипсоида и сжатия вдоль двух перпендикулярных направлений;  $S' = 2(S_{11} - S_{12}\tilde{T})$ , где  $S_{11}$ ,  $S_{12}$  — модули упругости, а  $\tilde{T}$  — напряжение. При сдвиговой деформации энергия двух эллипсоидов уменьшается, а четырех других — увеличивается. При сильном сжатии ( $-x \gg 1$ ) электрон в основном состоянии большую часть времени находится в двух эллипсоидах, энергия которых уменьшилась. Поскольку влияние напряжения учитывалось в коэффициентах  $a_i^{(j)*}$ , отношение величины сверхтонкого расщепления при деформации  $(\Delta H)^*$  к соответствующей величине в отсутствие деформации  $(\Delta H)$  (см. (1,9)) есть

$$\frac{(\Delta H)^*}{(\Delta H)} = \frac{1}{6} \left| \sum a_1^{(j)*} \right|^2$$

и при подстановке  $a_1^{(j)*}$  принимает вид

$$\frac{(\Delta H)^*}{(\Delta H)} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \left( 2 + \frac{1}{3} x \right) \left( x^2 + \frac{4}{3} x + 4 \right)^{-1/2} \right]. \quad (3,9)$$

При сильном сжатии ( $-x \gg 1$ ) это выражение равно  $1/3$ , а при сильном растяжении ( $x \gg 1$ )  $(\Delta H)^*/(\Delta H) = 2/3$ , т. е. в этих двух предельных случаях сверхтонкое взаимодействие пропорционально числу занятых эллипсоидов.

Экспериментальные результаты. Эксперименты проводились с образцами кремния, полученными по методу Чохральского, с концентрацией доноров (P, As, Sb)  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  при температуре  $1,25^\circ \text{K}$ . Все измерения проводились при АБП, мост был настроен на дисперсию.

Исследовалась зависимость  $(\Delta H)^*/(\Delta H)$  от величин  $x = \frac{\Xi_u S'}{E_{12}}$  для различных доноров. ( $S_{11}$  и  $S_{12}$  для кремния известны.) Экспериментально измеренные при различных  $S'$  величины  $(\Delta H)^*/(\Delta H)$  ложатся вблизи теоретической кривой, рассчитанной из выражения (3,9) при экспериментальных величинах  $E_{12}/\Xi_u$ .

Экспериментальные результаты были представлены другим способом. По известным экспериментальным значениям  $(\Delta H)^*/(\Delta H)$  на основании выражения (3,9) были рассчитаны величины  $x = \Xi_u S'/E_{12}$ . На рис. 5 представлена зависимость величин  $x$  от величины упругой деформации  $S' = 2(S_{11} - S_{12})\tilde{T}$  в случае доноров мышьяка, фосфора и сурьмы. Как видно, экспериментальные значения  $x$  ложатся вблизи прямых, наклон которых определяется величиной  $E_{12}/\Xi_u$  (см. табл. III), что подтверждает правильность выражения (3,9), т. е. изменение  $|\Psi_{01}(0)|^2$  обусловлено изменением населенностей эллипсоидов.

Для определения расщепления между дублетом и синглетом  $E_{12}$  необходимо знать константу потенциала деформации  $\Xi_u^*$ , которая, как показали эксперименты, является положительной величиной. Поскольку волновая функция дублета исчезает на ядре, положение соответствующего уровня не будет зависеть от рода примеси, а его энергия должна быть близка к значению, полученному по методу эффективной массы. Тогда, учитывая это положение, величину  $\Xi_u$  Феер получил путем триангульных расчетов на основании известных величин энергий ионизации для различных доноров (см. табл. III) и экспериментальных величин  $E_{12}/\Xi_u$ . Таким путем было найдено, что

$\Xi_u = 11 \pm 1$  эв. Величины  $E_{12}$  для P, As и Sb представлены в табл. III. Таким образом, дублетный уровень лежит на  $(30,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$  эв ниже зоны проводимости, что находится в хорошем согласии со значением энергии ( $29 \cdot 10^{-3}$  эв), полученным по методу эффективной массы. Значение  $E_{12}$  для донора фосфора ( $15 \cdot 10^{-3}$  эв) согласуется с соответствующей величиной, полученной из измерений по эффекту Холла <sup>32</sup>.

4. *g-фактор.* а) *Теория g-фактора.* В настоящее время наиболее полная теория *g*-фактора мелких доноров в кремнии и германии дана в работах Л. Рос <sup>33</sup>, Хейсегавы <sup>34</sup> и Лю <sup>35</sup>. Поскольку волновые функции донорных электронов строятся из функций для электронов проводимости, авторы дают оценку *g*-фактора прежде всего для электронов проводимости. При расчете этой величины Рос пользуется методом эффективной массы, развитым Коном и Латтингджером <sup>36</sup> для случая вырожденных зон и спин-орбитального взаимодействия. Задача решается с помощью теории возмущения

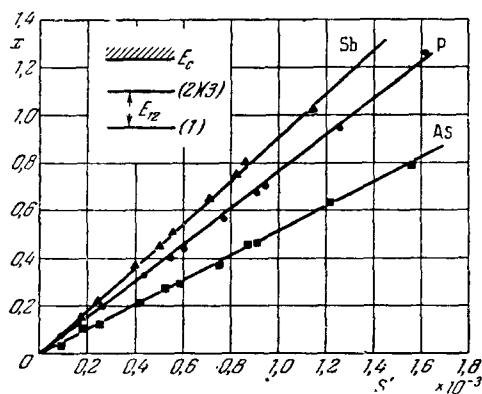


Рис. 5. Зависимость величины  $x = \Xi_u S' / E_{12}$  от величины упругой деформации  $S' = 2(S_{11} - S_{12}) T$  для доноров мышьяка, фосфора и сурьмы ( $T = 1,25^\circ$  К,  $H_0 \approx 3000$  э, концентрация доноров  $\sim 10^{16}$  см $^{-3}$ ).

(спин-орбитальное взаимодействие и взаимодействие с внешним магнитным полем рассматривается как возмущение первого порядка по отношению к обычному гамильтониану, записанному в приближении эффективной массы). Полученное Рос выражение для *g*-фактора в тензорной форме здесь в общем виде не приводится. Из симметрии кристалла следует, что *g*-тензор имеет только компоненты

$$g_{zz} = g_{||}, \quad g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}, \quad (3,10)$$

где  $z$  — ось эллипсоида.

При расчете *g*-фактора для Si и Ge Рос воспользовалась найденной Херманом <sup>37, 38</sup> и Филлипсом <sup>39</sup> структурой энергетических зон и принятой этими авторами терминологией.

\*) Теоретический расчет этой константы, проведенный Херингом <sup>30, 31</sup>, дает неточную величину  $\Xi_u$  в интервале от 7 до 11 эв, которая не может быть использована.

Таблица III

Донор	Энергия ионизации, эв	$E_{12}/\Xi_u$	$E_{12}$ , эв
P	$44,6 \cdot 10^{-3}$	$(1,32 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$
As	$52,5 \cdot 10^{-3}$	$(1,98 \pm 0,12) \cdot 10^{-3}$	$22 \cdot 10^{-3}$
Sb	$43 \cdot 10^{-3}$	$(1,10 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$

Из расчетов Рос следует, что  $g_{||} = 0,9$ , а

$$g_{\perp} - 2 \approx 0,04 \pm \Delta g'_{\perp}. \quad (3,11)$$

Рос считает, что  $\Delta g'_{\perp}$  имеет величину порядка 0,01 и входит в выражение (3,11) с неизвестным знаком. Филлипс<sup>29</sup> показал, что на самом деле этот член очень мал.

Таким образом, для электронов проводимости  $g$ -фактор анизотропен. Для отдельного эллипсоида  $g$ -фактор определяется из выражения

$$g^2 = g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (3,12)$$

где  $\theta$  — угол между магнитным полем и осью эллипсоида. В случае донорных электронов все эллипсоиды смешиваются и для электрона в синглетном донорном состоянии эффективный  $g$ -фактор равен

$$g = \frac{1}{3} g_{||} + \frac{2}{3} g_{\perp}, \quad (3,13)$$

т. е. в экспериментах по ЭПР должен наблюдаться изотропный  $g$ -фактор. В случае кремния из оценки Рос следует, что  $g_{||} - 2 = 0,01$  (в отличие от экспериментального — 0,003). Однако Эллиот показал, что спин-орбитальное расщепление валентной зоны кремния на краю зоны очень мало, что может привести к уменьшению  $g_{||} - 2$  в три раза. Это соответствует экспериментальному значению.

Что касается оценки  $g_{\perp}$ , то Рос делает ее в предположении, что основной вклад в  $g_{\perp}$  вносит край валентной зоны. При этом  $g_{\perp} - 2$  должен быть равен примерно  $1/6$  ( $g_{||} - 2$ ). Эксперименты показали<sup>29</sup>, что модель Рос для кремния неприменима. Лю провел расчет  $g$ -фактора с использованием кристаллических волновых функций и показал, что наибольший вклад в изменение  $g$ -фактора вносит зона, соответствующая  $2p$ -состояниям атома кремния. Эти состояния в работе Рос не учитывались. В результате  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$  в Si близки по величине. Теоретические значения  $g_{||} - 2$  и  $g_{\perp} - 2$ , равные соответственно  $-0,0027$  и  $-0,0036$ , близки к экспериментальным ( $-0,0028$  и  $-0,0040$ ).

б) *Влияние осевого напряжения на величину электронного  $g$ -фактора доноров в кремнии.* Эксперименты, в которых исследовалось влияние осевого напряжения на величину электронного  $g$ -фактора донорных примесей в Si<sup>29</sup>, позволили определить величины  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$ , на основании чего были сделаны выводы относительно справедливости теории Рос и Лю. Изменения  $g$ -фактора при действии осевого напряжения происходит вследствие двух причин. Одна из них связана с примешиванием к синглетному состоянию дублетного, т. е. с изменением населенности эллипсоидов. Другая причина заключается в том, что при деформации кристалла происходит примешивание к  $\Delta_1$  ближайшей ко дну зоны проводимости зоны  $\Delta_2^{*}$ ), для которой соответствующие матричные элементы в обычных условиях равны нулю. Оба эти эффекта были изучены по отдельности, поскольку они сказываются при разных ориентациях осевого напряжения относительно кристаллографических осей. Изменение  $g$ -фактора, вызванное первой причиной, не должно иметь места, когда сила приложена вдоль оси [111], так как при этом вследствие одинакового изменения энергий всех эллипсоидов их населенности не изменяются. С другой стороны, Рос показала, что изменение  $g$ -фактора, обусловленное примешиванием зоны  $\Delta_2'$ , не должно иметь места, когда сила приложена вдоль оси [100].

Рассмотрим сперва изменение  $g$ -фактора, обусловленное изменением населенности эллипсоидов<sup>29</sup>. Пусть  $g^*$  есть величина  $g$ -фактора в при-

<sup>\*)</sup> Обозначение зон дано в терминах Хермана<sup>37,38</sup>.

существии деформации. Чтобы учесть влияние изменения населенностей эллипсоидов при сжатии кристалла по оси [100], произведение  $g(SH_0) = \langle Sg^j H_0 \rangle_{\text{ср}}$  усреднялось по новым волновым функциям, которые характеризуются коэффициентами  $a_i^{(j)*}$ . По аналогии с (3,12) записывалось выражение  $g^{*2}$ , и в результате некоторых преобразований было получено

$$g^* - g = \frac{1}{6} (g_{||} - g_{\perp}) \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \left[ 1 - (3x + 2) \left( x^2 + \frac{4}{3} x + 4 \right)^{-1/2} \right]. \quad (3,14)$$

Таким образом, примешивание к изотропному синглетному состоянию неизотропного дублетного приводит к тому, что  $g$ -фактор основного состояния также становится анизотропным. При сильном сжатии ( $-x \gg 1$ ) выражение (3,14) принимает вид

$$g^* - g = \frac{2}{3} (g_{||} - g_{\perp}) \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right), \quad (3,15)$$

откуда легко видеть, что при  $H_0 \parallel \tilde{T}$   $g$ -фактор  $g^* = g_{||}$ , а при  $H_0 \perp \tilde{T}$   $g$ -фактор становится равным  $g_{\perp}$ . Этот результат понятен, поскольку при сильном сжатии вдоль оси [100] электроны все время находятся в двух эллипсоидах с меньшей энергией.

Примешивание при деформации зоны  $\Delta'_2$  вызывает изменение  $g_{||}$  и  $g_{\perp}$ . Рис показала, что соответствующее изменение  $g$ -фактора

$$g^* - g = \frac{1}{3} A (\tilde{T}/C_{44}) \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \theta \right) \quad (3,16)$$

(для Si константа упругости  $C_{44}$  известна<sup>40</sup>), где выражение для матричного элемента  $A$  приведено в работе<sup>35</sup>. Такое изменение  $g$ -фактора не имеет места, когда напряжение приложено по оси [100] кристалла.

в) Экспериментальные результаты и обсуждение. Величины  $g$ -фактора определялись по формулам, учитывающим поправки Брейта — Раби. Экспериментальные величины  $g$ -фактора для доноров As, P и Sb представлены в табл. IV. Эксперименты показали, что для рассматриваемых доноров  $g$ -фактор является изотропным, что находится в соответствии с рассмотренной выше теорией.

Таблица IV

Донор	$g = \frac{1}{3} g_{  } + \frac{2}{3} g_{\perp}$	$g_{  } - g_{\perp}$	$\Delta g = g_D - g_o, \text{ п.}$
As	$1,99837 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$(1,10 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$-(3,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
P	$1,99850 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$(1,04 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$-(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
Sb	$1,99858 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$(1,13 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$-(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$

Как видно из выражения (3,14), характеризующего  $g$ -фактор при изменении населенностей эллипсоидов, величину  $g^* - g$  можно определить двумя способами: либо изменения величину  $x$  при постоянном  $\theta$ , либо изменения угол  $\theta$  между направлением действия силы и магнитным полем при постоянном значении  $x$ . Проводились эксперименты обоих видов. При этом  $\tilde{T}$  было параллельно оси кристалла [100], что позволило исключить вторую причину изменения  $g$ -фактора при деформации. На рис. 6 представлена зависимость экспериментально измеренных величин  $g^* - g$  от величины  $x$  для образца кремния, легированного фосфором с концентрацией  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  (магнитное поле  $H_0$  перпендикулярно  $\tilde{T}$ ). Сплошная линия представляет

собой теоретическую кривую, рассчитанную из (3,14) при  $g_{||} - g_{\perp} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ . Экспериментальные точки лежат вблизи этой кривой, что подтверждает справедливость выражения (3,14) тем самым, что это изменение  $g$ -фактора обусловлено лишь изменением населенности эллипсоидов. Уменьшение  $g$ -фактора при увеличении деформации позволяет считать, что  $g_{\perp} < g_{||}$ . Величины  $g_{||} - g_{\perp}$  (см. табл. IV) для различных доноров были определены из выражения (3,14) при подстановке в него экспериментально измеренных значений  $g^* - g$  при известных  $x$ . Как видно из табл. IV, для всех трех доноров величины  $g_{||}$  близки к  $g_{\perp}$ , что находится в соответствии с теорией Лю и противоречит теории Рос. Теоретические результаты Лю совпадают с экспериментальными данными с точностью  $\sim 10\%$ .

Исследование зависимости  $g^* - g$  от угла  $\theta$  для различных величин  $x$  показало, что при  $H_0$ , параллельном оси кристалла [111],  $g$ -фактор равен  $g$ , т. е. соответствующей величине в отсутствие деформации.

&lt;/

Как показали эксперименты, изменение  $g$ -фактора ( $g^* - g$ ) при примешивании как дублетности состояния, так и зоны  $\Delta'_2$  — величины одного порядка. Этот факт Феер<sup>29</sup> объясняет тем, что зона  $\Delta'_2$  расположена вблизи зоны проводимости, а величина  $g_{||} - g_{\perp}$ , которая обусловливает изменение  $g$ -фактора при изменении населенности эллипсоидов, для кремния очень мала.

## § 2. Электронный спиновый резонанс мелких доноров в Ge

К настоящему времени ЭПР мелких доноров в кремнии изучен довольно полно. Резонанс мелких доноров в германии не был обнаружен вплоть до 1959 г., когда это удалось сделать Фееру с сотрудниками<sup>41</sup>, применившему технику двойного электронно-ядерного резонанса.

Сравнительные данные с кремнием, полученные в этой работе (для  $H_0 \parallel [100]$ ), приведены в табл. V.

Таблица V

Донор	Концентрация доноров, см <sup>-3</sup>	$g$ -фактор	Ширина линии $\Delta H$ , э	Донор	Концентрация доноров, см <sup>-3</sup>	$g$ -фактор	Ширина линии $\Delta H$ , э
Германий							
P	$8 \cdot 10^{14}$	1,5631	10	P	$1,5 \cdot 10^{16}$	1,9985	2,8
As	$8 \cdot 10^{15}$	1,5701	11	As	$1,8 \cdot 10^{16}$	1,9984	3,2

Из этих данных можно сделать некоторые выводы относительно тех причин, по которым резонанс в германии не был обнаружен.

Во-первых, сверхтонкая структура доноров в Ge наблюдается при концентрациях донора на один-два порядка ниже, чем в кремнии. Это связано с тем, что вследствие большого боровского радиуса донорных электронов в Ge эти электроны легче делокализуются. Во-вторых, линии в германии более широкие, чем в кремнии. В-третьих, изменение  $g$ -фактора относительно его значения для свободного электрона в германии примерно на два порядка больше, чем в кремнии. При обсуждении теории Коня и Латтингджа<sup>8, 10</sup> было показано, что волновые функции основного состояния можно представить как линейные комбинации четырех волновых функций, соответствующих четырем минимумам энергии в зоне проводимости. Для комбинаций, соответствующих вырожденному триплетному состоянию, значение  $|\Psi(0)|^2$  равно нулю, вследствие чего изотропное сверхтонкое расщепление наблюдаться не может. Синглетное состояние образуется линейной комбинацией, имеющей конечное значение  $|\Psi(0)|^2$  и, следовательно, должно приводить к сверхтонкому расщеплению. Таким образом, экспериментальное изучение сверхтонкого расщепления показывает, что основное состояние электронов фосфора и мышьяка в германии является синглетным.

Ширина линий при резонансе связанных электронов в германии является анизотропной. Наименьшую ширину линия имеет при  $H_0 \parallel [100]$ . Форма линии — гауссова.

В работе Феера<sup>41</sup> исследовался также резонанс в германии при высоких концентрациях доноров, когда электрон уже не локализован на примеси, а движется через весь кристалл (примесная проводимость), даже при самых низких температурах. При этом наблюдается единственная резонансная линия. В германии такая линия оказалась анизотропной.

Ширина ее минимальна ( $\sim 4 \text{ э}$ ) при  $H_0 \parallel [100]$ ; максимальное значение ( $\sim 65 \text{ э}$ ) наблюдается для  $H_0$ , образующего с [100] угол  $70^\circ$  в плоскости (110). Эксперименты показали, что ширина линии зависит от температуры. Форма линии — лоренцева. В Ge, легированном P и As, величина  $g$ -фактора для нелокализованных электронов изотропна и приблизительно равна  $g$ -фактору связанных электронов, откуда можно сделать вывод, что при данных концентрациях электрон большую часть времени проводит вблизи атома примеси.

Германий, легированный сурьмой, исследовался при концентрациях от  $10^{15}$  до  $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Найдено, что форма линий крайне асимметрична, а величина  $g$ -фактора анизотропна и колеблется от 1,6 при  $H_0$ , параллельном [100], до 1,9 при  $H_0$ , параллельном [110].

В работе <sup>42</sup> сообщается о том, что в Ge, легированном сурьмой, кроме линий, обнаруженных Феером <sup>41</sup>, наблюдаются еще четыре линии с анизотропным  $g$ -фактором. Главные значения  $g$  совпадают с теоретическим и экспериментальным значениями  $g$  для электронов в минимуме зоны проводимости. Ширина и форма этих линий не зависят от температуры в интервале от 1,2 до  $5^\circ\text{K}$ . Количество парамагнитных центров, приводящих к появлению этого спектра, также почти не зависит от температуры. Интенсивность линий пропорциональна концентрации сурьмы. В германии, легированном мышьяком, такие линии обнаружены не были. На интенсивности линий не оказывается облучение образца светом с длиной волны, лежащей в дальней инфракрасной области, откуда можно сделать вывод, что этот спектр не может быть вызван электронами, возбужденными в примесную зону через запрещенную зону. Природа спектра в настоящее время неясна. Однако в работе Кейса и Прайса <sup>43</sup> сделана попытка объяснить некоторые особенности наблюдавшегося спектра (совпадение значений  $g$ -тензора, отсутствие подобного спектра в германии, легированном As, слабую температурную зависимость и др.) тем, что он может быть связан с наличием локальных деформаций в кристалле германия, которые особенно сказываются на структуре примесной зоны сурьмы.

### § 3. Парамагнитное поглощение при резонансе акцепторов в кремнии

До 1960 г. все попытки наблюдать ЭПР акцепторов в кремнии оказывались безуспешными. Причины этих неудач, как было указано Коном <sup>10</sup>, связаны с вырождением валентной зоны в кремнии. Фееру с сотрудниками <sup>44</sup> удалось наблюдать парамагнитное поглощение в образце кремния  $p$ -типа, который предварительно подвергался сжатию вдоль одной из кристаллографических осей.

На рис. 7 изображена структура валентной зоны в кремнии. В отсутствие деформации зона вырождена при  $k = 0$  и изоэнергетические поверхности искривлены (рис. 7, а). При сжатии вдоль одной из осей вырождение снимается, и при достаточно больших деформациях зона расщепляется, а соответствующие изоэнергетические поверхности становятся эллипсоидальными (рис. 7, б). В образце всегда присутствуют локальные напряжения, которые связаны с дислокациями, дефектами и колебаниями решетки. Это приводит к расщеплению валентной зоны на величину  $\Delta E$ .

Во внешнем магнитном поле снимается также спиновое вырождение, и каждая зона расщепляется на величину  $g_h \beta H_0$ , где  $g_h$  — дырочный фактор спектроскопического расщепления. Можно выделить два следующих случая:

1)  $\Delta E \ll g_h \beta H_0$ . В этом случае разрешены все шесть квантовых переходов. В образце со случайным распределением напряжений возможен

широкий спектр значений  $\Delta E$ , а следовательно, и множество переходов, соответствующих различным эффективным значениям  $g$ -фактора. В результате резонансная линия становится настолько широкой, что ее невозможно наблюдать.

2)  $\Delta E \gg g_h \beta H_0$ . Такое соотношение легко получить, подвергая образец сжатию вдоль одной из осей. На рис. 7, г представлен случай, когда сжатие направлено по оси [100]. Возможными переходами будут

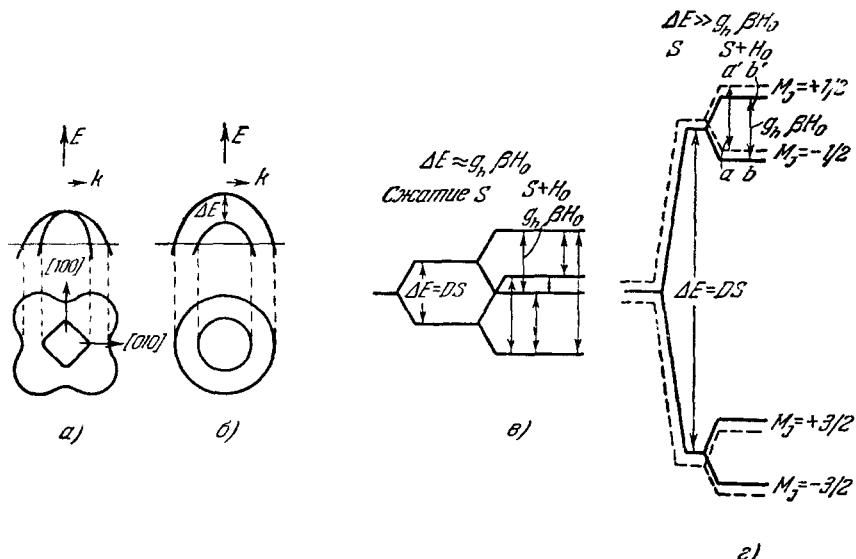


Рис. 7. Валентная зона в кремнии.

а) В отсутствие сжатия, б) при наличии одностороннего сжатия, в) энергетические уровни при  $\Delta E \approx g_h \beta H_0$ , г) энергетические уровни при  $\Delta E \gg g_h \beta H_0$ .

$m_J = \pm 1$ . Локальные напряжения мало влияют на ширину резонансной линии. Наблюдение ЭПР акцепторов становится возможным.

В работе<sup>44</sup> эксперименты проводились на образцах Si *p*-типа при температуре 1,3° К и частоте 9000 Мгц. Они показали, что линия исчезает, когда сжатие равно нулю.

Величина дырочного  $g$ -фактора является анизотропией. В диапазоне концентраций бора от  $5 \cdot 10^{15}$  до  $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$   $g$ -фактор не зависит от концентрации и при сжатии 800 кГ/см<sup>2</sup>, приложенном в направлении [100], принимает значения

$$g_{\perp} = 2,43 \pm 0,01, \quad g_{\parallel} = 1,21 \pm 0,01.$$

Парамагнитное поглощение акцепторов обнаружено в кремнии, легированном алюминием, галлием и индием. Изучалось поведение  $g$ -фактора при изменении направления сжатия: величины  $g_h$  отличаются от приведенных выше  $g_{\perp}$  и  $g_{\parallel}$  на несколько процентов.

#### IV. СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Проблема механизмов релаксации в полупроводниках является очень сложной как в теоретическом, так и в экспериментальном отношении. Поэтому существующие представления об этих механизмах пока еще далеки от исчерпывающей полноты и ясности.

Применительно к системе парамагнитных центров, в том случае, когда концентрация их мала и применима классическая статистика, время релаксации означает промежуток времени, после которого независимо от начального состояния спиновая система будет находиться в термическом равновесии с кристаллической решеткой, а распределение электронов по уровням осуществляется по закону Больцмана, т. е. населенности пропорциональны  $\exp(E_n/kT)$ , где  $E_n$  — энергия данного уровня, а  $T$  — температура решетки. Такое распределение устанавливается в результате взаимодействия парамагнитных центров с тепловыми колебаниями решетки. Ниже будут рассмотрены возможные механизмы этого взаимодействия.

Если заданы энергии двух уровней  $E_{n_1}$  и  $E_{n_2}$ , то для данного механизма связи спиновой системы с решеткой можно вычислить вероятности  $W_1$  прямого и  $W_2$  обратного переходов, индуцированных решеткой. Если принять последнюю за резервуар, который остается все время при постоянной температуре, то для указанных вероятностей имеет место соотношение

$$\frac{W_1}{W_2} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (4,1)$$

где  $\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1}$ . Для удобства вводят величину  $W = \sqrt{W_1 W_2}$ . Решая простейшее дифференциальное уравнение для изменения населенностей уровней  $n_1$  и  $n_2$ , получим

$$\frac{n(t) - n(\infty)}{n(0) - n(\infty)} = e^{-2W \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right)t}, \quad (4,2)$$

где  $n(t)$  — разность населенностей уровней  $n_1$  и  $n_2$ ,  $n(0)$  — начальная разность населенностей между этими уровнями, а  $n(\infty)$  — равновесная разность их населенностей.

Отсюда видно, что скорость, с которой система приходит в равновесие, определяется временем релаксации  $T_1$ , которое, как следует из выражения (4,2), равно

$$T_1 = 2W \operatorname{ch}\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (4,3)$$

Из выражений (4,2) и (4,3) следует, что

$$n(\infty) = N \operatorname{th}\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right), \quad (4,4)$$

где  $N = n_1 + n_2$ .

Уже самые первые эксперименты<sup>2, 3, 6, 45</sup> показали, что времена релаксации в полупроводниках сильно зависят от температуры, концентрации примеси, величины магнитного поля, числа свободных носителей, присутствующих в образце, и т. д. При этом характер зависимости различен в различных областях значений каждого из этих параметров. Это указывает на существование различных механизмов релаксации.

В большинстве существующих работ рассматривается простейший примесный центр — фосфор, обладающий электронным и ядерным спином  $1/2$ . Четыре энергетических уровня, соответствующих такой системе, схематически представлены на рис. 8. Возможные переходы между этими уровнями указаны стрелками. Релаксационные процессы, соответствующие этим переходам, будут обозначаться  $T_x$ ,  $T_{x'}$ ,  $T_s$ ,  $T_N$ .

Обозначение  $T_x$  относится к процессу перекрестной релаксации, при которой одновременно изменяется ориентация электронного и ядерного спинов, направленных в противоположные стороны друг относительно друга ( $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ );  $T_s$  обозначает процесс «вертикальной»

релаксации, при которой изменяется ориентация только электронных спинов ( $\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = 0$ );  $T_N$  соответствует процессу, при котором изменяется ориентация только ядерных спинов ( $\Delta m_s = 0, \Delta m_I = \pm 1$ ), а  $T_x$  — процессу, при котором, как и в случае  $T_x$ , изменяется ориентация и электронного и ядерного спинов, но направленных одинаково ( $\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = \pm 1$ ). Процессы  $T_x$ ,  $T_{x'}$  и  $T_N$  часто называют процессами «горизонтальной» релаксации, поскольку при этих процессах обязательно изменяется ориентация ядерного спина. Следует подчеркнуть, что обозначения  $T_x$ ,  $T_s$  и т. д. относятся не к какому-то определенному механизму обмена энергией спиновой системы с решеткой, а ко всему процессу в целом, приводящему к изменению ориентации спинов соответственно с приведенными правилами отбора. Этот процесс может быть результатом целого ряда сопутствующих друг другу механизмов релаксации.

### § 1. Теория спин-решеточной релаксации в полупроводниках

В настоящее время не существует теории, которая более или менее полно объясняла бы релаксационные процессы в полупроводниках. Однако были сделаны попытки провести количественные расчеты времени спин-решеточной релаксации электронов на мелких донорных уровнях в кремнии и германии<sup>46, 47, 33, 34, 48</sup>. Эти расчеты базируются главным образом на представлениях Кронига<sup>49</sup> и Валлера<sup>50</sup> о возможных механизмах обмена энергией между системой парамагнитных центров и кристаллической решеткой. Согласно этим представлениям, тепловые колебания решетки могут влиять на магнитное дипольное взаимодействие спинов, а также видоизменять внутрикристаллические электрические поля, что, в свою очередь, приводит к возмущению энергетических уровней парамагнитного центра. В последнем случае изменение ориентации спинов, которые не могут взаимодействовать с электростатическими полями непосредственно, происходит благодаря спин-орбитальной связи. Обмен энергией между системой спинов и решеткой может происходить либо целым квантам, равным кванту энергии колебаний решетки (фонону) на соответствующей частоте (так называемый резонансный, или прямой, однофононный процесс), либо путем рассеяния фона на с изменением его энергии (комбинационное рассеяние или двухфононный, рамановский процесс).

1. Прямой фононный процесс. В работе Пайнса, Бардина и Слихтера<sup>46</sup> дана оценка времени релаксации для  $T_s$ - и  $T_x$ -процессов в предположении, что обмен энергией спиновой системы с решеткой является резонансным на частоте  $\omega_0$  и что состояние донорного электрона изменяется адабатически. Такое предположение справедливо, поскольку  $\hbar\omega_0$  мало по сравнению с энергией связи электрона, и позволяет с уверенностью воспользоваться методом потенциала деформаций<sup>51</sup>, предложенным ранее Бардином и Шокли. В работе<sup>46</sup>, как и во всех последующих работах<sup>33, 34, 47, 48</sup>, состояние донорного электрона описывается с помощью волновых функций (1,6), но в работе<sup>46</sup>

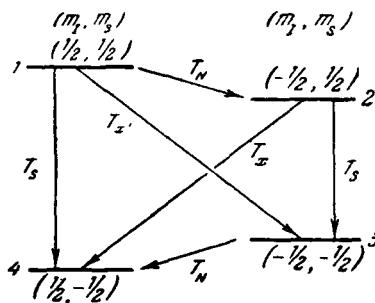


Рис. 8. Типы спин-решеточной релаксации в кремнии, легированном фосфором.

используется упрощенная волновая функция, соответствующая единственному минимуму энергии, для которого средняя эффективная масса электрона равна  $0,31 m$ . В <sup>46</sup> рассматриваются только продольные фононы, хотя, как будет видно ниже, для понимания целого ряда закономерностей существенным оказываются поперечные фононы.

В <sup>46</sup> через  $\Psi_0^+$  обозначается волновая функция, описывающая состояние электрона с направлением спина, совпадающим с направлением постоянного магнитного поля, а через  $\Psi_0^-$  — состояние электрона с противоположной ориентацией спина; тогда переход из второго состояния в первое характеризуется следующим матричным элементом:

$$(\Psi_0^-, (\delta V + \delta \mathcal{H}_I) \Psi_0^+) = (\Psi_0^-, \epsilon'_+ \Delta \Psi_0^+) + (E_{0+} - E_{0-}) (\Psi_0^-, \delta \Psi_0^+). \quad (4,5)$$

Здесь  $\Delta$  — объемное расширение (другие виды деформаций в работе не рассматривались),  $\delta V$  и  $\delta \mathcal{H}_I$  — изменение электростатического потенциала и сверхтонкого взаимодействия,  $\epsilon'_+$  — изменение полной энергии электрона со спином, направленным по полю,  $\delta \Psi_0^+$  — соответствующее изменение волновой функции электрона. Объемное расширение  $\Delta$  в работе <sup>46</sup> записывается в виде

$$\Delta = \sum_q \frac{i q b_q}{V^q} e^{-iqr}, \quad (4,6)$$

где  $q$  — волновой вектор фона,  $q$  — плотность кремния.

а)  $T_x$ -процесс. Один из возможных механизмов релаксации связан с тем, что колебания решетки модулируют величину сверхтонкого взаимодействия донорного электрона с ядром примеси, благодаря чему происходит такое изменение энергетических уровней, которое соответствует переориентации электронного и ядерного спинов. В работе проводится оценка матричного элемента (4,5) для этого механизма. Первый член (4,5) равен нулю, поскольку спиновые части волновых функций для электронов с противоположной ориентацией спинов ортогональны. Второй член (4,5)

$$(E_{0+} - E_{0-}) (\Psi_0^-, \delta \Psi_0^+) = \frac{1}{2} \delta A. \quad (4,7)$$

Здесь  $\delta A$  — изменение константы сверхтонкого взаимодействия при объемном расширении, которое можно представить в виде

$$\delta A = \tilde{\gamma} A \Delta(0),$$

где  $\tilde{\gamma}$  — множитель, характеризующий степень искажения энергетических зон при деформации. Этот множитель можно оценить, зная волновые функции и структуру энергетических зон. В работе <sup>46</sup> предполагается, что в случае кремния  $10 < \tilde{\gamma} < 100$ . Время релаксации  $T_x$  находим из выражения

$$\frac{1}{T_x} = \frac{2\pi}{\hbar} \int \frac{dq}{(2\pi)^3} \delta(\hbar sq - \hbar\omega_0) \left( N_q + 1 \left| \frac{1}{2} \delta A \right| N_q \right)^2. \quad (4,8)$$

Последний множитель под знаком интеграла представляет собой квадрат матричного элемента для электронно-фононного взаимодействия,  $N_q$  — количество фононов с волновым вектором  $q$ ,  $s$  — скорость звука,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура решетки.

В общем случае, когда спин ядра равен  $I$ ,

$$T_x = \frac{4\pi\hbar^2 s^5 Q}{\omega_0^3 k T \tilde{\gamma}^2 A^2} \cdot \quad (4,9)$$

Для  $\tilde{\gamma} \approx 50$ ,  $(\omega_0/2\pi) = 9000 \text{ Мгц}$  и  $T = 1,2^\circ \text{ К}$   $T_x = 3,6 \cdot 10^6 \text{ мин}$  для Si, легированного Li. Для Si, легированного P, As и Sb,  $T_x$  равно соответственно 560, 56 и 41 мин.

б)  $T_s$ -процесс. В работе <sup>46</sup> дана оценка времени релаксации для  $T_s$ -процесса. Вычисление матричного элемента (4,5) для этого процесса проводилось прежде всего в предположении, что переориентация спина происходит вследствие модуляции спин-орбитальной связи донорного электрона колебаниями решетки. В работе показано, что основной вклад в этот процесс должен вносить первый член матричного элемента (4,5), который в данном случае не равен нулю, поскольку благодаря спин-орбитальной связи происходит смещение состояний, соответствующих различным ориентациям спина. Энергия спин-орбитального взаимодействия зависит от градиента периодического потенциала, создаваемого атомами кремния, и от градиента потенциала, создаваемого примесным атомом. Степень смещения состояний приближенно можно характеризовать величиной изменения  $g$ -фактора относительно его значения для свободного электрона ( $\Delta g$ ). Будем обозначать  $\Delta g_{\text{Si}}$  изменение  $g$ -фактора, обусловленное атомами Si, а  $\Delta g_{\text{пр}}$  изменение  $g$ -фактора, связанное с примесным атомом.

Если предположить, что смещение состояний происходит благодаря спин-орбитальному взаимодействию, обусловленному только атомами кремния, то первый член матричного элемента (4,5) оказывается равным

$$(\Delta g_{\text{Si}}) \epsilon'_+ q_0^2 b_{q_0} (3a^*). \quad (4,10)$$

При этом предполагалось, что объемное расширение (4,6) создается только одним резонансным фононом  $q_0$ .

Если же рассматривать спин-орбитальное взаимодействие, связанное только с атомами примеси, то этот член матричного элемента приблизительно равен

$$(\Delta g_{\text{пр}}) \epsilon'_+ q_0^2 b_{q_0} r_{n0}, \quad (4,11)$$

где  $r_{n0}$  — дипольный матричный элемент для перехода из  $n$ -го возбужденного состояния в основное.

Время релаксации  $T_s$ , вычисленное обычным путем, соответствующее первому члену матричного элемента (4,5), определяется выражением

$$\frac{1}{T_s} = \frac{(\epsilon'_+)^2 \omega_0^4 kT}{2\pi\hbar^2 q_0^2} [(\Delta g_{\text{пр}})^2 \langle r_{n0} \rangle^2 + (\Delta g_{\text{Si}})^2 (3a^*)^2]. \quad (4,12)$$

Считая  $\omega_0/2\pi = 9000 \text{ Мгц}$ ,  $\epsilon'_+ = 14 \text{ эв}$ ,  $\langle r_{n0} \rangle = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ ,  $T = 1,2^\circ \text{ К}$ ,  $\Delta g_{\text{пр}}/\Delta g_{\text{Si}} = 0,1$ , находим, что  $T_s \geq 75 \text{ мин}$ .

Второй член (4,5) для этого механизма вычисляется сначала для электронов проводимости при гелиевых температурах. Ему соответствует время релаксации  $T_1 \approx 10^{-5} \text{ сек}$ , совпадающее с экспериментальным значением <sup>52</sup>. Отношение матричных элементов для связанных электронов и электронов проводимости очень мало; в работе <sup>46</sup> это отношение считается равным  $\hbar\omega_0/1 \text{ эв} \sim 10^{-5}$ . Если учесть также различие в эффективных плотностях состояний электронов проводимости и связанных электронов, то в результате для связанных электронов получается настолько большое время релаксации, что его нельзя измерить экспериментально.

В работе <sup>46</sup> рассматривался еще один механизм релаксации донорных электронов для  $T_s$ -процесса, при котором колебания решетки модулируют величину сверхтонкого взаимодействия донорного электрона с ядрами Si<sup>29</sup>. Отношение времени релаксации для этого механизма к  $T_x$  имеет

величину порядка  $100 \div 2000$  для примесей фосфора, мышьяка и сурьмы; для Li это отношение меньше 1.

Из теории Пайнса, Бардина и Слихтера следует вывод, что наиболее короткое время релаксации соответствует  $T_s$ -процессу для механизма релаксации, при котором колебания решетки модулируют спин-орбитальную связь донорного электрона. Однако этот вывод, который подтверждается экспериментом, базируется на неточной оценке второго члена матричного элемента (4,5).

Абрагамс<sup>47</sup> провел более строгий расчет. В отличие от<sup>46</sup> в работе Абрагамса используются не упрощенные волновые функции, соответствующие единственному минимуму, а волновые функции (1,6), учитывающие спин-орбитальную связь в функциях Блоха:

$$\Psi_0 = A |\pm\rangle + M^\pm B^\pm |\mp\rangle, \quad (4,13)$$

где  $A$  — волновые функции (1,6), а

$$B^\pm = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^6 F_j \varphi_j^\pm.$$

Здесь  $M^\pm$  — матричный элемент, характеризующий степень смешения состояний, а  $\varphi_j^\pm$  — функции Блоха для возбужденного состояния. Второй член (4,5) имеет вид

$$G(N_q + 1)^{1/2} q^{1/2} [M^-(A, e^{iqr} B^-) + M^+(B^+, e^{iqr} A)], \quad (4,14)$$

где  $G = i\varepsilon_s' (\hbar/2qV)$ ,  $V$  — объем Si.

Ван-Флек<sup>55</sup> показал, что если  $M^- = M^+$  при  $(B^-)^* = -B^+$ , то подобный матричный элемент равен нулю («компенсация» Ван-Флека). При этом матричный элемент (4,14) становится равным

$$G \left( \frac{2g\beta H_0}{E_{0n}} \right) (N_q + 1)^{1/2} q^{1/2} M(B^+, e^{iqr} A), \quad (4,15)$$

т. е. учет «компенсации» Ван-Флека приводит к появлению множителя  $2g\beta H_0/E_{0n}$ , где  $E_{0n}$  — разность энергий основного и возбужденного состояний. Последний множитель выражения (4,15) с учетом (4,12) можно записать в виде

$$(B^+, e^{iqr} A) = \frac{1}{6} \sum_{ij} \int F^2(r) (\varphi_j^+)^* e^{iqr} \Psi_i dr. \quad (4,16)$$

При этом анизотропией эффективной массы пренебрегаем, вследствие чего функция  $F^2(r)$  одна и та же для всех минимумов энергии. Медленное изменение  $F^2(r)$  приводит к тому, что члены матричного элемента с одинаковыми индексами суммирования, т. е. связывающие одинаковые минимумы, равны нулю; матричные элементы, связывающие различные минимумы, стремятся к нулю вследствие интерференции функций Блоха.

Таким образом, расчеты Абрагамса, в которых учитывается «компенсация» Ван-Флека, приводящая к появлению множителя  $2g\beta H_0/E_{0n}$ , и «фазовая компенсация», приводящая к уменьшению второго члена матричного элемента (4,5) примерно в  $10^4$  раз, показывают, что оценка его, данная в<sup>46</sup>, занижена и что на самом деле этому матричному элементу соответствует время релаксации  $T_s \sim 10^9$  сек, которое нельзя измерить экспериментально.

Расчет времени спин-решеточной релаксации донорных электронов в Si и Ge для  $T_s$ -процесса проводился также Хейсегавой<sup>34</sup>; он рассматри-

вает релаксационный механизм, при котором колебания решетки модулируют величину синглетно-дублетного расщепления в Si и синглетно-триплетного расщепления в Ge. Этот механизм приводит к изменению во времени населенности различных минимумов энергии и потому выражается в изменении  $g$ -фактора. Существенное различие между расчетами Хейсегавы<sup>34</sup> и расчетами Пайнса, Бардина, Слихтера<sup>46</sup> и Абрагамса<sup>47</sup> заключается в следующем:

1) В работе<sup>34</sup> используется теория потенциала деформаций Херринга и Фохта<sup>30</sup>, представляющая собой обобщение теории Бардина и Шокли<sup>51</sup> для случая полупроводников с несоколькими минимумами энергии. При этом рассматривается как объемное расширение решетки, так и направленный сдвиг, характеризуемый  $\Xi_u$ , экспериментально определенной в работах<sup>53, 54</sup>. Объемное расширение рассматривалось в<sup>46, 47</sup>. В работе<sup>34</sup> показано, какой вклад в процесс спин-решеточной релаксации вносит направленный сдвиг.

2) В качестве возбужденных состояний, смешивающихся с основным в результате спин-орбитального взаимодействия, Хейсегава рассматривает состояния (1,7), образующиеся в результате расщепления основного состояния.

Остановимся кратко на некоторых результатах теории Хейсегавы. Волновые функции донорного электрона, удовлетворяющие уравнению Шредингера с гамильтонианом

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{p^2}{2m} + \tilde{V}(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{2m^2c^2}(s \operatorname{grad} \tilde{V}), \quad (4.17)$$

где  $\tilde{V}(\mathbf{r})$  — сумма периодического и примесного потенциала, обозначим через  $\Psi_n$ . (Заметим, что третий член (4.13) выражает энергию спин-орбитального взаимодействия.) Поскольку в отсутствие магнитного поля каждый уровень, по крайней мере, дважды вырожден, символом  $\Psi_n$  обозначены два ряда собственных функций  $\Psi_n^+$  и  $\Psi_n^-$ , соответствующих собственному значению  $\varepsilon_n^*$ .

В работе<sup>34</sup> рассматривается взаимодействие электрона с постоянным магнитным полем  $H_0$  ( $\mathcal{H}_z = \beta H_0(1 + gs)$ ) и с кристаллической решеткой ( $\mathcal{H}_{\text{э-р}} = -Q(\mathbf{r}) \operatorname{grad} V_{\text{период}}$ ).

Изменение энергии основного состояния, вызванное этим взаимодействием, равно

$$\Delta \mathcal{H} = (\Psi_0, \mathcal{H}_z \Psi_0) + (\Psi_0, \mathcal{H}_{\text{э-р}} \Psi_0) + \\ + \sum_n' \frac{1}{E_0 - E_n} [(\Psi_0, \mathcal{H}_z \Psi_n)(\Psi_n, \mathcal{H}_{\text{э-р}} \Psi_0) + (\Psi_0, \mathcal{H}_{\text{э-р}} \Psi_n)(\Psi_n, \mathcal{H}_z \Psi_0)]. \quad (4.18)$$

Здесь через  $\Psi_0$  обозначена волновая функция основного состояния. Второй член (4.18) представляет взаимодействие первого порядка между электроном и решеткой. Однако, как показал Абрагамс<sup>47</sup>, этот член не вносит существенного вклада в релаксацию вследствие компенсации Ван-Флека и фазовой компенсации. В работе<sup>34</sup> оценивается вклад третьего члена (4.18) в процесс спин-решеточной релаксации. Суммирование, вообще говоря, производится по всем возбужденным состояниям, но Хейсегава ограничивается только теми из них, которые образовались в результате расщепления основного состояния. Энергия взаимодействия с решеткой мала по сравнению с этим расщеплением, благодаря чему можно воспользоваться теорией возмущения.

Хейсегава рассматривает как продольные, так и поперечные фононы с волновым вектором  $\mathbf{q}$ . Время релаксации  $T_s$  определяется из выражения

$$\frac{1}{T_s} = \frac{4}{5\pi} \left( \frac{g' E_u}{3g E_{0n}} \right)^2 \left( \frac{1}{Qv_1^2} + \frac{2}{3Qv_2^2} \right) \left( \frac{2\beta H_0}{\hbar^2} \right)^4 kT f(\theta, \varphi),$$

где

$$Qv_1^2 = c_{11} - \frac{2}{5} c^*, \quad Qv_2^2 = c_{44} + \frac{1}{5} c^*, \quad g' = \frac{1}{3} (g_{||} - g_{\perp}), \quad (4,19)$$

$g' = \frac{1}{3} (2g_{\perp} + g_{||})$  (об анизотропии  $g$ -фактора см. выше). Разность энергий между основным и возбужденным состояниями  $E_{0n} = E_{12}$  для кремния и  $E_{0n} = E_{13}$  для германия;  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  и  $c^*$  — упругие постоянные. Из этих выражений следует, что  $1/T_s$  пропорциональна первой степени  $T$  и четвертой степени  $H_0$ . Такая зависимость получается вследствие того, что: 1) матричный элемент  $\langle \mathcal{H}_{\text{в-р}} \rangle$  пропорционален  $H_0^2$ , 2) главный член в выражении для плотности состояний акустических фононов пропорционален  $\omega^2$ , 3) главное значение квадрата динамического напряжения пропорционально  $kT$  и не зависит от  $H_0$ . При подстановке численных значений в (4,19) и при условии, что магнитное поле  $H_0$  лежит в плоскости (110), при котором для германия  $f(\theta) = \cos^4 \theta + \frac{1}{2} \sin^2 \theta$ , а для кремния  $f(\theta) = \frac{3}{4} \sin^2 \theta (1 + 3 \sin^2 \theta)$ , получаются данные, приведенные в табл. VI при  $T = 1,25^\circ\text{K}$  для различных доноров и различных направлений поля  $H_0 = 3000$  э.

Таблица VI

Теоретические значения  $T_s$ , вычисленные Хейсегавой<sup>34</sup>

$H_0 \parallel [111]$				$H_0 \parallel [100]$	
$1/T_s, \text{ сек}^{-1}$	P As	Ge $4,4 \cdot 10^2$ $2,4 \cdot 10^2$	$9 \cdot 10^{-5}$	Ge $1,3 \cdot 10^3$ $7,3 \cdot 10^2$	Si 0 0

Анизотропные свойства времени релаксации обусловлены геометрической структурой края зоны проводимости.

Следует отметить, что основные результаты работы<sup>34</sup>, приведенные в настоящей статье, получены в предположении, что: 1) состояние электрона описывается волновыми функциями Кона и Латтингдера (1,6); в случае Si для  $H_0 \parallel [100]$  матричный элемент для перехода между состояниями, описанными (1,7), с различной ориентацией спинов, стремится к нулю, вследствие чего  $1/T_s = 0$ ; 2) спин-орбитальным взаимодействием, обусловленным примесью, можно пренебречь; 3) вкладом высших возбужденных состояний также можно пренебречь.

Правильность последнего предположения подтверждается тем фактом, что из всех возбужденных состояний к зависимости  $H_0^4$ , которая подтверждается экспериментально, приводят только те, которые возникают в результате расщепления основного состояния.

Результаты, аналогичные<sup>34</sup>, получены также в работе Л. РОС<sup>33</sup>. Остановимся коротко на этих результатах. В работе<sup>33</sup> показано, что  $g$ -фактор для электронов в Si и Ge является анизотропным (см. гл. III). В экспериментах по ЭПР донорных электронов обычно наблюдается изотропный  $g$ -фактор. Это связано с тем, что эти электроны находятся в синглетном состоянии, которое описывается волновыми функциями, представляющими собой такую линейную комбинацию волновых функций,

соответствующих различным эллипсоидам, что эффект усредняется. Анизотропия  $g$ -фактора, присущая электронам проводимости в Si и Ge, для донорных электронов в синглетном состоянии проявляется в сильном взаимодействии их с волнами, вызванными направленными сдвигами кристаллической решетки. Основное состояние донорных электронов в Si и Ge, как указывалось выше, является синглетным; двукратно и трехкратно вырожденные уровни, образовавшиеся в результате расщепления уровня  $\{1s\}$ , Рос так же, как Хейсегава, называет возбужденными. Поскольку для произвольного направления магнитного поля взаимодействие  $g\beta H_0$  оказывается различным для электронов со значениями  $k$ , лежащими на различных эллипсоидах, возможно смешение синглетного и возбужденных донорных состояний; последние, в частности, могут отличаться от основного также и ориентацией спина. Поэтому возможны такие взаимодействия с волнами кристаллической решетки, при которых происходит изменение ориентации спина донорного электрона. Обычная компенсация Ван-Флека, используемая в<sup>47</sup>, здесь неприменима. Она обусловлена инвариантностью оператора по отношению к изменению знака времени, которая невозможна, если рассматривается взаимодействие, включающее взаимодействие с магнитным полем.

Расчет, данный в<sup>33</sup> для прямого фононного процесса, по существу аналогичен расчету Хейсегавы<sup>34</sup>. Мы не будем приводить здесь громоздких выражений для времени релаксации донорных электронов. Отметим лишь, что эти выражения дают ту же зависимость скорости релаксации от температуры и магнитного поля, что и (4,19). Из этих расчетов следуют также анизотропные свойства скорости релаксации, в частности очень малое значение ее для  $H_0 \parallel [100]$  в случае кремния. Для некоторого усредненного направления магнитного поля при  $H_0 = 9000$  э и  $T = 1,25^\circ\text{K}$   $T_s \sim 1000$  сек.

2. Р а м а н о в с к и й п р о ц е с с . Взаимодействие второго порядка между фононами и донорными электронами приводит к процессу типа рамановского. При таком процессе происходит рассеяние фона на с переходом из  $q$ -состояния в  $p$ -состояние и одновременная переориентация спина электрона. Оценка времени спин-решеточной релаксации донорных электронов в Si и Ge при рамановском процессе проводилась Абрагамом<sup>47</sup> и Рос<sup>33</sup>. Остановимся сначала на первой работе. Методика расчета та же, что и для прямого фононного процесса. Эффективный матричный элемент характеризует переход в возбужденное орбитальное состояние с испусканием или поглощением фона, а затем обратный переход также с поглощением или излучением фона. Изменение ориентации электронного спина может происходить либо при первом, либо при втором переходе.

Мы не будем останавливаться на вычислении матричного элемента для такого процесса. Приведем лишь конечный результат:

$$T_s \approx 10^{15} T^{-13}. \quad (4,20a)$$

При вычислении этого выражения энергией  $g\beta H_0$  пренебрегают по сравнению с  $\hbar s p$  и  $\hbar s q$ ; поэтому в конечном итоге  $T_s$  не зависит от величины магнитного поля.

Из (4,20a) следует, что при гелиевых температурах время релаксации для этого процесса очень велико, однако уже при  $14^\circ\text{K}$  оно имеет величину порядка 1 сек. Иная зависимость времени релаксации от температуры и поля получена для двухфононного процесса в<sup>33</sup>. Как и Хейсегава<sup>34</sup>, Рос использует в своих расчетах метод потенциала деформации Херинга и Фохта<sup>30</sup>, причем ограничивается оценкой вклада, вносимого в матричный элемент поперечными волнами, создаваемыми при осевых

сдвигах кристаллической решетки. В <sup>33</sup> для кремния получено

$$\frac{1}{T_s} = \frac{9\pi^3}{175} \left( \frac{\sigma}{E_{12}} \right)^4 \left( \frac{\Delta g}{g} \right)^2 \omega^2 \frac{(kT)^7}{h^5 Q^2 c_l^{10}} \left\{ \frac{H_x^2 H_y^2 + H_x^2 H_z^2 + H_y^2 H_z^2}{H_0^4} \right\}. \quad (4,206)$$

Здесь  $E_{12}$  — расщепление между синглетом и дублетом, равное  $10^2$  эв,  $\Delta g/g = 1,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $\sigma = 11$  эв,  $c_l^6 = 5 \cdot 10^{28}$ . При температуре  $4,2^\circ$  К время релаксации для такого двухфононного процесса в кремнии имеет величину 60 сек. Скорость релаксации, как видно из (4,206), пропорциональна седьмой степени температуры и квадрату поля.

3. Процесс обменного взаимодействия между соседними примесными центрами. Как будет видно из дальнейшего, с помощью рассмотренных выше механизмов релаксации можно с той или иной степенью точности объяснить экспериментально наблюдаемые времена релаксации и их зависимость от величины магнитного поля и температуры. Однако с помощью этих механизмов оказалось невозможным объяснить резкое уменьшение времени релаксации при увеличении концентрации легирующей примеси, которое наблюдалось уже в первых экспериментах Феера (при увеличении концентрации фосфора от  $10^{17}$  см<sup>-3</sup> до  $4 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> время релаксации уменьшалось от нескольких секунд до  $10^{-5}$  сек). До сих пор не существует теории, которая ответила бы на этот вопрос.

В работе <sup>46</sup> была сделана попытка связать уменьшение времени релаксации с возникновением групп из нескольких примесных атомов. Был проведен расчет для групп, образованных двумя близко расположеннымми примесными атомами. При этом предполагается, что колебания решетки модулируют величину обменного взаимодействия между этими атомами. Расчет по существу аналогичен расчету времени релаксации для процесса, вызванного модуляцией сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром примеси. Если энергия обменного взаимодействия равна  $JS_1S_2$  (где  $J$  — константа обменного взаимодействия, зависящая от расстояния между примесными атомами, т. е. в конечном итоге от концентрации примеси), то отношение времени релаксации для этого процесса  $T_{обм}$  к  $T_x$  равно

$$\left( \frac{2r}{3a^*} \right)^2 \left( \frac{J}{\hbar \omega_0} \right)^2. \quad (4,21)$$

При концентрации примесных атомов  $3 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> наиболее вероятное расстояние до ближайшего соседа  $r$  равно приблизительно 87 Å, при этом величина обменного интеграла  $J$ , выраженная в э, равна примерно 0,88; следовательно, при  $H_0 = 3000$  э  $T_{обм} = 4 \cdot 10^5 T_x$ , при концентрации  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>  $T_{обм} \sim 225 T_x$ . Таким образом, для этого механизма время релаксации очень велико.

4. Взаимодействие донорных электронов с электронами проводимости. В том случае, когда в зоне проводимости имеются электроны, мы можем встретиться с новыми механизмами релаксации донорных электронов. В работе <sup>46</sup> рассматривается обменное рассеяние электронов, в результате которого примесный электрон и электрон проводимости меняются местами, после чего происходит весьма быстрая релаксация электронов проводимости. Остановимся кратко на основных результатах. Положим, что  $n$  — количество электронов проводимости, а  $N$  — количество донорных электронов. Если  $W^+$  — скорость электронов проводимости, а  $U$  — вероятность обменного перехода, то при условии, что  $W^+$  велика, как показывают расчеты, скорость релаксации электронов равна  $nU$ , т. е. числу столкновений, испытываемых донорными атомами в единицу времени. Эту величину можно

оценить, так как  $1/2 U = \sigma_{0p} v_e$ , где  $\sigma_{0p}$  — сечение спинового обмена, а  $v_e$  — скорость электронов проводимости. Сечение можно определить по формуле обменного рассеяния электронов на атомах водорода:

$$\sigma_{0p} = \frac{144\pi\hbar^4}{m^2e^4},$$

а затем учесть диэлектрическую проницаемость кремния; тогда  $\sigma_{0p} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2$ . Если принять  $v_e = 10^6 \text{ см/сек}$ , то  $U = 6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$  и  $nU = 6 \cdot 10^{-6} n$ . При  $n = 10^8$  скорость релаксации донорных электронов должна быть  $6 \cdot 10^2 \text{ сек}^{-1}$  (или время релаксации  $1,6 \cdot 10^{-3}$ ), если скорость релаксации электронов проводимости достаточно велика. Однако в действительности это требование выполнить очень трудно, поскольку оно означает, что  $W^+ \gg NU$ . При  $N = 10^{16} \text{ см}^{-3}$   $W^+$  должно быть значительно больше  $6 \cdot 10^{10}$ . При комнатной температуре  $W^+$  равна всего лишь  $10^9$ , а при гелиевой еще меньше, так как скорость релаксации донорных электронов можно считать приблизительно равной  $W^+n/N$ . Портис с сотрудниками<sup>1</sup> нашли, что ширина линий при резонансе электронов проводимости равна  $2 \text{ э}$ , что соответствует скорости релаксации  $4 \cdot 10^7 \text{ сек}^{-1}$ . Если  $n/N = 10^{-12}$ , то время релаксации имеет величину порядка 400 мин. Столь большая величина  $n/N$  не может быть результатом тепловой ионизации при гелиевых температурах, хотя при  $20^\circ \text{K}$  такое возбуждение возможно. Как будет видно из дальнейшего, такое отношение  $n/N$  и даже более высокое при гелиевых температурах может быть достигнуто вследствие оптического возбуждения.

Кроме этого механизма, как показал Абрагамс<sup>47</sup>, возможны и другие: кулоновское рассеяние электронов проводимости и связанных электронов, которое может привести к переориентации спинов последних; переориентация донорных спинов под действием магнитных полей, создаваемых движением электронов проводимости, а также диполь-дипольное взаимодействие связанных электронов с электронами проводимости, при котором происходит переориентация спинов и тех и других электронов. Оказалось, что все эти механизмы мало эффективны по сравнению с обменным рассеянием.

5. Влияние акцепторной примеси на скорость релаксации донорных электронов. Эксперименты показывают, что в образцах кремния, легированного фосфором, содержащих акцепторную примесь, скорость релаксации тем больше, чем больше акцепторная примесь. В. И. Авдеевым<sup>48</sup> была сделана попытка оценить влияние акцепторов на скорость релаксации донорных электронов.

В качестве возможного механизма Авдеев рассматривает следующий: электрон с нейтрального донорного атома (*i*) переходит к соседнему ионизированному атому (*j*), причем такой переход сопровождается поглощением или испусканием фона. Рассматриваются переходы *i* (+)  $\rightarrow$  *j* (-), которые вызваны только модуляцией колебаниями решетки сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром примеси. Поскольку при этом важны межатомные переходы, интеграл перекрытия должен быть не очень мал. С другой стороны, для разрешения сверхтонкой структуры необходимо, чтобы он не был очень большим. В германии последнее условие выполняется при концентрации  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и интеграл перекрытия имеет величину порядка  $10^{-2}$ ; для Si при тех же условиях интеграл перекрытия равен примерно  $10^{-5}$ .

В<sup>48</sup> получается выражение для времен релаксации  $T_x$ , которое здесь не приводится и из которого следует, что скорость релаксации для этого процесса мало зависит от поля и пропорциональна  $T^5$ . Скорость

релаксации при данном механизме пропорциональна произведению вероятности переориентировки спина при однофононном процессе на вероятность перехода электрона с одного атома на другой. Первая вероятность, как следует из теории для однофононного процесса, пропорциональна  $T$ , вторая, как следует из теории полупроводников, при низких температурах пропорциональна  $T^4$ .

Рассчитывая  $T_x$  для германия, Авдеев нашел, что скорость релаксации убывает с уменьшением концентрации донорных примесей и не зависит от природы акцепторной примеси. Для германия при концентрации донорной примеси мышьяка  $(1 \div 4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и концентрации акцепторов вдвое меньшей  $1/T_x = 0,3 \div 3 \text{ сек}^{-1}$ . Для кремния при концентрации доноров  $(4 \div 3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и концентрации акцепторов вдвое меньшей  $1/T_x = 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ . Точность расчета менее надежна, так как интеграл перекрытия мал.

## § 2. Экспериментальные методы определения времени релаксации

Первые измерения времени спиновой релаксации были проведены Хонигом<sup>45</sup>, который получил очень большие времена релаксации (десятки секунд при  $4^\circ\text{K}$ ); автор предполагал, что в данном случае он имеет дело с процессами ядерной релаксации. Последующие экспериментальные и теоретические<sup>46, 47, 33, 34</sup> исследования показали, что в данном случае речь идет о больших временах электронной релаксации. Из экспериментальных работ по определению времени спин-решеточной релаксации особой полнотой отличаются работы Феера и Герэ<sup>20</sup>, Хонига и Стаппа<sup>56</sup> и Уилсона и Феера<sup>29</sup>.

Существует несколько методов измерения времени релаксации. При любом из них прежде всего необходимо нарушить термическое равновесие, установившееся между двумя уровнями. Это достигается либо путем полного насыщения спиновой системы, либо путем инверсии уровней при адиабатическом быстром прохождении (см. выше).

При измерении больших времен релаксации, которые встречаются в полупроводниках, необходимо предотвратить попадание на образец света, а также теплового излучения волноводных деталей, находящихся при комнатной температуре. Это достигается тем, что резонатор обертывают несколькими слоями алюминиевой фольги с прокладкой из угольной бумаги. Волновод, присоединенный к резонатору, заполнялся изнутри пеностиролом<sup>20</sup>, и, кроме того, в него вставлялась стеклянная пластинка толщиной 1 мм с целью поглощения теплового излучения волноводных деталей, находящихся при комнатной температуре. Как указывалось выше, в кремнии, легированном фосфором, действуют различные релаксационные процессы. Для того чтобы подробно их исследовать, необходимо прежде всего экспериментально суметь выделить каждый из этих процессов, а затем уже понять, какой механизм (или механизмы) приводит к данному релаксационному процессу.

1. Изучение  $T_s$ -процесса. а) *Случай сильного поля.* Измерение  $T_s$  в случае сильного поля (свыше 1500 э) в работе Хонига и Стаппа<sup>56</sup> осуществлялось следующим образом. Многократным прохождением через резонанс насыщаются «вертикальные» уровни, так что сигнал быстрого прохождения становится равным нулю. Затем через определенные промежутки времени  $t$  замеряют амплитуду сигнала (разность населенностей между уровнями). Поскольку наблюдается дисперсия при условии адиабатического быстрого прохождения и при этом используются также модуляция поля и узкополосные схемы детектирования, величина сигнала

сложным образом зависит от таких параметров, как микроволновая мощность, скорость изменения постоянного магнитного поля, скорость и амплитуда модулирующего поля и т. д. Однако, если все эти параметры поддерживать постоянными, то амплитуда сигнала (пропорциональная разности населенностей) воспроизводилась в  $^{56}$  с точностью 3% в течение многих часов.

Как следует из выражения (4,2), время релаксации можно вычислить из наклона прямой, выражающей зависимость

$$\frac{n(t) - n(\infty)}{n(0) - n(\infty)}$$

от  $t$  (рис. 9). Величины  $n(0)$  и  $n(t)$ , входящие в это выражение, можно измерить, но определить  $n(\infty)$  довольно трудно, если мы имеем дело с очень большими временами релаксации. Для ее определения обычно пользуются той особенностью процесса «вертикальной» релаксации, что в очень сильных полях  $T_s$  становится малым. (Так, например, при  $H_0 = 10\,000$  э во всех образцах, легированных фосфором,  $T_s < 7$  мин.) Следовательно, в поле  $H_0 = 10\,000$  э можно с большой точностью одновременно измерить  $n(\infty)$  и  $T_s$ .

б) *Случай слабого поля.* Измерение  $T_s$  в случае слабого поля осуществляется фактически тем же способом. Однако, поскольку зеемановское расщепление уровней, а следовательно, и разность населенностей между ними (амплитуда сигнала) невелики, трудно получить хорошее соотношение сигнал/шум, что приводит к снижению точности измерения. Чтобы преодолеть эту трудность, поступают следующим образом: равновесная намагниченность образца и инверсия уровней осуществляются в сильном поле, а скорость изменения сигнала замеряется в исследуемом слабом поле. Этим достигается хорошее соотношение сигнал/шум даже в самых низких полях. Правильность такого метода определения подтверждается совпадением результатов этого и других методов. Следует отметить, что описанный способ определения  $T_s$  оказывается неприменимым, если доминирующим процессом является  $T_x$ -а не  $T_s$ -процесс. Однако существует несколько способов, позволяющих определить, какой из процессов доминирует. Одним из наиболее распространенных методов, которым пользовались Хониг и Стапп  $^{56}$ , является метод «запрещенных переходов». Этот метод состоит в том, что после того, как установилась равновесная разность населенностей между уровнями  $(1 \leftrightarrow 4)$  и  $(2 \leftrightarrow 3)$ , волновод поворачивается на  $45^\circ$ . При этом микроволновое поле  $H_1$  будет иметь компоненту вдоль  $H_0$ . В результате происходит насыщение перехода  $(m_I = -1/2, m_J = -1/2) \leftrightarrow (m_I = -1/2, m_J = +1/2)$ . Этот запрещенный переход может осуществляться только в том случае, когда имеется достаточное микроволновое поле, параллельное  $H_0$ . После насыщения этого перехода волновод устанавливают в первоначальное положение и измеряют интенсивность сигнала. Если  $T_s$ -процесс является доминирующим, то амплитуды резонансных линий равны по величине и равны

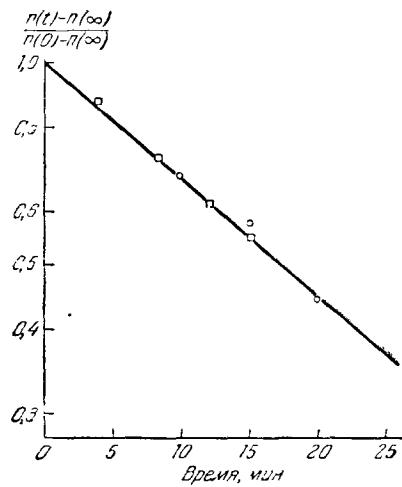


Рис. 9. Зависимость  $[n(t) - n(\infty)]/[n(0) - n(\infty)]$  от времени. Масштаб по оси ординат логарифмический.

половине той амплитуды, которую они имели бы, если бы запрещенный переход не был насыщен. Если доминирует  $T_x$ -процесс, то амплитуды будут равны 0.

2. Измерения  $T_x$ ,  $T_{x'}$  и  $T_N$ . Процессы  $T_x$ ,  $T_{x'}$  и  $T_N$  рассматриваются вместе, поскольку в экспериментах неизбежно наблюдается их комбинация. При изучении процессов «горизонтальной» релаксации обычно пользуются двумя методами измерения. Каждый из них дает свое время релаксации, которое по-разному зависит от  $T_x$ ,  $T_{x'}$  и  $T_N$ . Оба эти метода дополняют друг друга, и каждый из них в отдельности не может дать представления об относительной важности процессов  $T_x$ ,  $T_{x'}$  и  $T_N$ .<sup>1</sup>

Первый метод основан на применении эффекта Оверхаузера к дискретным линиям сверхтонкой структуры; этот метод в несколько различных вариантах применялся Пипкином<sup>57</sup>, Феером<sup>58</sup> и Хонигом<sup>56</sup>. Остановимся на последнем варианте, имеющем ряд преимуществ перед остальными.

При этом методе измерения прежде всего квазинепрерывно насыщают переходы  $1 \leftrightarrow 4$  и  $2 \leftrightarrow 3$  (см. рис. 8), причем прохождение через линии осуществляется с такой скоростью, чтобы период прохождения был мал по сравнению с  $T_x$  и  $T_s$ . Предположим, что единственным процессом горизонтальной релаксации является  $T_x$ . При  $t = 0$  населенности всех четырех уровней равны ( $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = N/4$ ). Через определенный промежуток времени между уровнями 2 и 4 установится равновесная разность населенностей, которую можно измерить следующим образом: сначала насыщают «вертикальные» переходы, затем переход  $2 \leftrightarrow 4$ , после чего измеряют амплитуды сигнала. Они равны по величине и пропорциональны  $1/2 (n_4 - n_2)$ ; время релаксации  $T_x$  можно определить по формуле

$$(n_4 - n_2)(t) = \frac{N}{2} \operatorname{th}\left(\frac{\beta H_0}{kT}\right) (1 - e^{-t/2T_x}). \quad (4,22)$$

В том случае, когда наряду с  $T_x$  присутствуют также  $T_{x'}$ - и  $T_N$ -процессы, формула (4, 22) усложняется (см. <sup>56</sup>) и может быть представлена в виде

$$(n_4 - n_2)(t) \approx \frac{N}{2} \operatorname{sh}\left(\frac{\beta H_0}{kT}\right) [1 - \exp(-\langle 2W \rangle t)],$$

где  $\langle 2W \rangle$  — эффективная вероятность;

$$\langle 2W_{\text{Oвер}} \rangle = \left( \langle \frac{1}{T_1} \rangle \right)_{\text{Oвер}} = (W_x - W_{x'}) [1 - (W_{x'} + W_N) t]. \quad (4,23)$$

Разность  $W_x - W_{x'}$  можно определить непосредственно по экспериментальным данным, если время  $t$  мало. Если измерения достаточно точны, то можно определить  $W_{x'} + W_N$ .

При экспериментальном определении времен горизонтальной релаксации следует принимать меры, чтобы исключить «запрещенные» переходы, приводящие к тем же эффектам, что и  $T_N$ -процесс. Это достигается точной ориентацией волноводов, так чтобы составляющая  $H_1$  вдоль  $H_0$  была минимальной.

Второй метод определения времен «горизонтальной» релаксации, метод деполяризации ядер, заключается в том, что создается определенная поляризация ядер, которая затем изменяется (ядра деполяризуются) в зависимости от величины магнитного поля и температуры. Причиной деполяризации ядер являются процессы релаксации  $T_x$ ,  $T_N$  и  $T_{x'}$ , а измерить ее можно отношением амплитуд двух линий сверх-

тонкой структуры. В предположении, что  $\operatorname{ch}(\beta H_0/kT) \approx 1$  и  $W_s > W_x, W_{x'}$  и  $W_N$ ,

$$T_{1\text{деп}} = \left[ \frac{W_x + W_{x'}}{\operatorname{ch}(\beta H_0/kT)} + 2W_N \right]^{-1}. \quad (4,24)$$

Выражения для  $T_1$ , записанные в (4,23) и (4,24), показывают, что в средних полях (для которых имеет место соотношение  $\operatorname{ch}(\beta H_0/kT) \approx 1$ ) время релаксации, измеренное методом деполяризации, всегда меньше времени, измеренного по методу Оверхаузера. Об оценке относительной важности каждого из процессов горизонтальной релаксации будет сказано ниже.

### § 3. Основные экспериментальные результаты

1.  $T_s$ -процесс. В работах<sup>20, 56</sup> подробно исследовался  $T_s$ -процесс в широком диапазоне значений магнитного поля (от 0 до 11 000 э), температур (от 1,25 до 4,2° К) и концентраций (от  $10^{14}$  до  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) примеси. Первое, что бросается в глаза, это резкая зависимость времени релаксации от концентрации донора. На рис. 10 представлена экспериментальная кривая зависимости скорости релаксации  $1/T_s$  от концентрации фосфора, полученная Феером<sup>20</sup>. Из этой кривой видно, что при концентрациях ниже  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  время релаксации практически не зависит от концентрации; при концентрации выше  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  зависимость очень резкая. Поэтому Феер выделяет два механизма релаксации: зависящий от концентрации и не зависящий от концентрации. Однако такое деление является, по-видимому, неточным. Как показали Хониг и Стапп<sup>56</sup>, в данном случае существует, по крайней мере, три механизма, каждый из которых доминирует в определенной области значений поля, температуры и концентрации доноров, но вносит свой вклад в  $T_s$ -процесс и вне этой области.

Первый механизм, механизм  $H^4$ , как называют его Хониг и Стапп, доминирует в сильных магнитных полях и при температурах ниже 2,5° К. Этот механизм, как следует из рисунка, характеризуется тем, что скорость релаксации пропорциональна  $H^4$  и линейно зависит от температуры. Небольшие отклонения для образцов с различными концентрациями вызваны тем, что даже в сильных полях вносит некоторый вклад механизм, зависящий от концентрации. При 3000 э и 1,25° К Хониг и Стапп получили  $1/T_s = (2,63 \pm 0,1) \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ .

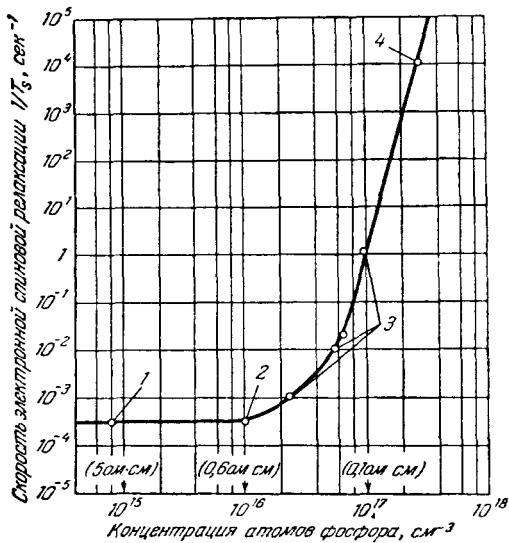


Рис. 10. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от концентрации фосфора в кремнии. ( $T = 1,25^\circ \text{ K}$ ;  $H_0 \approx 3200 \text{ э}$ ).

1 — образец Si VIII-58, концентрация бора  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 2 — образец Si VIII-64, концентрация бора  $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 3 — образец Si VIII-230, концентрация бора  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; 4 — образец Si VIII-215, концентрация бора  $B \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Второй механизм, механизм  $T^7$ , преобладает при больших концентрациях для температур выше  $2,5^\circ\text{K}$  и при малых концентрациях во всем диапазоне температур. Для этого механизма характерно то, что скорость релаксации не зависит от концентрации доноров и магнитного поля, но очень резко (пропорционально  $T^7$ ) зависит от температуры. Показатель степени при  $T$  равен  $7,5 \pm 0,3$  при  $4,2^\circ\text{K}$  и 7 при  $2^\circ\text{K}$ . Хониг и Стапп нашли, что при  $2^\circ\text{K}$

$$\frac{1}{T_s} = (1,65 \pm 0,15) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}.$$

Третий механизм — механизм, зависящий от концентрации, действует в слабых полях при низких температурах и при

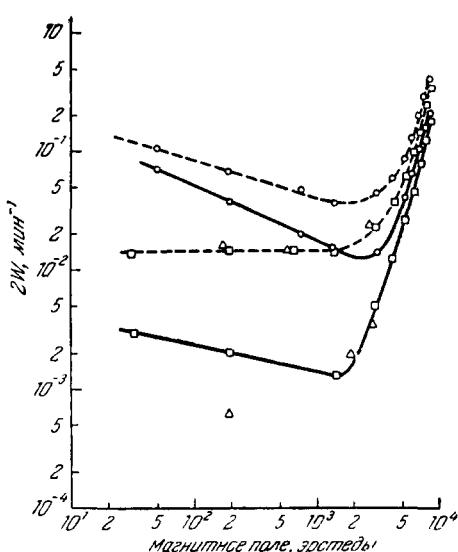


Рис. 11. Зависимость вероятности релаксации  $2W$  от магнитного поля для трех образцов:

○ — образец с концентрацией фосфора  $1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; □ — образец с концентрацией фосфора  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ ; Δ — образец с концентрацией фосфора  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ ; измерения производились при температуре  $1,25^\circ\text{K}$  (сплошные кривые) и  $2,16^\circ\text{K}$  (пунктирные кривые).

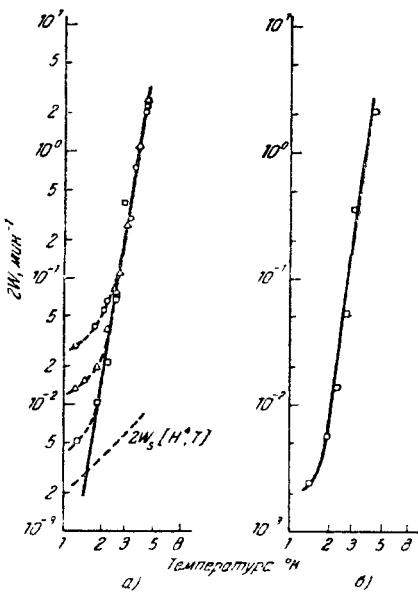


Рис. 12. Зависимость вероятности релаксации  $2W$  от температуры.

а) Для образцов B, C, F (точки ○, Δ и □ соответственно), б) для образца F после вычитания из вероятности релаксации величин  $2W_s(N_p)$ ,  $2W_s(H^4, T)$ , связанных соответственно с механизмом релаксации, зависящим от концентрации, и с механизмом  $H^4$ , а также вероятности перехода при горизонтальной релаксации;  $H_0 = 3400 \text{ э}$ .

больших концентрациях. Скорость релаксации пропорциональна  $H^{-1/2}$  и  $T$ . При  $3000 \text{ э}$ ,  $T = 1,25^\circ\text{K}$  и концентрации  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

$$\frac{1}{T_s} (\text{конц.}) = (3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}.$$

В экспериментальные кривые, представленные на рис. 11—12, кроме этих трех механизмов, небольшой вклад вносит также «горизонтальная релаксация». Кроме механизмов релаксации для объяснения всех экспериментальных точек на этих кривых следует привлечь еще пятый механизм, действующий в образцах с небольшой концентрацией доноров для полей от 2000 до 3000 э и при температуре  $1,25^\circ\text{K}$ , который характеризуется малой скоростью релаксации  $1/T_1 \sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ .

Свойства этого механизма исследованы очень мало. Однако можно считать, что в этом интервале полей скорость релаксации не зависит от магнитного поля (или слабо зависит от него) и зависит от концентрации компенсирующей примеси. Этот вывод Хониг и Стапп делают на основании следующих соображений. Ими исследовалась зависимость скорости релаксации от концентрации фосфора в кремнии (см. ниже и рис. 13). Только для образца *E* нарушается закономерность изменения скорости релаксации от концентрации. Этот образец был вырезан из кремния, полученного тигельной плавкой, в котором возможна высокая степень компенсации примесей. Зависимость скорости релаксации от магнитного поля на этом образце аналогична зависимости, полученной для «пятого» механизма релаксации. Те исследования, которые привели Хонига и Стаппа к мысли о существовании «пятого» механизма, проводились на образцах с малой концентрацией доноров, полученных из того же исходного материала, что и образец *E*. Отсюда и был сделан вывод о связи «пятого» механизма со степенью компенсации образца.

Феер<sup>20</sup> проводил специальные исследования влияния акцепторов на скорость релаксации донорных электронов. На рис. 14 представлена зависимость скорости релаксации от температуры для образцов кремния с одной и той же концентрацией доноров и разной степенью компенсации. Время релаксации в компенсированных образцах меньше, чем в некомпенсированных.

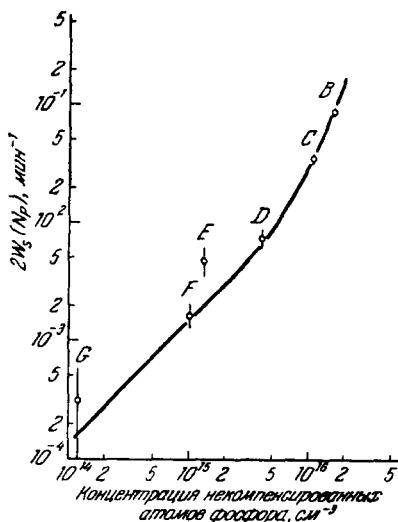


Рис. 13. Зависимость вероятности релаксации  $2W_s (N_p)$  от концентрации некомпенсированных атомов фосфора для механизма релаксации, зависящего от концентрации ( $H_0 = 200$  э,  $T = 1,25^\circ\text{K}$ ).

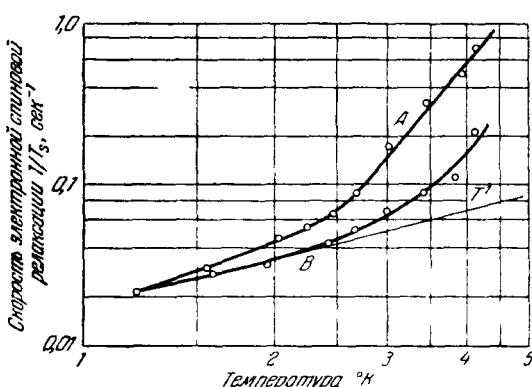


Рис. 14. Зависимость скорости релаксации от температуры в двух образцах с различной степенью компенсации ( $T = 1,25^\circ\text{K}$ ,  $H_0 \approx 3200$  э). Кривая *A* — образец Si IX-99, концентрация фосфора  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , концентрация бора  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; кривая *B* — образец Si VIII-230, концентрация бора  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , концентрация фосфора  $7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

$T^7$ -механизмом, «пятым» механизмом и с «горизонтальной» релаксацией. В результате им удалось получить кривую рис. 13. Из этой кривой видно, что при концентрациях фосфора ниже  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  скорость релаксации

остановимся несколько подробнее на зависимости скорости релаксации от концентрации доноров. Хониг и Стапп определили экспериментальную вероятность релаксации для механизма, зависящего от концентрации. Она получается, если из наблюдаемой вероятности релаксации исключить величину вероятности релаксации, связанную с  $H^4$ -механизмом,

возрастает линейно с концентрацией; при концентрациях выше  $10^{16}$  зависимость более резкая. Подобная зависимость наблюдалась и Феером (см. рис. 10), но связанная только с механизмом, зависящим от концентрации. Поэтому он и нашел, что при малых концентрациях фосфора скорость релаксации почти не зависит от концентрации. При больших же концентрациях он определил, что время релаксации резко падает от  $3 \cdot 10^{-3}$  сек (концентрация  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) до  $10^{-4}$  сек (концентрация  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ).

Феером и Герэ<sup>20</sup>, а также Хонигом и Стаппом<sup>56</sup> исследовалась зависимость скорости релаксации для этого процесса от температуры и магнитного поля. Найдено, что в области низких температур ( $< 2,50^\circ \text{ K}$ ) зависимость та же, что и для прямого фононного процесса. При более высоких температурах зависимость менее резкая, чем для механизма  $T^2$ . Феер и Герэ нашли, что скорость релаксации для этого механизма не зависит от магнитного поля. Хониг и Стапп наблюдали слабую зависимость от магнитного поля (подробнее см. ниже).

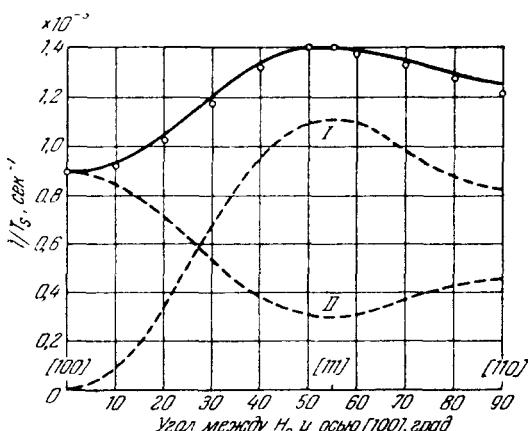


Рис. 15. Зависимость скорости релаксации от угла между магнитным полем и осью [100] для кремния, легированного фосфором;  $T = 1,25^\circ \text{ K}$ ;  $v_e = 9000 \text{ Mez}$ .

○ — Экспериментальные точки; пунктирные кривые — теоретические: I — для механизма, связанного с изменением населенности различных минимумов; II — для механизма, связанного с модуляцией  $g$ -фактора для одного минимума энергии. Сплошная кривая — теоретическая, полученная суммированием I и II.

после опубликования работы<sup>56</sup> в связи с появлением статей Хейсегавы и Рос и в постскриптуме к работе<sup>56</sup> сообщили о наблюдениях анизотропных эффектов. Однако детально этот вопрос исследовался Уилсоном и Феером<sup>29</sup>. На рис. 15 представлена зависимость скорости релаксации от угла между магнитным полем и осью [100]. Наблюдается заметная анизотропия.

2. Процессы горизонтальной релаксации. В работе Хонига и Стаппа проводились измерения времени горизонтальной релаксации ( $\Delta t_1 = \pm 1$ ). Эти измерения осуществлялись методом Оверхаузера и методом деполяризации ядер. Для первого метода, как следует из выражения (4,23), существенно время  $t$ , отсчитываемое с момента насыщения «вертикальных» уровней. Результаты, полученные тем и другим методом, довольно близки между собой. Так, например, при  $H_0 = 3400 \text{ э}$ ,  $T = 1,25^\circ \text{ K}$  и концентрации фосфора  $1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  время горизонтальной релаксации  $T_{\text{овер}} = 38^{+10}_{-6}$  час (при  $t=5$  час), а  $T_{\text{деп}} = 32^{+6}_{-4}$  час. Ошибки при этих измерениях очень велики и связаны с большими временами релаксации, плохим отношением сигнал/шум и т. д. Хониг и Стапп считают, что при  $2,15^\circ \text{ K}$

$$0 \leq W_x' \leq 0,2,$$

$$0 \leq W_N \leq 0,1.$$

При этом  $T_x = 3 \pm 0,4$  часа. По-видимому, и при более высоких температурах доминирующим процессом «горизонтальной» релаксации будет  $T_x$ -процесс. В противном случае скорость релаксации, соответствующая другим процессам, должна возрастать быстрее чем  $T^{10}$ .

При температуре 1,25° К для вероятностей релаксации, по мнению Хонига и Стаппа, имеют место соотношения

$$0 \leq W_x \leq 0,2,$$

$$0 \leq W_N \leq 0,2,$$

т. е. при этой температуре  $T_x$  больше 16 час,  $T_x > 80$ ,  $T_N > 80$ . Данные Хонига и Стаппа не подтверждают квадратичной зависимости скорости релаксации для  $T_x$ -процесса от поля, которая была найдена Феером и Герэ<sup>20</sup>. Последние нашли, что при  $H_0 = 3200$  э и  $T = 1,25^{\circ}$  К  $T_x = 30$  час и при  $H_0 = 8000$  э и  $T = 1,25^{\circ}$  К  $T_x = 5$  час. Относительно  $T_x$ -процесса Феер и Герэ утверждают, что  $T_N > 10$  час. Большие расхождения в экспериментальных результатах для  $T_x$ , по мнению Уилсона и Феера, связаны с тем, что внутри кристаллического образца возможны локальные напряжения. Уилсон и Феер<sup>20</sup> провели серию экспериментов по изучению влияния напряжений на время релаксации  $T_x$ . Они проводили измерения  $T_x$  на образцах кремния, легированного As ( $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), подвергавшихся сжатию. В отсутствие сжатия  $T_x$  (при  $H_0 = 3000$  э и  $T = 1,25^{\circ}$  К) равно примерно  $3 \cdot 10^3$  сек.

При сжатии кристалла вдоль оси [100] величина  $T_x$  падает до  $10^2$  сек.

3. Влияние света на время релаксации. В первых экспериментах Феера и Флетчера<sup>59</sup> было замечено, что на величину времени релаксации сильное влияние оказывает свет. Хониг<sup>60</sup> показал, что наибольшее уменьшение времени релаксации вызывает свет с длиной волны от 2 до 25 мк.

Феер и Герэ<sup>20</sup> исследовали зависимость скорости релаксации от длины волны света, облучающего образец. Фактором, влияющим на время релаксации, является не число падающих фотонов, а количество свободных носителей (и знак их заряда), возбужденных этими фотонами. На рис. 16 представлены результаты этих измерений для образца кремния, легированного фосфором с концентрацией  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Одна кривая показывает уменьшение времени релаксации при увеличении частоты падающего света, другая нормирована к постоянному потоку фотонов (примерно  $3 \cdot 10^{13}$  фотонов/сек), попадающему на образец. Эта кривая была вычислена в предположении, что уменьшение времени релаксации пропорционально числу падающих фотонов. Зависимость числа электронов, возбужденных светом, от световой энергии следует нормированной

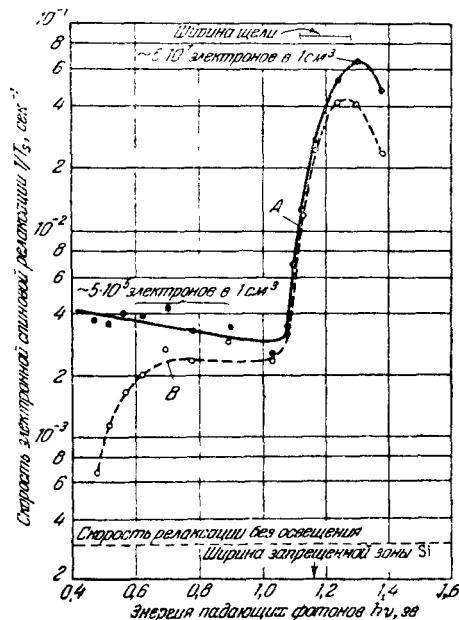


Рис. 16. Зависимость скорости релаксации в Si, легированном фосфором, от длины волны падающего света (концентрация фосфора  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ).

Кривая A отнесена к потоку  $\sim 3 \cdot 10^{13}$  фотон/сек, кривая B — наблюдаемое увеличение скорости релаксации ( $T = 1,25^{\circ}$  К,  $H_0 \approx 3200$  э).

кривой до значений энергий, меньших 1,15 эв. Резкий скачок времени релаксации вблизи энергии, равной примерно 1,15 эв, вызван тем, что при этой энергии образуются пары электрон — дырка. При этом основными носителями остаются электроны с подвижностью, приблизительно равной подвижности электронов в области энергии фотонов, соответствующей ионизации атома примеси.

#### § 4. Обсуждение результатов и сравнение с теорией

Объяснение экспериментальных результатов начнем с однофононного  $T_s$ -процесса. Согласно экспериментальным данным для этого процесса должна наблюдаться линейная зависимость скорости релаксации от температуры и пропорциональность ее  $H^4$ . Как видно из теории, такая зависимость была получена Пайнсом, Бардином и Слихтером<sup>46</sup> (см. выражение (4,12)). Однако, как указал Абрагамс<sup>47</sup>, учет компенсации Ван-Флека приводит к появлению в выражении для скорости релаксации  $1/T_s$  множителя, пропорционального  $H^2$ , т. е.  $1/T_s \sim H^6$ . Кроме того, механизм релаксации, рассмотренный Пайнсом, Бардином и Слихтером<sup>46</sup> и Абрагамсом для однофононного  $T_s$ -процесса, соответствует очень большим временам релаксации ( $\sim 10^9$  сек), тогда как экспериментально наблюдаемые времена много меньше (см. § 3, п. 1).

Экспериментально наблюдаемая зависимость  $T_s$  от температуры и поля при однофононном процессе получается из расчетов Хейсегавы<sup>34</sup> и Рос<sup>33</sup> (см. выражение (4,19)).

Значение скорости релаксации ( $9 \cdot 10^{-5}$  сек при  $H_0 \parallel [111]$ ,  $H_0 = 3000$  э и  $T = 1,25^\circ\text{K}$ ) из расчетов Хейсегавы для Si, легированного фосфором (см. табл. VI), равно  $9 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup>, тогда как экспериментальное значение  $1/T_s$ , полученное Хонигом и Сташпом, для той же величины, но для произвольной ориентации поля (и той же температуры) равно  $2,63 \cdot 10^{-5}$  сек. Такое совпадение теоретического и экспериментального значений очень хорошее. Из теории Хейсегавы и Рос следует также анизотропия времен релаксации (см. (4,19)). Подробно эти эффекты исследовались в работе Уилсона и Феера<sup>29</sup>. Однако прежде чем сравнивать эксперимент с теорией, остановимся на некоторых соображениях Феера и Уилсона.

Механизм релаксации, предложенный Хейсегавой и Рос<sup>33, 34</sup>, как было указано выше, состоит в модуляции синглетно-дублетного расщепления колебаниями решетки, т. е. представляет собой зависящий от времени эффект изменения населенностей различных минимумов энергии и потому выражается в модуляции  $g$ -тензора. Однако для этого механизма получается  $1/T_s = 0$  при  $H_0 \parallel [100]$ .

Рос<sup>33</sup> был рассмотрен другой механизм, который возникает вследствие модуляции изменения  $g$ -фактора, соответствующего одному минимуму энергии. Это изменение вызвано смещением зон при периодической деформации решетки даже в том случае, когда все электроны находятся в одном минимуме.

Для сравнения теории и эксперимента необходимо рассматривать действие обоих этих механизмов одновременно.

При  $H_0 = 8000$  э и  $T = 1,25^\circ$  для первого механизма согласно теории  $1/T_s = 0,45 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup>, для второго —  $0,16 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup>. Для той же ориентации поля ( $H_0 \parallel [111]$ ) и тех же значений  $H_0$  и  $T$  экспериментальные значения  $1/T_s$  соответственно равны  $1,1 \cdot 10^{-3}$  и  $0,3 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup>, т. е. примерно в два раза больше. Такое совпадение теоретических и экспериментальных значений можно считать очень хорошим.

Для процесса типа рамановского в экспериментах Хонига и Стаппа<sup>56</sup> было найдено, что скорость релаксации  $1/T_s$  пропорциональна  $T^2$  и не зависит от магнитного поля и концентрации примеси. Теория для этого процесса была развита Абрагамом<sup>47</sup> и Рос<sup>33</sup>. Как было указано ранее, в работе<sup>33</sup> были получены результаты, находящиеся в плохом соответствии с экспериментом. Согласно расчету Рос (см. выражение (4,20)) скорость релаксации для этого процесса  $1/T$  пропорциональна  $T^2$  и  $H^2$ . Однако квадратичная зависимость от поля в экспериментах не наблюдалась в диапазоне от 3000 до 8000 э. Не наблюдалась также и анизотропия  $T_s$ , аналогичная анизотропии для однофононного процесса. Экспериментальное значение  $T_s$  и предсказанное теорией Рос также расходятся. Причина этого расхождения не ясна.

Что касается механизма, зависящего от концентрации, можно сказать, что теории этого механизма, сколько-нибудь соответствующей эксперименту, не существует. Процесс обменного взаимодействия, рассмотренный Пайнсом, Бардином и Слихтером<sup>46</sup> (см. § 1, п. 3), как было указано выше, не отражает закономерностей, наблюдавшихся экспериментально. Хониг и Стапп предложили качественную интерпретацию экспериментальных результатов. Их идея<sup>56</sup> состоит в том, что релаксация основной массы осуществляется путем диффузии спинов из быстро релаксирующих центров. Такими центрами могут быть пары примесных атомов. Пары могут образовывать ионизованный и нейтральный атомы фосфора или два нейтральных атома фосфора. Хониг и Стапп предполагают, что процесс  $T_s$  (конц.) обусловлен парами, состоящими из 2 нейтральных атомов фосфора. Волновые функции электронов для такой пары должны определяться с учетом кулоновского взаимодействия электронов с обоими ядрами фосфора, а также с учетом обменного взаимодействия между электронами. Как отмечалось выше, время релаксации, обусловленное модуляцией константы обменного взаимодействия, очень велико. Однако вследствие отсутствия сферической симметрии кулоновского потенциала, а также эффектов электронной корреляции спин-орбитальная связь может, по мнению Хонига и Стаппа, измениться таким образом, что электроны, связанные с такой парой, начинают быстро релаксировать. Электроны же, связанные с изолированными атомами фосфора, релаксируют вследствие диффузии спинов от этих же центров.

Хониг и Стапп показали, что количество пар, образованных 2 нейтральными атомами, растет линейно с увеличением концентрации примесных атомов. Вероятность релаксации, обусловленной релаксацией только электронов, связанных с парой (в отсутствие спиновой диффузии), должна также линейно зависеть от концентрации примеси, что и наблюдалось экспериментально Хонигом и Стаппом в некоторой области концентраций фосфора (см. рис. 13).

Однако следует отметить, что механизм релаксации, предложенный Хонигом и Стаппом, не отражает полностью тех закономерностей, которые наблюдаются экспериментально (зависимость скорости релаксации от поля и температуры и зависимость от концентрации в области концентраций выше  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

Теоретический расчет времени релаксации для  $T_x$ -процесса проводился Пайнсом, Бардином и Слихтером<sup>46</sup>, а также Хейсегавой<sup>34</sup>. Первые нашли, что скорость релаксации  $1/T_x$  пропорциональна  $H^2$  и  $T$ . Однако эксперимент Хонига и Стаппа<sup>56</sup> для температуры 1,25°К, когда должен действовать механизм, предложенный Пайнсом, Бардином и Слихтером, показал, что квадратичной зависимости от поля не наблюдается. Подобная зависимость наблюдалась, правда, в эксперименте Феера и Герэ<sup>20</sup> (см. § 3, п. 2).

Как указывалось ранее, Пайнс, Бардин и Слихтер получили выражение (4,9) в предположении линейного изменения  $|\Psi(0)|^2$  при однородном объемном расширении. Величина  $\tilde{\gamma}$  в работе <sup>46</sup> была оценена как величина порядка 50. Недавно Пауль измерил изменение энергии ионизации и диэлектрической постоянной при сжатии, и из его результатов можно заключить, что  $\tilde{\gamma}$  по крайней мере на два порядка меньше. Поэтому совпадение теоретических и экспериментальных значений  $T_x$  является чисто случайным. Феер и Уилсон <sup>29</sup> проводили дополнительные измерения  $T_x$  при сжатии кристалла вдоль оси [111] и наблюдении изменения величины сверхтонкого расщепления. Из этих экспериментов вытекает, что  $\tilde{\gamma} < 2$ , что согласуется с теорией Пауля.

Из высказанных Феер и Уилсон <sup>29</sup> делают вывод, что в рассматриваемом диапазоне значений температуры и магнитного поля  $T_x$ -процесс не может быть вызван однофононным процессом релаксации. Хейсегава вычислил  $T_x$  в предположении, что при  $1,2^\circ\text{K}$  действует процесс типа рамановского и получил хорошее совпадение с экспериментом при этих температурах.

### § 5. Заключение

Таким образом, обзор теоретических и экспериментальных результатов по изучению релаксационных эффектов в кремнии, легированном элементами пятой группы, выявляет сложную картину этих явлений. Ряд экспериментальных закономерностей, таких, как зависимость от поля и температуры при  $T < 2^\circ\text{K}$ , зависимость от температуры при  $2^\circ\text{K} \leq T \leq 4,2^\circ\text{K}$ , и ряд других закономерностей нашли свое объяснение в теории релаксационных механизмов для одно- и двухфононных процессов. Однако в целом картина релаксации еще не ясна. В частности, не существует объяснения одного из самых интересных явлений релаксации — резкого возрастания скорости релаксации при увеличении концентрации примеси и воздействии света. Предлагаемые механизмы релаксации не обеспечивают хорошего совпадения теории с экспериментом. До сих пор практически не исследовались релаксационные эффекты мелких доноров в германии и глубоких доноров в Si и Ge, а также в облученных системах.

## V. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ПРИМЕСЕЙ, ОБРАЗУЮЩИХ ГЛУБОКИЕ УРОВНИ

В последние несколько лет ЭПР и метод двойного электронно-ядерного резонанса были применены для исследования центров, создающих глубокие примесные уровни в Si и Ge. Основные исследования в этой области были проведены Людвигом и Вудбери, которые изучали резонанс различных зарядовых состояний переходных металлов в кремнии и никеля в германии. Примеси, создающие глубокие уровни, исследованы в меньшей степени, чем мелкие доноры в кремнии. Так, например, в отличие от последних для них не проводилось исследования времен релаксации. Однако уже имеющиеся данные позволили выявить закономерность, которая хорошо объясняет электронную конфигурацию замещающих и междуузельных ионов переходных элементов группы железа в кремнии. В рассматриваемых работах изучались электронные конфигурации глубоких примесей, находящихся в различных зарядовых состояниях, и их взаимодействие с вакансиями. Исследовался ЭПР ионов  $\text{Ni}^{+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в германии. В кремнии исследовались спектры ЭПР различных зарядовых состояний ионов группы железа (незаполненная  $3d$ -оболочка), палладия

(незаполненная  $4d$ -оболочка) и платины (незаполненная  $5d$ -оболочка), а также спектры, обусловленные группами из четырех атомов марганца и парами, состоящими из атома переходного металла и акцептора (бор, алюминий, индий, галлий, золото).

### § 1. ЭПР ионов $\text{Ni}^+$ и $\text{Mn}^{2+}$ в германии

ЭПР ионов  $\text{Ni}^+$  в германии рассмотрен в работах <sup>63, 64, 65</sup>. Исследовались кристаллы германия с примесью никеля с концентрацией  $7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , введенного посредством диффузии при температуре  $850^\circ \text{ C}$  <sup>62</sup>. Атом никеля в германии является двойным акцептором. Ему соответствуют два уровня: один — лежащий на  $0,30 \text{ эв}$  ниже зоны проводимости, другой — на  $0,22 \text{ эв}$  ниже валентной зоны <sup>61</sup>. Заполнение этих акцепторных уровней электронами осуществлялось с помощью введения в кристалл донорной примеси (например, мышьяка). Когда заполнен только нижний акцепторный уровень, никель находится в зарядовом состоянии  $\text{Ni}^+$ , спектр которого подробно рассмотрен в работе <sup>64</sup>.

Притемпературе  $20,4^\circ \text{ K}$  спектр ЭПР иона  $\text{Ni}^+$  в германии при произвольной ориентации магнитного поля состоит из шести основных линий с анизотропным  $g$ -фактором. Из симметрии спектра и равенства интенсивностей его линий следует, что каждый атом никеля дает только один резонансный переход (эффективный спин  $S = 1/2$ ), но что этот атом может располагаться в шести геометрически неэквивалентных узлах решетки, распределенных с одинаковой вероятностью по всему кристаллу. Модель узла решетки, содержащего ион  $\text{Ni}^+$ , которая объясняет резонансный спектр, представлена на рис. 17. Электронная конфигурация иона  $\text{Ni}^+$  точно неизвестна, (конфигурация атомарного никеля есть  $3d^8 4s^2$ .) однако резонансный спектр можно объяснить, если считать, что она представляет собой  $3d^8$  со «связанной дыркой» в валентной оболочке. Тогда спин  $3d$ -оболочки должен быть равен 1, спин валентной оболочки  $1/2$  и, следовательно, суммарный спин должен быть равен  $1/2$  что и наблюдается экспериментально. Такая конфигурация должна привести к орбитальному вырождению волновой функции основного состояния иона  $\text{Ni}^+$ . Тогда, согласно теореме Яна—Теллера, система должна испытывать возмущение, снимающее вырождение. Ион  $\text{Ni}^+$  смещается из узла решетки вдоль одного из шести направлений, соответствующих ребрам элементарной ячейки. Это смещение определяет собой наблюдаемый спектр из шести линий, для каждой из которых  $g$ -фактор определяется выражением

$$g = (g_1^2 \cos^2 \theta_1 + g_2^2 \cos^2 \theta_2 + g_3^2 \cos^2 \theta_3)^{1/2}. \quad (5,1)$$

Здесь  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  — углы между направлением магнитного поля  $H_0$  и главными осями  $g$ -тензора, представляющими собой ребро кубической ячейки, вдоль которого смещается ион и две взаимно перпендикулярные оси [110] (рис. 17). Правильность выражения (5,1) для иона  $\text{Ni}^+$  подтверждилась

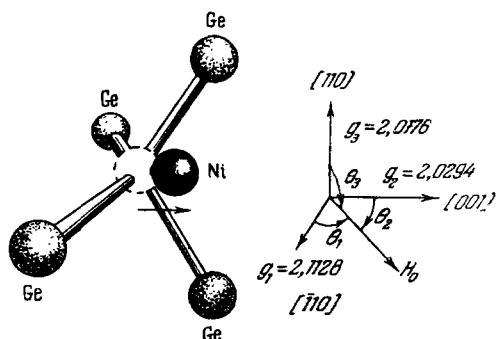


Рис. 17. Расположение иона  $\text{Ni}^+$  в решетке германия.

Вследствие эффекта Яна—Теллера атом никеля смещается из узла решетки вдоль ребра куба, например по направлению, указанному стрелкой;  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  — углы между направлением магнитного поля и осями  $g$ -тензора.

хорошим совпадением экспериментальных значений  $g$ -фактора с теоретическими кривыми, полученными при подстановке в (5,1) экспериментальных главных значений  $g$ -тензора ( $g_1 = 2,1128$ ,  $g_2 = 2,0294$ ,  $g_3 = 2,0176$ ). Проводилось исследование температурной зависимости спектра  $\text{Ni}^+$ . При  $20^\circ\text{K}$  полные ширины линий (между экстремумами производной поглощения) равны  $4,2 \text{ э}$ , а расстояние между крайними линиями  $\sim 200 \text{ э}$ . Форма линий — гауссова. При повышении температуры линии уширяются, а затем при температуре  $30^\circ\text{K}$  начинают перекрываться. После полного слияния образующаяся единственная изотропная линия (лоренцевой формы) сужается, достигая минимальной ширины  $28 \text{ э}$ , а затем при температуре выше  $50^\circ\text{K}$  снова расширяется. Такое поведение спектра было объяснено следующим образом. Смещение иона  $\text{Ni}^+$ , которое «заморожено» при достаточно низких температурах, с повышением температуры изменяет свое расположение в решетке — переориентируется. При этом частота переориентации тем больше, чем выше температура. Когда эта частота достигает величины, соответствующей ширине отдельной линии при низкой температуре, линии уширяются; когда она достигает величины, соответствующей полному расщеплению между крайними линиями, отдельные линии перекрываются. Различные линии уширяются с неодинаковыми скоростями. Это вызвано тем, что при отдельных направлениях магнитного поля некоторые переориентации не изменяют  $g$ -фактор, а также возможны два способа термически возбужденной переориентации: инверсия и поворот \*).

Исследовалась температурная зависимость времени корреляции для различных линий, которое вычислялось по уширению линий, в результате чего были определены пороговые энергии для инверсии и поворота. Пороговая энергия для поворота приблизительно равна  $0,018 \text{ эв}$ , а для инверсии  $\sim 0,022 \text{ эв}$ . Последнюю величину можно считать приближенной оценкой энергии возмущения системы, приводящего к смещению иона. В диапазоне температур от  $20$  до  $40^\circ\text{K}$ , несмотря на несколько большую пороговую энергию, переориентация посредством инверсии имеет место в той же степени, что и переориентация посредством поворота.

Была также разрешена сверхтонкая структура основных линий, обусловленная атомами  $\text{Ge}^{73}$  ( $I = ^9/2$ ), находящимися в двух ближайших к иону  $\text{Ni}^+$  узлах. Наилучшее совпадение теоретических и экспериментальных величин соответствующего сверхтонкого взаимодействия имеет место в том случае, если считать, что ион  $\text{Ni}^+$  смешен из узла решетки на  $0,2 \text{ \AA}$ .

В образцах с примесью никеля с повышенным содержанием изотопа  $\text{Ni}^{61}$  (83%) было разрешено сверхтонкое взаимодействие, обусловленное  $\text{Ni}^{61}$  (см. <sup>65, 64</sup>). Впервые был определен спин ядра  $\text{Ni}^{61}$  ( $^3/2$ ).

Уоткинс наблюдал ЭПР в германии с примесью марганца в зарядовом состоянии  $\text{Mn}^{2-}$ <sup>66</sup>. Исследования спектра при температурах  $77^\circ$  и  $1,5^\circ\text{K}$  показали, что ион  $\text{Mn}^{2-}$  находится в состоянии  $^6S_{5/2}$ . Было измерено, что  $g = 2,0061 \pm 0,0002$ ,  $A = -45,6 \pm 0,3 \text{ Гс}$ ,  $a = +9,5 \pm 0,5 \text{ Гс}$  ( $A$  — константа сверхтонкого взаимодействия, обусловленная  $\text{Mn}^{65}$  ( $I = ^5/2$ )),  $a$  — константа расщепления, обусловленного кубическим полем). Марганец входит в решетку в виде центра замещения, при этом занятость его  $3d$ -оболочки не изменяется, а два дополнительных электрона захватываются в оболочку  $4s4p$ . Сверхтонкое взаимодействие с  $\text{Ge}^{73}$  не наблюдалось.

\*). Так, например, смещение в направлении [001] в результате инверсии превращается в смещение по оси [001], а посредством поворота — в смещение вдоль осей [100], [100], [010] и [010].

## § 2. ЭПР переходных металлов в кремнии

Переходные элементы могут существовать в кремнии в качестве изолированных атомов, находящихся в различных зарядовых состояниях. Кроме того, могут образовываться пары переходный металл — акцептор, а также более сложные комплексы, например, группы из четырех примесных атомов.

Зарядовое состояние атома переходного металла изменялось с помощью введения в кристалл акцепторной примеси, которая может забрать электроны, или донорной примеси, которая может отдать электроны<sup>16</sup>. Переходный металл, всплавляемый в образец, проникал в него посредством диффузии. Для этого образец нагревался до температуры 1300° С, при которой растворимость переходных металлов в кремнии близка к максимальной.

Скорость охлаждения образца после диффузии оказывает существенное влияние на расположение примеси в решетке и на ее зарядовое состояние. Так, после диффузии железа в кремний *p*-типа при медленном охлаждении в образце происходит образование пар железо — акцептор, а при быстром охлаждении образуются положительно заряженные изолированные ионы железа.

1. ЭПР переходных металлов группы железа.  
 а) *Гамильтониан*. У элементов группы железа незаполненной является 3d-оболочка. Как известно, метод ЭПР и метод двойного электронно-ядерного резонанса позволяет по измеренным значениям констант, входящих в спиновый гамильтониан, найти электронные орбиты и энергетические уровни иона, т. е. определить электронные конфигурации и типы связей ионов.

В кремнии, имеющем решетку типа алмаза, каждый замещающий атом и каждый междоузельный, находящийся в точке с симметрией максимального порядка, окружены четырьмя ближайшими соседями, расположеными на осиях [111]. Поэтому и замещающий атом, и междоузельный находятся в поле кристалла с тетраэдрической симметрией\*). В обоих случаях тетраэдрическое поле кристаллической решетки частично снижает пятикратное орбитальное вырождение 3d-оболочки, в результате чего образуются трижды вырожденные  $t_2$ - и дважды вырожденные  $e$ -состояния<sup>17</sup>. Однако, как показали эксперименты (см. ниже), триплетные и дублетные уровни для междоузельных и замещающих атомов располагаются неодинаковым образом. Если пренебречь смещением атома примеси из точки с симметрией максимального порядка (такое смещение для рассматриваемых элементов не наблюдалось), то спиновый гамильтониан<sup>18</sup> изолированного примесного атома, как находящегося в узле, так и в междоузлии, может быть записан в виде

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S + ASI + \frac{1}{6} a [S_x^4 + S_y^4 + S_z^4 - \frac{1}{5} S(S+1)(3S^2+3S-1) - g_I \beta_N H_0 I]. \quad (5,2)$$

Здесь *ASI* характеризует сверхтонкое взаимодействие с ядром атома переходного металла (сверхтонкое взаимодействие с ядрами изотопа Si<sup>29</sup> не учитывается). Если  $S \leqslant \frac{3}{2}$ , то член, содержащий константу *a*, которая характеризует расщепление, обусловленное полем кубической симметрии, равен нулю.

\* ) Следовательно, из симметрии взаимодействия с кристаллическим полем нельзя определить, является ли обуславливающий резонанс примесный атом междоузельным или замещающим.

Частота перехода между электронными уровнями, соответствующими  $M$  и  $M - 1$  (правила отбора:  $\Delta M = \pm 1$ ,  $\Delta m_I = 0$ ), определяется выражением

$$\hbar\nu = g\beta H_0 + Am_I + \frac{[I(I+1) - m_I^2 + m_I(2M-1)]A^2}{2\hbar\nu}. \quad (5,3)$$

Здесь  $M$  — магнитное квантовое число, характеризующее ориентацию полного электронного спина, а  $m_I$  — квантовое число для спина ядра.

Из этого выражения видно, что должно иметь место расщепление линий в соответствии с членом  $m_I(2M-1)A^2/2\hbar\nu$ . Если такое расщепление удается разрешить, то полный электронный спин  $S$  можно определить по числу линий тонкой структуры ( $2S$ ).

При двойном резонансе частота  $f$  перехода между ядерными уровнями  $(M, m_I)$  и  $(M, m_I - 1)$  (правила отбора:  $\Delta M = 0$ ,  $\Delta m_I = \pm 1$ ) равна

$$f = \left| AM - g_I\beta_N H_0 - \frac{[M(2m_I-1) + S(S+1) - M^2]A^2}{2\hbar\nu} \right|. \quad (5,4)$$

Это выражение использовалось как для получения точных значений констант сверхтонкого взаимодействия  $A$ , так и для определения  $S$ . (Вследствие тетраэдрической симметрии узлов величины  $A$  и  $g$ -фактор являются константами, а не тензорами.)

б) *Экспериментальные результаты.* Для некоторых ионов рассматриваемых переходных элементов экспериментально измеренные величины констант, входящих в спиновый гамильтониан, представлены в табл. VII, а их конфигурации показаны на рис. 19<sup>16</sup>. (Более подробные экспериментальные данные приведены в работе<sup>81</sup>.)

Таблица VII

Центр	$S$	$g$	$\frac{a}{10^{-4}} \text{ см}^{-1}$	Изотоп	$I$	$A, 10^{-4} \text{ см}^{-1}$
V <sup>++</sup>	$\frac{3}{2}$	1,9892		V <sup>51</sup>	$\frac{7}{2}$	-42,10
Cr <sup>+</sup>	$\frac{5}{2}$	1,9978	+30,16	Cr <sup>53</sup>	$\frac{3}{2}$	+10,67
Mn <sup>-</sup>	1	2,0104		Mn <sup>55</sup>	$\frac{5}{2}$	-71,28
Mn <sup>++</sup>	$\frac{5}{2}$	2,0066	+19,88	Mn <sup>55</sup>	$\frac{5}{2}$	-53,47
Mn <sup>0</sup> <sub>4</sub>	2	2,0063		Mn <sup>55</sup>	$\frac{5}{2}$	-12,8
Fe <sup>0</sup>	1	2,0699		Fe <sup>57</sup>	$\frac{1}{2}$	6,98

Для всех рассмотренных (кроме железа) ионов переходных металлов в Si времена релаксации при  $1,3^\circ\text{K}$  имеют величины порядка секунд и более; ширины линий (при  $T = 10^\circ\text{K}$ ) порядка одного гаусса.

Рассмотрим некоторые из резонансных спектров. Спектр V<sup>++</sup> (растворимость ванадия в кремнии  $\leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) наблюдался только в низкоомных кристаллах  $p$ -типа. Он состоит из восьми узких линий сверхтонкой структуры, каждая из которых расщепляется на три в соответствии с членом  $m_I(2M-1)A^2/2\hbar\nu$  (5,3). Были разрешены все линии двойного резонанса для  $M = \pm \frac{1}{2}$ .

Пусть экспериментально измерена частота какого-либо из переходов двойного резонанса. Тогда, поскольку ядерный момент V<sup>51</sup> известен (+ 5,139 ядерных магнетонов), по формуле (5,4) вычислялись частоты переходов для различных значений полного спина. После этого при сравнении данных было найдено, что с экспериментальным значением частоты совпадает только теоретическая величина  $f$ , полученная для спина  $S = \frac{3}{2}$ . Таким образом, было определено, что полный спин  $S$

равен  $\frac{3}{2}$ . Аналогичным способом были определены остальные величины  $S$ , приведенные в табл. VII, а также знаки констант  $A$ .

Атом хрома в кристаллах с акцепторной примесью является двойным донором с растворимостью  $\sim 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Спектр  $\text{Cr}^+$ , представленный на рис. 18, состоит из пяти (2S) линий тонкой структуры, положение которых характеризуется полным спином  $S = \frac{5}{2}$  и константой  $a$  (см. табл. VII). Знак  $a$  был определен \*) по величине изменением интенсивностей линий при понижении температуры, после чего было выяснено, какому из переходов соответствует та или иная линия. Около каждой

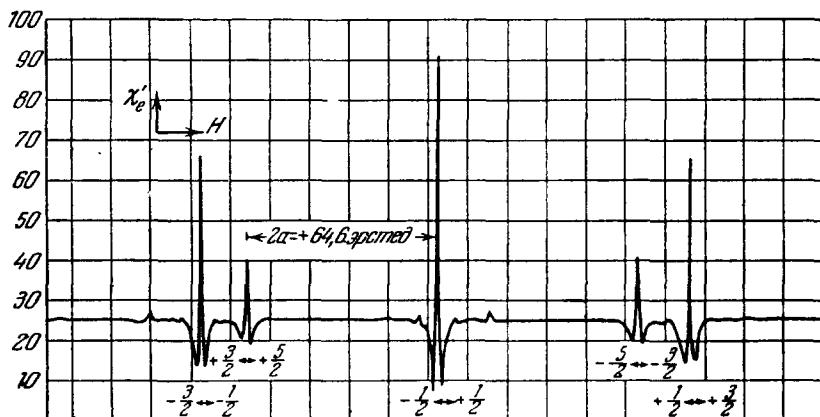


Рис. 18. Спектр  $\text{Cr}^+$  в кремнии при температуре  $20,4^\circ\text{K}$ .

Магнитное поле  $H_0$  направлено по оси [001]. Для пяти линий тонкой структуры указаны соответствующие им переходы, характеризуемые квантовым числом.

линиях тонкой структуры находятся четыре слабые линии сверхтонкой структуры, обусловленные изотопом  $\text{Cr}^{53}$  (природное содержание 9,5%).

При комнатной температуре состояние  $\text{Cr}^+$  является нестабильным. За время порядка недели большинство ионов  $\text{Cr}^+$  объединяется с имеющимися в образце акцепторами, образуя пары. Исследовался резонансный спектр пар хром—золото<sup>68</sup>. В паре Cr—Au атом Au занимает узел решетки, а Cr — одно из соседних меджоузлий, расположенных относительно Au на осях [111]. Эта пара, находящаяся в нейтральном зарядовом состоянии  $(\text{CrAu})^0$ , имеет полный электронный спин  $S$ , равный  $\frac{3}{2}$ . Взаимодействие атомов в паре приводит к расщеплению уровней, которое может быть описано с помощью введения в гамильтониан члена  $DS_z^2$ , где  $z$  — ось пары. Величина константы  $D$ , которая равна  $6,7 \text{ см}^{-1}$ , много больше величины взаимодействия спина с магнитным полем ( $0,5 \text{ см}^{-1}$ ), благодаря чему экспериментально наблюдается только переход  $M = +\frac{1}{2} \rightarrow M = -\frac{1}{2}$ . Сверхтонкое взаимодействие, обусловленное  $\text{Au}^{197}$  ( $I = \frac{3}{2}$ ), исследовалось с помощью метода двойного электронно-ядерного резонанса, на основании чего был определен магнитный момент золота.

Группы из четырех атомов марганца  $\text{Mn}_4^0$ , представляющие собой четыре нейтральных атома Mn, лежащих по углам тетраэдра<sup>69</sup>, образуются при диффузии марганца в кристаллы низкоомного кремния  $n$ -типа или в кристаллы высокоомного кремния, которые затем медленно охлаждаются. В этих кристаллах при определенной ориентации магнитного поля (в отсутствие расщепления, обусловленного кубическим полем

\*) Подробнее см.: В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, М., ИЛ, 1962.

криスタлла) наблюдается 21 линия сверхтонкой структуры. Это соответствует тому, что  $m_I = \sum_{k=1}^4 m_k$ , где  $m_k$  — магнитное квантовое число  $k$ -го ядра атома марганца ( $I = 5/2$ ) в группе из четырех атомов. Расщепление линий сверхтонкой структуры, обусловленное взаимодействием с полем кристалла, на четыре линии, показывает, что  $S = 2$ .

При медленном охлаждении образца  $p$ -типа образуются пары марганец — акцептор. Исследовался спектр ЭПР, обусловленный парами, образуемыми атомами марганца с такими акцепторами, как бор, алюминий, золото  $^{69}, ^{70}$ . Спектр пары  $\text{MnAu}^{70}$  обладает аксиальной симметрией с осью, направленной вдоль [111] ( $g_{||} = 2,0$ ,  $g_{\perp} = 4,0$ ). Это говорит о том,

Ионы	Ионы замещения			Ионы внедрения			
	$\text{Cr}^0, \text{Mn}^+$	$\text{Mn}^{+2}$	$\text{V}^{+4}$	$\text{Cr}^1, \text{Mn}^{+1}$	$\text{Fe}^+$	$\text{Fe}^0, \text{Mn}^-$	$\text{Ni}^{+2}$
Конфигурация $d$ -оболочки	$\equiv$	$\equiv$	$\equiv$	$\equiv$	$\equiv$	$\equiv$	$\equiv$
	$\equiv:$	$\equiv:$	$\equiv:$	$\equiv:$	$\equiv:$	$\equiv:$	$\equiv:$
	$3d^2$	$3d^5$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^7$	$3d^9$	$3d^9$
Орбитальное вырождение	1	1	1	1	3	1	2
Электронный спин	1	$5/2$	$3/2$	$5/2$	$1/2$	1	$1/2$

Рис. 19. Электронная структура ионов переходных металлов (с не-заполненной  $3d$ -оболочкой) в решетке кремния.  
Вследствие спин-орбитального взаимодействия спин  $\text{Fe}^0$  равен  $1/2$ .

что, как и в случае пары  $\text{CrAu}$ , пара  $\text{MnAu}$  ориентирована по оси [111] кристалла, при этом атом Au является замещающим, а атом Mn — междоузельным.

Примеси железа в кремнии (максимальная растворимость равна  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) соответствует донорный уровень, расположенный на  $0,4$  эв выше валентной зоны  $^{71}$ . Когда уровень Ферми расположен выше этого уровня, атомы железа нейтральны. Спектр ЭПР таких атомов  $^{16}, ^{72}$  состоит из одной линии, структура которой разрешается при высоком уровне микроволновой мощности. Возможно, что эта структура вызвана сверхтонким взаимодействием с ядрами  $\text{Si}^{29}$ . Наблюдение двойного резонанса при  $T = 1,3^\circ\text{K}$  позволило определить полный спин ( $S = 1$ ), а также магнитный момент  $\text{Fe}^{57}$  (см.  $^{73}$ ). Если подвергнуть кристалл одноосному механическому сжатию, нарушающему тетраэдрическую симметрию узла, то единственная линия  $\text{Fe}^0$  расщепляется на две линии тонкой структуры. Это подтверждает, что  $S = 1$ .

Изучался также спектр ЭПР пар, образуемых атомом железа с акцепторами, такими, как B, Ga, Al, In $^{74}$ .

Как впервые показал Бломберген  $^{75}$ , электрическое поле оказывает влияние на магнитное сверхтонкое взаимодействие парамагнитных ионов, находящихся в решетке кристалла в положениях, для которых не имеет места преобразование инверсии. Людвиг и Вудбери наблюдали  $^{76}$  расщепление в электрическом поле линий ЭПР ионов элементов группы железа, находящихся в междоузлиях в решетке кремния, которые не обладают

дают преобразованием инверсии. (Так, например, единственная линия  $\text{Fe}^0$  в электрическом поле  $E$  ( $E \perp H_0$ ,  $E = 12 \text{ кв/см}$ ) расщепляется на две компоненты равной интенсивности; величина расщепления пропорциональна  $E$  и при изменении ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей изменяется по синусоидальному закону.) Теоретическая оценка спинового гамильтониана и положения энергетических уровней таких ионов в случае электрического поля была проведена Хэмом<sup>77</sup>.

В результате исследования ЭПР ионов переходных металлов группы железа в Si была установлена закономерность<sup>67</sup>, характеризующая электронные конфигурации этих ионов в решетке кристалла.

1. Для ионов, замещающих атомы кремния в решетке, энергия трижды вырожденных состояний  $t_2$  больше энергии дважды вырожденных состояний  $e$  (рис. 19). Для междуузельных ионов справедливо обратное.

2. У замещающих ионов электроны с  $3d$ -оболочки переходят на валентную оболочку в таком количестве, которое требуется для образования тетраэдрических связей с четырьмя соседними атомами кремния. У междуузельных ионов все электроны с валентной оболочки переходят на  $3d$ -оболочку.

С помощью метода ЭПР исследовалось взаимодействие вакансий с химическими примесями<sup>78</sup> (см. также гл. VI). Было обнаружено, что вакансию захватываются примесями внедрения, которые в результате этого становятся примесями замещения.

### § 3. ЭПР палладия и платины в кремнии

В работе<sup>79</sup> впервые сообщается о наблюдении ЭПР ионов Pd и Pt в кремнии. Этому вопросу посвящено также и более подробное исследование<sup>80</sup>.

Переходные металлы Pd (незаполненная  $4d$ -оболочка) и Pt (незаполненная  $5d$ -оболочка) в кремнии являются акцепторными примесями.

В образцах, содержащих примесь мелких доноров, палладий существует в виде однозарядных отрицательных ионов  $\text{Pd}^-$ , а платина — в виде однозарядных и двухзарядных отрицательных ионов, в соответствии с чем наблюдается две разновидности центров платины, Pt(I) и Pt(II), которые имеют свои спектры ЭПР. В кристаллах с примесью платины центры Pt(I) встречаются в большем количестве, чем центры Pt(II). Положение акцепторных уровней центров палладия и платины точно не определено. В образцах, содержащих Pd или Pt, но не содержащих донорной примеси, никакие спектры ЭПР не наблюдались. Спектр  $\text{Pd}^-$  в Si аналогичен спектру  $\text{Ni}^-$  в Ge. Очевидно, что ион  $\text{Pd}^-$  также расположен в узле решетки (см. рис. 17) и несколько смешен вдоль оси [100]. Имеется шесть геометрически неэквивалентных узлов, в соответствии с чем при произвольной ориентации магнитного поля наблюдается шесть независимых спектров. Исследовалось сверхтонкое взаимодействие с  $\text{Pd}^{105}$  ( $I = \frac{5}{2}$ ) и с двумя ближайшими ядрами  $\text{Si}^{29}$ . Сверхтонкое расщепление линий спектра, обусловленное ядерным квадрупольным взаимодействием, изучалось в образцах с примесью палладия, обогащенного изотопом  $\text{Pd}^{105}$  (применялся метод ЭПР и двойного резонанса).

Исследовалась температурная зависимость спектра  $\text{Pd}^-$ , который обычно наблюдался при  $20,4^\circ\text{K}$ . При температуре выше  $20^\circ\text{K}$  линии уширяются и затем полностью исчезают. При этом в отличие от случая  $\text{Ni}^-$  в Ge усреднение  $g$ -тензора вследствие переориентации узлов, приводящее к слиянию линий, не имеет места. По мнению Людвигса и Вудбери, это вызвано тем, что спин-решеточная релаксация уширяет резонансные

переходы различно расположенных ионов  $Pd^-$  раньше, чем частота переориентации узлов становится сравнимой с разностью частот отдельных линий спектра. Спектр центра  $Pt(I)$  аналогичен спектру  $Pd^-$ , т. е. может быть объяснен смещением иона платины из узла решетки в одном из шести направлений [100]. Исследовалось сверхтонкое взаимодействие, обусловленное изотопом  $Pt^{195}$  ( $I = \frac{1}{2}$  природное содержание 34%). Спектр  $Pt(I)$  наблюдался только при низких температурах. При температуре выше  $12^\circ K$  линии спектра  $Pt(I)$  уширяются и исчезают.

При действии на образцы осевого механического напряжения спектры  $Pd^-$  и  $Pt(I)$  изменяются одинаковым образом.

Спектр  $Pt(II)$  наблюдался при температуре  $20^\circ K$  и выше. Спектр  $Pt(II)$  показывает, что имеется четыре геометрически неэквивалентных узла, в которых может располагаться центр  $Pt(II)$ , смещенных вдоль осей [111]. Интенсивность спектра центра  $Pt(II)$  меняется от образца к образцу и до некоторой степени связана с содержанием кислорода в кристалле. Таким образом, возможно, что центр  $Pt(II)$  представляет собой атом платины, связанный с атомом кислорода. Спектр  $Pt(II)$  не чувствителен к осевому сжатию кристалла. Электронная конфигурация центров  $Pd^-$ ,  $Pt(I)$  и  $Pt(II)$  аналогична конфигурации  $Ni^-$  в германии, т. е. заполняются тетраэдрические связи с четырьмя ближайшими соседями, но имеется «связанная дырка» в соответствующих незаполненных оболочках.

## VI. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ОБЛУЧЕННОМ КРЕМНИИ

В последнее десятилетие интенсивно изучались различные дефекты в Si и Ge, создаваемые при облучении этих материалов нейтронами и электронами. Однако в большинстве случаев не удавалось связать конкретные изменения электрических, оптических и механических свойств материалов с тем или иным дефектом, который образовывался при облучении. Применение для исследования облученных кристаллов метода парамагнитного резонанса пролило новый свет на природу образующихся в них дефектов. Большие успехи достигнуты в изучении радиационных дефектов, создаваемых в кремнии при облучении его электронами с большими энергиями ( $0,5 - 1,5 M\text{eV}$ ) и быстрыми нейтронами.

Впервые ЭПР на радиационных дефектах в кремнии наблюдался в 1955 г. в образце, легированном бором и облученном нейtronами при комнатной температуре<sup>82</sup>. В дальнейшем с помощью ЭПР (в ряде случаев применялся и метод двойного электронно-ядерного резонанса) была подробно изучена структура основных парамагнитных центров, связанных с дефектами в кремнии, облученном электронами с энергией  $0,5, 1$  и  $1,5 M\text{eV}$ , а также начато исследование центров, создаваемых при облучении кремния быстрыми нейтронами. Помимо структуры центров изучались и другие их свойства, которые позволяют лучше понять процесс создания центров при облучении материалов.

### § 1. ЭПР радиационных дефектов, образующихся при облучении кремния электронами

Исследование спектров ЭПР радиационных дефектов в кремнии проводилось при облучении образцов электронами с энергией  $0,5, 1 M\text{eV}$ <sup>83</sup> и  $1,5 M\text{eV}$ <sup>84</sup>. В последнем случае энергия электронов достаточна для того, чтобы возникали простые виды дефектов: междуузельные атомы, вакансии, две рядом расположенные вакансии — дивакансии и т. д.

В зависимости от дозы облучения, положения уровня Ферми, температуры, при которой производится облучение, сорта примеси и способа получения кристалла эти простые дефекты могут образовывать различные парамагнитные центры, каждый из которых дает свой спектр ЭПР \*). Вообще, в облученном электронами кремнии наблюдалось до 20 отдельных спектров ЭПР, очевидно, соответствующих разным дефектам (часть из них представляет собой различные зарядовые состояния одного и того же дефекта). Здесь будут рассмотрены основные пять центров ( $\text{Si} - A$ ,  $\text{Si} - B$ ,  $\text{Si} - C$ ,  $\text{Si} - E$ ,  $\text{Si} - J$ -центры), образующихся при облучении кремния электронами с энергией 1,5 Мэв, которые были изучены Уоткинсом и Корбеттом <sup>85</sup>. Методику экспериментального исследования структуры и свойств этих центров, а также теоретическую оценку их волновых

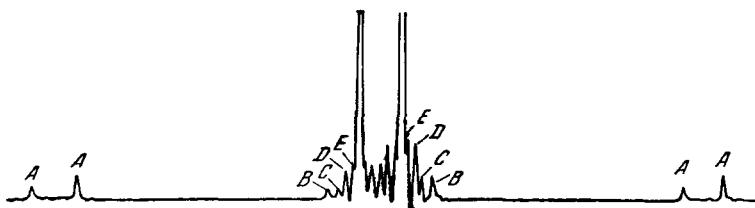


Рис. 20. Спектр (производная дисперсия)  $\text{Si} - A$ -центра при температуре 40° К. Магнитное поле  $H_0$  направлено по оси [100] кристалла.

Буквами A, B, C, D, E обозначены линии сверхтонкой структуры, которые обусловлены сверхтонким взаимодействием с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , расположенным в пяти группах неэквивалентных узлов решетки.

функций, сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -фактора, проведенную на основе метода молекулярных орбит, мы рассмотрим на примере  $\text{Si} - A$ -центра.

1.  $\text{Si} - A$ -центр. а) *Экспериментальный метод и результаты.*  $\text{Si} - A$ -центр \*\*) является основным центром, который образуется при облучении электронами с большими энергиями кристаллов кремния, полученных вытягиванием из расплава \*\*\*). С помощью метода парамагнитного резонанса его впервые исследовали Бемски, Феер и Герэ <sup>86</sup>, а затем он был подробно изучен Бемски <sup>83</sup>, Уоткинсом и Корбеттом <sup>84, 87, 88</sup>. Остановимся кратко на результатах этих экспериментов, которые позволили построить модель  $A$ -центра.

Характерный спектр ЭПР, соответствующий  $A$ -центру (рис. 20), наблюдался при облучении при комнатной температуре низкоомных кристаллов кремния  $n$ -типа (с концентрацией легирующей примеси  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), полученных вытягиванием, потоком электронов с энергиями 0,5, 1, 1,5 Мэв (доза составляла  $10^{15} - 10^{16} \text{ эл/см}^2$ ). При эквивалентном облучении кристаллов кремния  $p$ -типа или высокоомного кремния  $n$ -типа соответствующий резонансный спектр не наблюдался. Спектр ЭПР  $A$ -центра не зависит от сорта легирующей примеси и одинаков для кристаллов, легированных As и легированных P. Резонансные линии

\*) В дальнейшем мы не будем подчеркивать разницу между понятиями «парамагнитный центр» и «дефект», помня, что речь идет о дефекте, который по той или иной причине становится парамагнитным.

\*\*) В дальнейшем его будем называть просто  $A$ -центр, а другие центры:  $B$ -центр,  $C$ -центр и т. д., помня, что речь идет об облученном кремнии.

\*\*\*) Как известно, первые кристаллы содержат в одном кубическом сантиметре до  $10^{18}$  атомов кислорода. В кристаллах кремния, полученных зонной плавкой, концентрация кислорода значительно меньше ( $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ).

почти полностью исчезают после прокаливания образцов в течение нескольких минут при температуре 750° К.

В работе <sup>84</sup> с помощью ЭПР изучался процесс образования *A*-центров в кремнии *n*-типа (с концентрацией фосфора  $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) при облучении при комнатной температуре электронами с энергией 1,5 Мэв. Исследовалась зависимость концентрации этих центров, определенной по интенсивности соответствующего спектра, от величины дозы облучения. Эти эксперименты показали, что образующиеся радиационные дефекты захватывают донорные электроны Р, в результате чего они становятся paramagnитными; резонанс *A*-центров наблюдается только после того, как они захватили электроны.

Таким образом, *A*-центр представляет собой электронную ловушку. Сравнение экспериментальных результатов по ЭПР с результатами электрических измерений <sup>89, 90</sup> показало, что *A*-центру соответствует акцепторный уровень, лежащий на 0,17—0,16 эв ниже зоны проводимости. В кристаллах, полученных методом зонной плавки, концентрация *A*-центров составляла лишь несколько процентов от соответствующей величины в кристаллах, выращенных в кварцевых тиглях, т. е. для образования *A*-центров требуется высокая концентрация кислорода.

Исследование скорости образования *A*-центров в различных образцах <sup>84, 88</sup> показало, что *A*-центр образуется в результате захвата первичного дефекта электрически нейтральной примесью кислорода, которая присутствует в Si, выращенном в кварцевых тиглях в достаточном количестве \*).

Проводились специальные эксперименты <sup>84</sup>, которые показали, что *A*-центр не является первичным дефектом (т. е. таким, который образуется сразу после разрушения связей). Образцы облучались при температуре 20° К, а наблюдение резонанса проводилось после отжига (в течение приблизительно 30 мин для каждой из температур) при последующем нагревании. Непосредственно после облучения *A*-центры не были обнаружены. Но даже после отжига при комнатной температуре концентрация *A*-центров составляет не более 2,5% от концентрации, полученной при эквивалентном облучении при комнатной температуре. Аналогичное явление имело место при облучении при температуре 77 и 90° К <sup>83</sup>. Таким образом, *A*-центры не являются первичными, и для их образования необходимо перемещение первичных дефектов. Дефекты подвижны при температуре ниже комнатной, и *A*-центры образуются в результате захвата движущимися дефектами (вакансиями) атомов кислорода.

Ценные сведения о природе *A*-центров дал анализ соответствующего спектра ЭПР (см. рис. 20). Спектр описывается спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S + \sum_j I_j A_j S_i \quad (6,1)$$

Спектр характеризуется анизотропным *g*-фактором и в зависимости от ориентации магнитного поля относительно кристаллографических осей образца разрешается на различное число линий. (Например, при  $H_0 \parallel [100]$  спектр (рис. 20) состоит из двух основных линий.) Исследование анизотропии *g*-фактора показало <sup>88</sup>, что существует шесть неэквивалентных расположений (ориентаций) рассматриваемого дефекта в решетке Si, каждое из которых соответствует смещению атомов кремния, входящих

\* ) Попытки наблюдать сверхтонкое взаимодействие с  $O^{17}$  в образцах, обогащенных этим магнитным изотопом кислорода, и тем самым доказать с помощью ЭПР его присутствие в *A*-центре, не увенчались успехом, поскольку атом кислорода находится в узле волновой функции неспаренного электрона, и для него может иметь место лишь незначительное сверхтонкое взаимодействие.

в  $A$ -центр, в одном из шести направлений [100]. Главные оси  $g$ -тензора показаны на рис. 21, а его главные величины даны в табл. VIII. Второй член гамильтониана (6,1) описывает сверхтонкое взаимодействие с ядрами  $\text{Si}^{29}$ , которое было разрешено для пяти неэквивалентных групп узлов решетки. Соответствующие линии сверхтонкой структуры на рис. 20 обозначены буквами  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ . Все эти взаимодействия обладают аксиальной симметрией с осями, лежащими вблизи [111] либо вблизи [111] (рис. 21), и могут быть описаны с помощью величин  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ . Для линии  $A$  величины  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$  и число эквивалентных узлов даны в табл. VIII. Для линии  $B$ :  $A_{\parallel} = 16 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 12 \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ; для линии  $C$ :  $A_{\parallel} = 10,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $A_{\perp} = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Соответствующие величины для линий  $E$  и  $D$  еще меньше. Таким образом, наибольшее сверхтонкое взаимодействие имеет место для группы узлов  $A$ , т. е. неспаренный электрон локализован главным образом вблизи двух атомов кремния, очевидно, ближайших к дефекту.

Таблица VIII

$g (\pm 0,0003)$	Главные величины тензора сверхтонкого взаимодействия с $\text{Si}^{29}$ , $10^{-4} \text{ см}^{-1}$	Число эквивалентных атомов $\text{Si}^{29}$ и главные оси соответствия сверхтонкого взаимодействия
$g_1 = 2,0092$	$A_{\parallel} = 153,0 \pm 0,05$	(I) [111]
$g_2 = 2,0026$	$A_{\perp} = 128,8 \pm 0,5$	(I) [111]
$g_3 = 2,0033$		

б) *Модель  $A$ -центра.* Все эти рассмотренные выше экспериментальные результаты позволили построить модель  $A$ -центра; она представлена на рис. 21. Возникновение  $A$ -центра может быть объяснено следующим образом. В результате облучения образуются четыре разорванные связи вокруг вакансии, по одной на каждый из окружающих атомов кремния. Атом кислорода, захваченный ваканссией, соединяет две из разорванных связей, образуя «молекулу»  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Остальные два атома кремния с разорванными связями слегка притягиваются друг к другу, в результате чего образуется «молекула»  $\text{Si} - \text{Si}$ . В нейтральном состоянии такой дефект не парамагнитен, поскольку спины всех электронов спарены. Парамагнетизм возникает благодаря добавочному электрону, который переходит с донора и захватывается в молекулярную связь  $\text{Si} - \text{Si}$ . Волновая функция этого электрона может быть построена в виде линейной комбинации

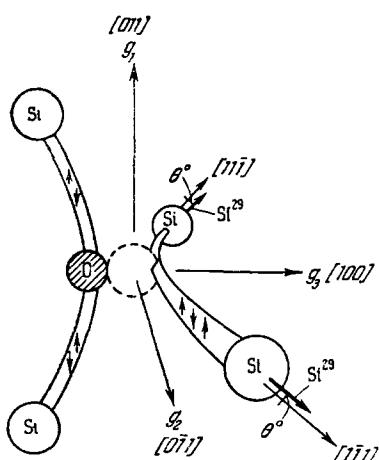


Рис. 21. Модель  $A$ -центра. Главные оси  $g$ -тензора обозначены  $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ .

Жирными стрелками обозначены оси сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $\text{Si}^{29}$ . Пунктирной линией обозначена вакансия.

атомных волновых функций. Поскольку неспаренный электрон в основном локализован вблизи двух соседних атомов кремния (атомы ' $A$ ' и ' $A'$  на рис. 22), с хорошим приближением его волновую функцию можно построить из волновых функций этих двух атомов ( $\Psi_A$ ,  $\Psi_{A'}$ ). В «молекуле»  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$  волновые функции  $\Psi_A$  и  $\Psi_{A'}$  перекрываются, благодаря чему соответствующие уровни энергии расщепляются на два (величина расщепления между ними определяется энергией связи). Если перекрывание не очень велико, то дополнительный электрон с нескомпенсированным спином описывается несимметричной линейной

комбинацией  $\Psi_{AA'}^* = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A - \Psi_{A'})$ . Этой «разрыхляющей» орбите соответствует верхний уровень энергии, лежащий на 0,17 эв ниже зоны проводимости. (Состояние, описываемое антисимметричной волновой функцией  $\Psi_{AA'}^*$ , является стабильным. Действительно, согласно модели Джеймса и Ларк-Горовица<sup>92</sup> вакансия представляет собой электронную ловушку. Кроме того, когда в связь  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$  захватывается добавочный электрон, существенно уменьшаются напряжения в области вакансии, возникающие в результате притягивания атомов  $\text{Si}_A$  и  $\text{Si}_{A'}$  при образовании связи.) Нижнему уровню, который может лежать в валентной зоне, соответствует симметричная волновая функция

$$\Psi_{AA'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_A + \Psi_{A'})$$

(«связывающая» орбита). На этом уровне находятся оба электрона с компенсированными спинами, оставшиеся от разорванной ковалентной связи. Рассмотренная модель  $A$ -центра (рис. 21 и 22) удовлетворяет его свойствам, которые были определены на основании резонансного спектра: 1) электрон главным образом локализован вблизи двух атомов кремния; 2) симметрия тензора сверхтонкого взаимодействия, оси которого направлены к центру вакансии, отражает симметрию атомных орбит при разорванной связи, образующих молекулярную орбиту; 3) оси симметрии этой молекулярной орбиты находятся в соответствии с главными осями  $g$ -тензора.

Рис. 22. Расположение «молекулы»  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$ , входящей в  $A$ -центр, в решетке кремния.

Схема энергетических уровней для такой «молекулы». Пунктирными стрелками указаны электронные переходы, которые учитывались при расчете  $g$ -фактора. Цифрами 1, 2, 3 обозначены три главные оси «молекулы»  $\text{Si} - \text{Si}'$ .

Теоретическая оценка сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -фактора, основанная на методе молекулярных орбит<sup>88</sup>, справедлива как для  $A$ -центра, так и для остальных четырех рассматриваемых центров.

б) Теоретическая оценка сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -фактора. Волновая функция неспаренного электрона строилась в виде линейной комбинации волновых функций атомов, находящихся в узлах решетки вблизи вакансии:

$$\Psi = \sum_j \eta_j \Psi_j, \quad (6,2)$$

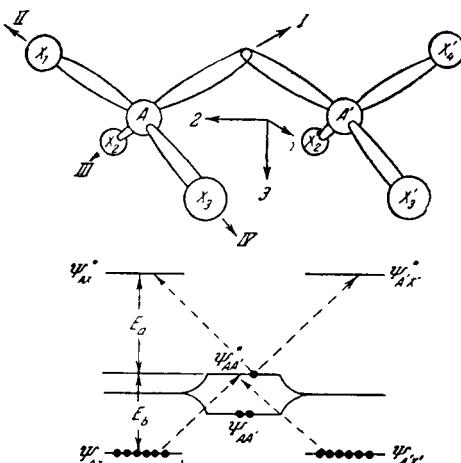
где  $\Psi_j$  — волновая функция атома в  $j$ -м узле, представляющая собой гибридную орбиту  $3s3p$ :

$$\Psi_j = \alpha_j (\psi_{3s})_j + \beta_j (\psi_{3p})_j. \quad (6,3)$$

Если пренебречь перекрытием, то эти функции нормированы при условиях:

$$\alpha_j^2 + \beta_j^2 = 1, \quad (6,4)$$

$$\sum_j \eta_j^2 = 1. \quad (6,5)$$



При аксиальной симметрии главные величины тензора сверхтонкого взаимодействия с  $\text{Si}^{29}$  есть

$$A_{\parallel} = a + 2b, \quad A_{\perp} = a - b. \quad (6,6)$$

(Выражения для  $a$  и  $b$  приведены в <sup>88</sup>.) Если пренебречь перекрытием, то сверхтонкое взаимодействие с ядром  $\text{Si}^{29}$ , расположенным в  $j$ -м узле, определяется главным образом атомной волновой функцией  $\Psi_j$  в этом узле. Тогда

$$\begin{aligned} a_j &\cong \frac{16\pi}{3} \gamma \beta \beta_N \alpha_j^2 \eta_j^2 |\Psi_{3s}(0)|^2, \\ b_j &\cong \frac{4}{5} \gamma \beta \beta_N \beta_j^2 \eta_j \langle r^{-3} \rangle_{3p}. \end{aligned} \quad (6,7)$$

Поскольку  $\gamma$  для  $\text{Si}^{29}$  отрицательно, а в выражениях (6,7) учитывается только прямое взаимодействие \*),  $a_j$  и  $b_j$  также отрицательны.

Тогда по экспериментально определенным величинам  $|A_{\parallel}|_j$  и  $|A_{\perp}|_j$  для различных узлов  $A, B, C, D$  с помощью выражения (6,6) сразу были определены  $a_j$  и  $b_j$ . Величины  $\alpha_j^2$ ,  $\beta_j^2$  и  $\eta_j^2$  можно определить из выражений (6,7) и (6,4)–(6,5), если знать величину отношения  $|\Psi_{3s}(0)|^2 / \langle r^{-3} \rangle_{3p}$ . Величина этого отношения, равная 1,4, была получена из оценки Хаттри и др. <sup>93</sup> для  $\text{Si}^{3+}$ ; при этом предполагалось, что при изменении зарядового состояния атома кремния  $|\Psi_{3s}(0)|^2$  и  $\langle r^{-3} \rangle_{3p}$  меняются одинаковым образом; величина 1,4 была использована и в данном случае.

Таким образом,  $\alpha_j^2$ ,  $\beta_j^2$  и  $\eta_j^2$  были определены при условиях, что волновая функция описывается выражениями (6,2) и (6,3), отношение  $|\Psi_{3s}(0)|^2 / \langle r^{-3} \rangle = 1,4$  и что имеет место только прямое взаимодействие. Для узлов  $A$ :  $\alpha^2 = 0,37$ ;  $\beta^2 = 0,63$ ;  $\eta^2 = 0,36$ . Затем из выражения (6,7) было определено  $|\Psi_{3s}(0)|^2 = 24 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$  и  $\langle r^{-3} \rangle_{3p} = 17 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$ . Эти величины находятся в соответствии с величинами, оцененными теоретически в работе <sup>94</sup> для нейтрального атома кремния.

Для узлов  $B, C$  и  $D$   $\alpha^2 = 0,25$ ,  $\beta^2 = 0,75$ , что соответствует тетраэдрическим  $sp^3$ -орбитам. Этот физически разумный результат служит подтверждением того, что величины и относительные знаки (одинаковые)  $a_j$  и  $b_j$  правильны.

Волновые функции для атомов  $A, A'$  имеют большую примесь  $S$ -состояния (см. табл. VIII), чем тетраэдрические  $sp^3$ -орбиты — они скорее похожи на  $sp^2$ -орбиты. Такой характер волновой функции соответствует тому, что атомы  $A, A'$  несколько смещены из своего нормального положения в сторону вакансии благодаря молекулярной связи  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$ .

Величина коэффициента  $\eta^2$  ( $\eta^2 = 0,72$ ) говорит о том, что приблизительно 70% волновой функции приходится на долю двухатомной молекулы  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$  ( $\eta_A^2 = \eta_{A'}^2 = 0,36$ ). Остальная часть волновой функции соответствует другим 12–16 атомам ( $B, C, D, E$ ) в окрестности вакансии. Установить, в каких именно узлах решетки расположены эти атомы, пока не удалось. В соответствии с этим нельзя построить и остальные 30% волновой функции неспаренного электрона.

Уоткинс и Корбетт считают, что для построения детальной волновой функции как  $A$ -центра, так и остальных рассматриваемых центров не имеет

\* ) В общем случае помимо прямого взаимодействия ядра с неспаренным электроном учитывается непрямое взаимодействие через посредство других электронов, окружающих ядро. (Иначе, поле, действующее на ядро, обусловлено магнитным моментом спина неспаренного электрона и той намагниченностью, которую он создает в окружающих его электронных оболочках.) Оценка сверхтонкого взаимодействия проводилась только при учете прямого взаимодействия, однако при малых взаимодействиях такой подход может дать неверные результаты.

смысла использовать линейную комбинацию тех волновых функций, которые учитывались в случае мелких доноров, а следует продолжать усилия в направлении применения метода молекулярных орбит, дополненного рассмотрением возмущений в области вакансии.

Тем не менее уже имеющаяся волновая функция, учитывающая вклады двух атомов  $A$  и  $A'$ , позволяет довольно хорошо объяснить наблюдаемые величины  $g$ -фактора.

В первом порядке спин-орбитального взаимодействия  $\lambda LS$  отклонение  $g$ -фактора от соответствующей величины для свободного электрона (2,0023) равно

$$\Delta g_{ij} = -2\lambda \Lambda_{ij},$$

где

$$\Lambda_{ij} = \sum_n \frac{\langle 0 | L_i | n \rangle \langle n | L_j | 0 \rangle}{E_n - E_0}. \quad (6,8)$$

Суммирование следует производить по всем  $n$  возбужденным состояниям. Но поскольку неспаренный электрон в значительной степени локализован вблизи двух  $\text{Si}_A$  узлов, в первом приближении можно учитывать возбуждение состояния только для двухатомной молекулы  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$ . При оценке  $g$ -фактора рассматривалась система из восьми атомов: двух атомов  $A$  и  $A'$  и шести атомов кремния  $X$  (рис. 22). Между атомами  $A$  и  $A'$  существует слабая связь, тогда как с остальными атомами они связаны сильной ковалентной связью.

В основном состоянии соответствующие двенадцать электронов находятся на заполненных связывающих орбитах, которым соответствуют волновые функции  $\Psi_{AX}$  и  $\Psi_{A'X'}$ , два электрона — в состоянии  $\Psi_{AA'}$  и один неспаренный электрон — в состоянии, описываемом антисимметричной волновой функцией  $\Psi_{AA'}^*$ . Переходы в возбужденное состояние в такой системе можно описать с помощью матричных элементов двух типов. Один из них соответствует переходу с уровня, описываемого  $\Psi_{AA'}^*$ , на уровень, характеризуемые  $\Psi_{AX}^*$  и  $\Psi_{A'X'}^*$ , и обуславливает отрицательную величину  $\Delta g$  ( $\lambda$  — положительна); другой — переходу с уровней, соответствующих  $\Psi_{AX}^*$  и  $\Psi_{A'X'}^*$ , на уровень  $\Psi_{AA'}^*$ , что обуславливает положительную величину  $\Delta g$  ( $\lambda$  — отрицательна). Полное изменение создается двумя этими эффектами.

Молекулярные волновые функции  $\Psi_{AX}^*$ ,  $\Psi_{A'X'}^*$ , ... и т. д. были построены в виде линейных комбинаций атомных волновых функций  $\sigma^I$ ,  $\sigma^{II}$ , ...,  $\sigma^{IV}$  \*) и нормированы с учетом перекрытия, характеризуемого выражением

$$S^* = \langle \sigma^{II}(A) | \sigma^{-II}(X_1) \rangle. \quad (6,9)$$

При оценке  $g$ -фактора не учитывалось слабое перекрытие для связи  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$ , а матричные элементы орбитального момента  $L_i$  были преобразованы в предположении, что  $\sigma^{II}(A)$  — единственная функция атома  $A$ , которая существенным образом перекрывает с  $\sigma^{-II}(A)$ . В результате из (6,8) было получено, что изменение  $g$ -фактора для трех главных осей (1, 2, 3) «молекулы» (рис. 22) есть:

$$\Delta g_{1,2,3} = \Delta g_{ij} \cong |\lambda| \left\{ \frac{1+S^*}{E_b} - \frac{(1-S^*)}{E_a} \right\} \langle \sigma^I(A) | L_i^2 | \sigma^I(A) \rangle, \quad (6,10)$$

где  $E_a$  — разность энергий между уровнями, характеризуемыми  $\Psi_{AA'}^*$  и  $\Psi_{AX}^*$ , а  $E_b$  — между уровнями, описываемыми  $\Psi_{AA'}^*$  и  $\Psi_{AX}$ . Из простых

\*)  $\sigma^I$ ,  $\sigma^{II}$ ,  $\sigma^{III}$ ,  $\sigma^{IV}$  — волновые функции атома  $A$  для направлений сил связи, указанных на рис. 22. Волновые функции для противоположных направлений —  $\sigma^{-I}$ , ...,  $\sigma^{-IV}$ .

расчетов было получено, что матричные элементы, входящие в (6,8), для этих трех осей есть:

$$\left. \begin{aligned} \langle \sigma^I(A) | L_1^2 | \sigma^I(A) \rangle &= \beta_A^2, \\ \langle \sigma^I(A) | L_2^2 | \sigma^I(A) \rangle &= \frac{1}{3} \beta_A^2, \\ \langle \sigma^I(A) | L_3^2 | \sigma^I(A) \rangle &= \frac{2}{3} \beta_A^2, \end{aligned} \right\} \quad (6,11)$$

где  $\sigma^I(A)$  определяется выражением (6,3). Используя экспериментальные величины  $\Delta g_1 = \pm 0,0070$  и  $\beta_A^2 = 0,63$ , взяв  $|\lambda| = 0,02 \text{ эв}$ ,  $S^* = 0,7$  из работ <sup>94, 95</sup> и предполагая, что  $E_a \approx E_b$  при решении уравнения (6,10), Уоткинс и Корбетт нашли, что  $E_a \approx E_b = 2,6 \text{ эв}$ . Иначе, разность энергий разрыхляющих и связывающих состояний приблизительно равна 5 эв, что физически вполне реально. Из уравнений (6,11) следует, что  $\Delta g_1 : \Delta g_3 : \Delta g_2 = 3 : 2 : 1$ . Этот результат существенным образом отличается от экспериментальных данных, поскольку было измерено, что  $\Delta g_1 = 0,0070$ ,  $\Delta g_3 = +0,0010$ ,  $\Delta g_2 = +0,0003$ . Но знаки  $\Delta g$  теоретически определены правильно. Кроме того, выполняется соотношение  $\Delta g_1 > \Delta g_3 > \Delta g_2$ , как и следует из эксперимента. Положительный знак изменения  $g$ -фактора объясняется прежде всего тем, что волновая функция неспаренного электрона сильнее перекрывается со связывающими  $A\bar{X}$ -орбитами, чем с разрыхляющими  $A\bar{X}$ -орбитами.

Таким образом, эта простая схема переходов, рассмотренная при целом ряде упрощающих предположений, позволяет правильно определить знаки и соотношение величин  $\Delta g$ , несмотря на то, что волновая функция неспаренного электрона не определена полностью. Этот факт можно считать довольно замечательным, если вспомнить, что неспаренному электрону  $A$ -центра соответствует уровень, отстоящий на 0,17 эв от зоны проводимости, и что при расчете совершенно не учитывались полупроводниковые свойства вещества.

г) Исследование структуры  $A$ -центра с помощью наблюдения ЭПР при действии на кристалл силы, приложенной вдоль одной из его осей. Важным методом исследования структуры и свойств дефектов является изучение их движения с помощью ЭПР. С этой целью изучалось уширение линий, вызванное движением дефектов при увеличении температуры; при действии на кристалл механического осевого напряжения в соответствующих диапазонах температур исследовалась преимущественная ориентация дефектов, перераспределение электронов между дефектами и т. д.

Здесь мы кратко остановимся на тех экспериментах, которые проводились для подтверждения рассмотренной выше модели  $A$ -центра <sup>88, 85</sup>; они осуществлялись также для исследования структуры и свойств остальных четырех центров в кремнии, облученном электронами.

Осьевое механическое напряжение нарушает нормальную кубическую симметрию кристалла. В результате этого шесть возможных расположений  $A$ -центра более не эквивалентны, т. е. эти центры уже не дают линий одинаковой интенсивности. Это изменение относительных интенсивностей линий спектра при деформации кристалла обусловлено двумя механизмами, которые изучались раздельно, поскольку их влияние оказывается в различных диапазонах температур.

1) В зависимости от того, как расположен  $A$ -центр относительно направления приложенного напряжения, энергия захваченного дефектом электрона может либо увеличиваться, либо уменьшаться. В соответствии с этим происходит перераспределение электронов между ловушками посредством термической ионизации, которое проявляется в изменении относительных интенсивностей линий резонансного спектра. Этот механизм

изучался в диапазоне температур 60—80° К. Перераспределение электронов исследовалось с помощью измерения времени, в течение которого восстанавливается исходная интенсивность линий после того, как снималось приложенное напряжение. Исследование температурной зависимости (в диапазоне 60—70° К) времени восстановления (равного среднему времени, которое электрон проводит на ловушке) позволило определить энергию активации этого процесса. Она характеризует высоту барьера, который должен преодолеть электрон, чтобы покинуть дефект, и равна  $0,20 \pm 0,03$  эв, т. е. близка к энергии разрыхляющей орбиты (0,17 эв). Проводилось также изучение разницы энергий ( $\Delta E$ ) электронных уровней, соответствующих различно расположенным дефектам. Знаки соответствующих измеренных величин  $\Delta E$  показали, что энергия ловушки увеличивается, когда два атома кремния в молекуле  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$  сближаются. Этот факт подтверждает, что захваченный дефектом электрон находится на разрыхляющей орбите между двумя атомами кремния молекулы  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$  \*).

2) При более высоких температурах сами дефекты могут переориентироваться, т. е. происходит переход атома кислорода от одной пары атомов к другой паре атомов, окружающих вакансию. При этом, когда к кристаллу приложено напряжение вдоль какой-либо из его осей, некоторая ориентация дефектов становится доминирующей. Это вызывает дополнительное изменение относительных амплитуд линий спектра, которое, как говорилось, легко отделить от более высокочастотного процесса перераспределения электронов между дефектами. Энергия активации процесса переориентации дефектов (в нейтральном состоянии), измеренная в области температур 120—145° К, в которой начинает сказываться это явление, равна  $0,38 \pm 0,04$  эв. Преимущественная ориентация, которая характеризуется относительным числом одинаковым образом ориентированных дефектов, определяется главным образом двумя ортогональными молекулярными связями  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  и  $\text{Si} - \text{Si}$  (см. рис. 21). Энергия каждой из этих связей уменьшается, когда напряжение приложено вдоль направления связей (интенсивности соответствующих линий увеличиваются). При этом относительная устойчивость различных ориентаций (и тем самым преимущественная ориентация) определяется тем, в какой степени (насколько легко по сравнению друг с другом) каждая из молекулярных связей  $\text{Si} - \text{Si}$  и  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  ориентируется вдоль направления приложенного напряжения. Изменение энергии каждой связи определяется компонентой тензора деформации вдоль направления этой связи. На основании измеренных величин преимущественных ориентаций и разностей энергий электронных уровней ( $\Delta E$ ), а также используемой в эксперименте величины напряжения были вычислены величины изменения энергии каждой из этих связей и связи  $\text{Si}_A - \text{Si}_{A'}$  на единицу изменения деформации. Оказалось, что значения этих величин порядка потенциала деформации для кремния — это физически реальный результат. При этом оказалось, что величина изменения энергии связи на единицу изменения деформации для единственного электрона на разрыхляющей орбите — противоположного знака и составляет половину соответствующего изменения энергии для двух электронов на связывающей орбите. Этот факт также является весьма существенным подтверждением модели A-центра. На основании величин изменения энергии связей теоретически были определены знаки и величины преимущественных ориентаций и  $\Delta E$  для различных направлений действия силы. Они очень

\* ) Сближение двух атомов вызывает уменьшение энергии связывающей орбиты, и увеличение энергии разрыхляющей.

хорошо совпадают с экспериментальными, что также подтверждает правильность избранной модели *A*-центра.

Расположение атома кислорода, как и сам факт его присутствия в *A*-центре, нельзя определить непосредственно с помощью наблюдения ЭПР. В работе <sup>91</sup> было установлено, что в рассмотренных выше материалах наблюдается инфракрасное поглощение на  $12\mu$ , обусловленное колебаниями атома кислорода. С помощью изучения влияния осевого механического напряжения на полосу инфракрасного поглощения и сравнения результатов этого эксперимента с результатами аналогичных экспериментов по паарамагнитному резонансу оказалось возможным не только доказать присутствие атома кислорода в *A*-центре, но и определить его расположение, которое соответствует рассмотренной выше модели.

2. Si — *E*-центр. *E*-центры были обнаружены только в кремнии, полученным методом зонной плавки, и являются основными центрами в таких кристаллах при рассматриваемых дозах облучения. Каждая линия резонансного спектра *E*-центра представляет собой дублет. Это расщепление, очевидно, вызвано сверхтонким взаимодействием с атомами фосфора ( $I = 1/2$ ), который являлся основной примесью в изучаемых кристаллах. Модель *E*-центра представлена на рис. 23. Волновая функция неспаренного электрона имеет большую примесь *p*-состояния, чем гибридная  $sp^3$ -орбита ( $\alpha^2 = 0,19$ ,  $\beta^2 = 0,81$ ). Это говорит о том, что атом кремния (на модели, представленной на рис. 23, он обозначен цифрой 1) оттянут от вакансию тремя атомами кремния, своими ближайшими соседями. Исследование сверхтонкого взаимодействия с атомами Si<sup>29</sup> и атомами P показало, что неспаренный электрон локализован главным образом вблизи одного атома кремния, а его состояние в первом приближении может быть описано одной свободной орбитой, оставшейся от разорванной ковалентной связи. Величина коэффициента  $\eta^2$ , равного 0,59, говорит о том, что с этой орбитой связано  $\sim 60\%$  волновой функции. Резонансный спектр *E*-центра наблюдался только в том случае, когда его акцепторный уровень (0,43 эв) не занят электронами. Таким образом, *E*-центр представляет собой вакансию в нейтральном зарядовом состоянии, вблизи которой расположен замещающий атом фосфора. Модель *E*-центра, представленная на рис. 23, была подтверждена при изучении термически активированного перехода неспаренного электрона от одного атома кремния к другим, эквивалентно расположенным (относительно направления фосфор — вакансия) атомам кремния вблизи ваканси. Этот переход электрона от атома к атому, происходящий при повышении температуры, изучался как с помощью наблюдения ЭПР при действии на кристалл осевого напряжения, так и с помощью исследования уширения линий вследствие этого эффекта. Энергия активации для такого перехода  $\sim 0,06$  эв. Модель *E*-центра была подтверждена также посредством исследования преимущественной ориентации, возникающей при деформации кристалла при комнатной температуре.

Таким образом, исследования показали, что один и тот же дефект — вакансия в зависимости от того, какую примесь, кислород или фосфор, она захватывает, участвует в образовании как *A*-центров, так и *E*-центров.

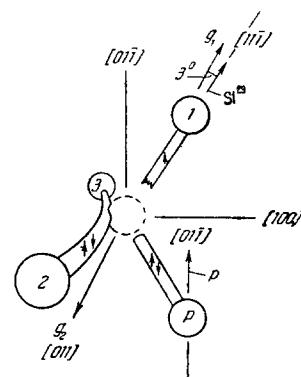


Рис. 23. Модель *E*-центра. Цифрами 1, 2, 3 обозначены атомы кремния. Стрелкой со значком Р показана ось сверхтонкого взаимодействия с атомами фосфора, а стрелкой со значком Si<sup>29</sup> — ось сверхтонкого взаимодействия с атомами Si<sup>29</sup>. Пунктирной линией показана вакансия.

Кроме того, структура *E*-центра, содержащего атом фосфора, является существенным подтверждением того, что вакансии при температурах ниже комнатной подвижны, как это было выяснено из экспериментов по низкотемпературному облучению кремния, выращенного в кварцевом тигле.

3. Si — *B*-центр. Точная модель *B*-центра пока еще не определена. Исследование *g*-тензора и сверхтонкого взаимодействия с Si<sup>29</sup> и Si<sup>31</sup> показало, что неспаренный электрон, обусловливающий спектр ЭПР, локализован главным образом на одном атоме кремния и его состояние можно описать с помощью свободной орбиты, оставшейся от разорванной ковалентной связи. Величина коэффициента  $\eta^2$  ( $\eta^2 = 0,64$ ) показывает, что приблизительно 65% волновой функции связано с этой орбитой. Значения  $\alpha^2$  и  $\beta^2$  говорят о том, что примесь в волновой функции *p*-состояния значительно больше, чем в тетраэдрической *sp*<sup>3</sup>-орбите. Это соответствует тому, что атом кремния оттянут от вакансии своими тремя ближайшими соседями. Таким образом, их взаимное расположение приближается к планарной конфигурации, для которой *AX*-связь есть *sp*<sup>2</sup>-орбиты, а свободная орбита, соответствующая неспаренному электрону — чистая *p*-орбита. Линии спектра *B*-центра не испытывают уширения или сужения, вызванных движением дефектов при увеличении температуры вплоть до комнатной. На основании экспериментальных результатов Уоткинс и Корбетт предполагают, что *B*-центр может содержать как одну, так и более вакансий, с таким расположением атомов вокруг них, которое оставляет одну свободную связь. Пока не установлено, входит ли в *B*-центр атом примеси (например, кислород).

4. Si — *C*- и Si — *J*-центры. Эти центры образуются из дефектов другого вида в облученном кремнии — дивакансии, представляющей собой два соседних пустых узла (на рис. 24 они обозначены буквами *A* и *B*). Исследования образцов после облучения при 20° К показали<sup>97</sup>, что дивакансия — первичный дефект, стабильный при комнатной температуре, который образуется непосредственно при облучении. При энергии электронов 1,5 МэВ скорость образования дивакансий составляет приблизительно 5% от скорости образования вакансий, определенной на основании измерений для *A*-центра. Было обнаружено, что скорость образования дивакансий обладает анизотропией относительно направления потока электронов. Дивакансия (рис. 24) в образцах кремния *p*-типа и высокоомного кремния *n*-типа становится парамагнитной и дает спектр ЭПР. Соответствующие парамагнитные центры названы Si — *J*- и Si — *C*-центрами. Их образование было объяснено следующим образом. Разорванные связи атомов 5, 6 и атомов 2, 3 (рис. 24) соединяются, образуя молекулярные связи, причем соответствующие электроны спарены. В материале *p*-типа один из двух электронов, соответствующих разорванным связям атомов 1 и 4, переходит на акцептор, а оставшийся неспаренный электрон находится на орбите между этими атомами (черная линия на рис. 24) и дает спектр ЭПР (*J*-центр). В этом состоянии дивакансия представляет собой однократно ионизованный донор. Парамагнитный *C*-центр образуется в высокоомном кремнии *n*-типа, когда на дивакансию переходит добавочный электрон. Этот электрон находится на разрыхляющей орбите между атомами 1 и 4, а соответствующая связывающая орбита заполнена. В этом состоянии дивакансия является однократно ионизованным акцептором. Спектр *C*-центра не наблюдался в высокоомном кремнии *n*-типа. Это вызвано тем, что в таком материале дивакансия захватывает еще один электрон, т. е. становится двойным акцептором. Экспериментальные результаты по ЭПР, которые позволили построить модель Si — *C*- и Si — *J*-центров, приведены в<sup>97</sup>. Величина коэффи-

циентов  $\eta^2$  показывает, что в случае  $J$ -центров ( $\eta^2 = 0,56$ ) разрыхляющая орбита представляет собой лишь 56% волновой функции, а в случае  $J$ -центра — 62% ( $\eta^2 = 62$ ). Соотношение величин коэффициентов  $\alpha^2$  и  $\beta^2$  говорит о том, что волновая функция неспаренного электрона, особенно для  $J$ -центра ( $\alpha^2 = 0,16$ ,  $\beta^2 = 0,84$ ), содержит большую примесь  $p$ -состояния, чем тетраэдрическая  $sp^3$ -орбита. Для  $C$ -центра:  $\alpha^2 = 0,22$ ,  $\beta^2 = 0,78$ .

Термически активированный переход электрона между эквивалентными конфигурациями (см. рис. 24) исследовался для обоих центров как с помощью наблюдения ЭПР при деформации кристалла, так и посредством изучения уширения линий. Эти эксперименты подтвердили модель  $C$ - и  $J$ -центров. Энергия активации этого движения  $\sim 0,06$  эв для обоих центров. Модель была подтверждена также с помощью исследования преимущественной ориентации направления вакансия — вакансия. Величины преимущественной ориентации, так же как и кинетика переориентации, для обоих центров идентичны. Энергия активации процесса переориентации дивакансии для обоих центров  $\sim 1,3$  эв. Эта энергия может рассматриваться как энергия активации для диффузии дивакансии. Из экспериментов по отжигу этих центров было определено, что наименьшая величина энергии связи дивакансии  $\leqslant 1,5$  эв и что обе вакансии диффундируют вместе, а вероятность их разъединения относительно мала.

## § 2. ЭПР радиационных дефектов, образующихся при облучении кремния быстрыми нейтронами

По сравнению с кремнием, облученным электронами, радиационные дефекты в кремнии, облученном быстрыми нейтронами, изучены мало.

Первые эксперименты по ЭПР в кремнии  $n$ - и  $p$ -типа, облученном нейтронами при комнатной температуре<sup>98</sup>, не позволили связать наблюдаемые спектры с какими-либо конкретными дефектами. Лишь в последнее время появилось сообщение<sup>99</sup> об исследовании резонансного спектра в кремнии, облученном быстрыми нейтронами, который обусловлен определенным центром, названным Si —  $N$ -центром.

Точная структура его пока еще не выяснена. Экспериментальные данные, приведенные в работе<sup>99</sup>, позволяют делать лишь некоторые предположения относительно модели  $N$ -центра.

При облучении кристалла быстрыми нейтронами образуется целый ряд всевозможных дефектов. (Общее число смешанных атомов  $\sim 20$  на нейtron·см.) При облучении быстрыми нейтронами удельное сопротивление образцов  $n$ - и  $p$ -типа увеличивается, достигая при длительном облучении величины, соответствующей собственной проводимости, а уровень Ферми сдвигается к середине запрещенной зоны. В основном резонансные сигналы были очень сложны, и в большинстве случаев их не удавалось полностью разрешить. Но ни один из тех спектров, которые были обна-

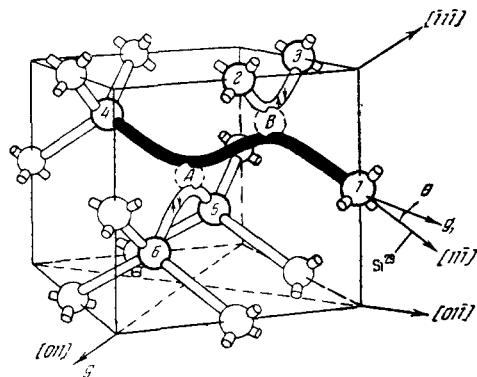


Рис. 24. Дивакансия в решетке кремния. Вакансии показаны пунктирной линией и обозначены буквами  $A$  и  $B$ .

Орбита, на которой находится электрон, обусловливающий ЭПР, схематически показана жирной черной линией. Стрелкой со значком  $Si^{29}$  показана ось сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $Si^{29}$ .

ружены при облучении кремния электронами с энергией  $1,5 \text{ МэВ}$ , в данном случае не наблюдался. Большая часть исследований была посвящена образцам, удельное сопротивление которых в результате облучения достигало почти собственной величины. В этих образцах спектр не зависел от дозы нейtronов, а скорость образования центров была  $0,1 \text{ нейtron} \cdot \text{см}^{-2}$ . В отличие от кремния, облученного электронами, образующиеся центры не связаны с химической примесью. Для того чтобы выделить отдельные центры и тем самым упростить спектр, был проведен ряд экспериментов по прокаливанию изучаемых кристаллов. Исследовался резонансный спектр, который оставался после двухчасового прокаливания при температуре  $170^\circ \text{ С}$  и одночасового прокаливания при  $T = 300^\circ \text{ С}$  и на котором дальнейшее прокаливание при более высоких температурах не сказывалось. Этот спектр может быть разделен на две части, которые отличаются интенсивностью линий, характером температурной зависимости при температурах ниже комнатной. Было установлено, что более интенсивная часть спектра обусловлена определенным центром, который был назван Si —  $N$ -центром. Спектр ЭПР  $N$ -центра не наблюдался в образцах, которые облучались при  $T = 50^\circ \text{ С}$  и не прокаливались  $^{100}$ . Таким образом, прокаливание необходимо для образования  $N$ -центра. Дефект, обуславливающий резонанс, вероятно, не содержит атома примеси, связанного с ним, поскольку спектр  $N$ -центра наблюдался как в химически чистых образцах, так и в образцах, содержащих различные количества разных примесей, включая кислород. Спектр ЭПР  $N$ -центра исследовался при разных температурах. При комнатной температуре этот спектр описывается простым спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \beta H_0 g S, \quad (6.12)$$

где

$$S = 1/2 \quad \text{и} \quad g = g_1^2 \cos^2 \theta_1 + g_2^2 \cos^2 \theta_2 + g_3^2 \cos^2 \theta_3. \quad (6.13)$$

Имеется 24 различных эквивалентных положения дефекта в решетке кремния, с которыми могут быть связаны 24 выражения (6.13). В соответствии с этим при произвольной ориентации магнитного поля резонансный спектр может состоять из 24 линий. Когда магнитное поле направлено вдоль одной из кристаллографических осей, некоторые линии (или даже все) совпадают. Например, при  $H_0 \parallel [001]$  спектр состоит из одной линии, для которой  $g_1 [110] = 2,0126$ ,  $g_2 = 2,0048$ ,  $g_3 = 2,0090$ .

Спектр ЭПР  $N$ -центра исследовался и при низких температурах. При  $77^\circ \text{ К}$  было измерено время релаксации  $N$ -центра, которое при этой температуре оказалось величиной порядка  $10^{-4} \text{ сек}$ . При  $77$  и  $4^\circ \text{ К}$  удалось разрешить сверхтонкое взаимодействие с ядрами Si  $^{29}$  (в соответствии с чем в гамильтониан (6.12) следует внести член  $IAS$ ), исследование которого показало, что при низких температурах неспаренный электрон локализован вблизи одного атома кремния. Характер симметрии сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -тензора говорит о том, что волновая функция неспаренного электрона обладает слегка возмущенной аксиальной симметрией с главной осью вдоль [111]. В соответствии с этим она может быть представлена свободной орбитой, остающейся от разорванной тетраэдрической связи. Теоретическая оценка этой волновой функции, проведенная на основании метода молекулярных орбит, дает  $\eta^2 = 0,63$  и  $\beta^2/a^2 = 6,4$ , т. е. в рассмотренной части (63%) волновой функции преобладает примесь  $p$ -состояния.

Исследовалась также температурная зависимость спектра  $N$ -центра для различных ориентаций магнитного поля. Наблюданное исчезновение некоторых линий тонкой структуры и появление новых линий в спектре  $N$ -центров может быть объяснено, если предположить, что при возраста-

нии температуры электрон не локализован более на одном из узлов, а происходит «перескок» электрона на соседние эквивалентные узлы в пределах дефекта. При этом электрон может «прыгать» не на все узлы, а лишь на те из них, у которых ось  $g$ -тензора направлена так же, как и у первого узла. При возрастании температуры выше  $100^{\circ}$  К скорость «перескока» увеличивается, и электрон локализуется на двух атомах кремния, в соответствии с чем появляются новые линии. Однако эксперименты показали, что термически активированный «перескок» электрона не является единственным процессом, который обусловливает наблюдаемую температурную зависимость спектра  $N$ -центра. Предполагалось <sup>99</sup>, что при  $T \sim 160^{\circ}$  К действует

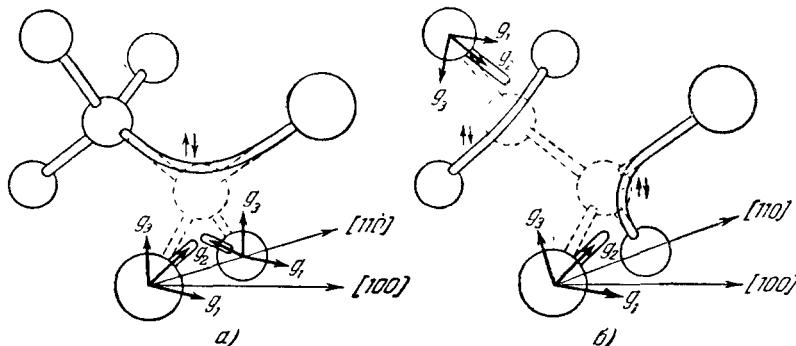


Рис. 25. Возможная модель  $\text{Si} - N$ -центра.  
а) Единичная вакансия; б) дивакансия.

другой механизм — термическое усреднение возмущений решетки в окрестности  $N$ -центра. Однако экспериментально существование такого механизма еще не доказано. Таким образом, если измерения при низких температурах показывают, что при этих температурах неспаренный электрон локализуется на одном атоме кремния и может быть описан одной свободной орбитой, результаты измерений температурной зависимости спектра позволяют считать, что при более высоких температурах электрон локализуется на двух атомах кремния, его волновая функция представляется двумя свободными орбитами, для которых оси  $g$ -тензоров определенным образом ориентированы относительно друг друга. Все эти рассмотренные эксперименты не позволили построить точную модель  $\text{Si} - N$ -центра. Экспериментальным данным, полученным при исследовании температурной зависимости, удовлетворяет модель дефекта как в виде единичной изолированной вакансии, так и дивакансии (рис. 25). Более сложные группы вакансий, которые образуются при нейтронном облучении, также могут быть идентифицированы с  $N$ -центром. Константы сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -тензор  $N$ -центра очень близки к соответствующим характеристикам спектра  $B$ -центра. Однако анализ экспериментальных данных показал, что, несмотря на то, что  $N$ - и  $B$ -центры (при  $T = 77^{\circ}$  К) описываются каждый одной свободной орбитой, принадлежащей одному атому кремния, эти центры без сомнения связаны с различными дефектами.

### § 3. Заключение

Таким образом, структура дефекта, образующего  $N$ -центр, пока еще не ясна. Для определения ее требуются дополнительные эксперименты.

Структура и природа основных центров, образующихся при облучении кремния электронами с энергией  $1,5 \text{ MeV}$ , изучены довольно подробно;

$\text{Si} - A$ - и  $\text{Si} - E$ -центры связаны с вакансией. Вакансию при температурах ниже комнатной подвижны и могут захватываться разными химическими примесями, в результате чего образуются различные центры. Энергия активации движения вакансий  $\sim 0,4 \text{ эв}$ .  $\text{Si} - J$ - и  $\text{Si} - C$ -центры связаны с дивакансией, которая также является подвижным дефектом. Энергия активации ее движения  $\sim 1,3 \text{ эв}$ . Энергия связи двух вакансий, образующих дивакансию, не меньше 1,5 эв. Таким образом, дивакансия представляет собой стабильный дефект, движущийся как одно целое с малой вероятностью разделения.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Portis, A. F. Kip, C. Kittel, W. H. Brattain, Phys. Rev. **90**, 988 (1953).
2. R. C. Fletcher, W. A. Yager, C. L. Pearson, A. N. Holden, W. Read, F. R. Merritt, Phys. Rev. **94**, 1392 (1954).
3. R. C. Fletcher, W. A. Yager, C. L. Pearson, A. N. Merritt, Phys. Rev. **95**, 844 (1954).
4. A. Honig, A. F. Kip, Phys. Rev. **95**, 1686 (1954).
5. G. Feher, J. P. Gordon, E. A. Gere, C. Thurmond, Phys. Rev. **109**, 221 (1958).
6. G. Feher, R. C. Fletcher, E. A. Gere, Phys. Rev. **100**, 1784 (1955).
7. C. P. Slichter, Phys. Rev. **99**, 479 (1955).
8. W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. **97**, 883 (1955).
9. W. Kohn, J. M. Luttinger, Phys. Rev. **98**, 915 (1955) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957).
10. W. Kohn, в сб. «Solid State Physics», vol. 5 (F. Seitz and D. Turnbull, ed.), New York, 1957.
11. W. Kohn, Phys. Rev. **105**, 509 (1957).
12. G. Feher, Phys. Rev. **114**, 1219 (1959) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», М., ИЛ, 1962).
13. P. J. Price, Phys. Rev. **104**, 1223 (1956).
14. G. Feher, Bell Syst. Techn. J. **36**, 449 (1957).
15. A. M. Portis, Phys. Rev. **91**, 1071 (1953).
16. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, Phys. Rev. **117**, 102 (1960) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках» М., ИЛ, 1962).
17. F. Bloch, Phys. Rev. **70**, 460 (1946).
18. A. M. Portis, Phys. Rev. **100**, 1219 (1955).
19. M. Wegener, Bell Syst. Techn. J. **4**, 1013 (1960).
20. G. Feher, Phys. Rev. **114**, 1245 (1959) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», М., ИЛ, 1962).
21. I. I. Rabi, N. F. Ramsey, J. Schwinger, Revs. Mod. Phys. **26**, 167 (1954).
22. G. Feher, Phys. Rev. **103**, 500 (1956).
23. G. Feher, Phys. Rev. **103**, 501 (1956).
24. J. Eisinger, G. Feher, Phys. Rev. **109**, 1172 (1958).
25. F. M. Pipkin, J. W. Culvahouse, Phys. Rev. **106**, 1102 (1957).
26. G. Feher, C. S. Fuller, E. A. Gere, Phys. Rev. **107**, 1462 (1957).
27. R. G. Shulman, B. J. Wylluda, Phys. Rev. **103**, 1127 (1956).
28. G. G. Macfarland, T. P. McLean, J. E. Quarington, V. Roberts, Phys. Rev. **111**, 1245 (1958).
29. D. K. Wilson, G. Feher, Phys. Rev. **124**, 1068 (1961).
30. C. Herring, E. Vogt, Phys. Rev. **101**, 944 (1956) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957).
31. C. Herring, Bell Syst. Techn. J. **34**, 237 (1955).
32. D. Long, J. Myers, Phys. Rev. **115**, 1119 (1959).
33. L. M. Roth, Phys. Rev. **118**, 1534 (1960).
34. H. Hasagawa, Phys. Rev. **118**, 1523 (1960).
35. L. Liu, Phys. Rev. Letts. **6**, 683 (1961).
36. W. Kohn, Phys. Rev. **97**, 869 (1955).
37. F. Herman, Phys. Rev. **93**, 1214 (1954).
38. F. Herman, Revs. Phys. **30**, 402 (1958).
39. J. C. Phillips, Phys. Rev. **112**, 685 (1958).

40. H. J. McSkimin, *J. Appl. Phys.* **24**, 988 (1953).  
 41. G. Feher, D. K. Wilson, E. A. Gere, *Phys. Rev. Letts.* **3**, 25 (1959).  
 42. R. E. Pontinen, T. M. Sanders, *Phys. Rev. Letts.* **5**, 311 (1960).  
 43. R. W. Keyes, P. J. Price, *Phys. Rev. Letts.* **5**, 509 (1960).  
 44. G. Feher, J. C. Hensel, E. A. Gere, *Phys. Rev. Letts.* **5**, 309 (1960).  
 45. A. Honig, *Phys. Rev.* **96**, 234 (1954).  
 46. D. Pines, J. Bardeen, Ch. Slichter, *Phys. Rev.* **106**, 489 (1957).  
 47. E. Abrahams, *Phys. Rev.* **107**, 491 (1957).  
 48. B. I. Авдеев, ФТТ **3** (11), 3480 (1961).  
 49. R. L. Kroenig, *Physica* **6**, 33 (1939).  
 50. I. Waller, *Z. Phys.* **79**, 370 (1932).  
 51. J. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.* **80**, 72 (1950).  
 52. R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **96**, 266 (1954) (см. перевод в сб. «Проблемы физики полупроводников», М., ИЛ, 1957).  
 53. G. Winreich, T. M. Sanders, H. G. White, *Phys. Rev.* **114**, 33 (1959).  
 54. H. Fritzsche, *Phys. Rev.* **115**, 336 (1959).  
 55. J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **57**, 426 (1940).  
 56. A. Honig, E. Stupp, *Phys. Rev.* **117**, 69 (1960).  
 57. F. M. Pipkin, *Phys. Rev.* **112**, 935 (1958).  
 58. G. Feher, *Physica* **24**, 805 (1958).  
 59. G. Feher, R. C. Fletcher, *Bull. Amer. Soc., Ser. II*, **1**, 125 (1956).  
 60. A. Honig, *Physica, Suppl.* **24** (Sept. 1958).  
 61. W. W. Tyler, H. H. Newman, H. H. Woodbury, *Phys. Rev.* **98**, 461 (1955).  
 62. W. W. Tyler, H. H. Woodbury, *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II*, **2**, 135 (1957).  
 63. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II*, **3**, 135 (1958).  
 64. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Phys. Rev.* **113**, 1014 (1959) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», М., ИЛ, 1962).  
 65. H. H. Woodbury, G. W. Ludwig, *Phys. Rev. Letts.* **1**, 16 (1958).  
 66. G. D. Watkins, *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II*, **2**, 345 (1957).  
 67. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Phys. Rev. Letts.* **5**, 98 (1960) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», М., ИЛ, 1962).  
 68. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Phys. Rev.* **117**, 1287 (1960).  
 69. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, R. O. Carlson, *J. Phys. Chem. Solids* **8**, 490 (1959).  
 70. H. H. Woodbury, R. O. Carlson, G. W. Ludwig, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **4**, 22 (1959).  
 71. C. B. Collins, R. O. Carlson, *Phys. Rev.* **108**, 1409 (1957).  
 72. G. W. Ludwig, R. O. Carlson, H. H. Woodbury **4**, 22 (1959); *Bull. Amer. Soc.* **4**, 22 (1959).  
 73. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Phys. Rev.* **117**, 1286 (1960).  
 74. G. W. Ludwig, R. O. Carlson, H. H. Woodbury, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **4**, 144 (1959).  
 75. N. B. Bloembergen, *Phys. Rev. Letts.* **7**, 90 (1961).  
 76. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Phys. Rev. Letts.* **7** (1961).  
 77. F. S. Ham, *Phys. Rev. Letts.* **7**, 242 (1961).  
 78. H. H. Woodbury, G. W. Ludwig, *Phys. Rev. Letts.* **5**, 96 (1960) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», М., ИЛ, 1962).  
 79. H. H. Woodbury, G. W. Ludwig, *Bull. Amer. Phys. Soc.* **5**, 158 (1960).  
 80. H. H. Woodbury, G. W. Ludwig, *Phys. Rev.* **126**, 466 (1962).  
 81. G. W. Ludwig, H. H. Woodbury, *Solid State Physics*, vol. 13 (F. Seits, D. Turnbull, ed.), New York, 1962.  
 82. E. Schulz-d'Bois, M. Nisenoff, H. Y. Fan, K. Lark-Horovitz, *Phys. Rev.* **98**, 1561(a) (1955).  
 83. G. Bemski, *J. Appl. Phys.* **30**, 1195 (1959) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», М., ИЛ, 1962).  
 84. G. D. Watkins, J. W. Corbett, R. M. Walker, *J. Appl. Phys.* **30**, 1198 (1959) (см. перевод в сб. «Электронный спиновый резонанс в полупроводниках», М., ИЛ, 1962).  
 85. G. D. Watkins, J. W. Corbett, *Disc. Farad. Soc.*, No. 34, 86, (1961).  
 86. G. Bemski, G. Feher, E. A. Gere, *Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II*, **3**, 135 (1958).

87. G. D. Watkins, R. M. Walker, J. W. Corbett, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 4, 159 (1959).
  88. G. D. Watkins, J. W. Corbett, Phys. Rev. 121, 1001 (1961).
  89. G. K. Wertheim, Phys. Rev. 105, 1730 (1957).
  90. G. K. Wertheim, Phys. Rev. 110, 1272 (1958).
  91. J. W. Corbett, G. D. Watkins, R. M. Chrenko, R. S. McDonald, Phys. Rev. 121, 1015 (1961).
  92. H. H. James, K. Lark-Horowitz, Z. phys. Chem. 198 (1-4), 107 (1951).
  93. W. Hartree, D. R. Hartree, M. F. Manning, Phys. Rev. 60, 857 (1941).
  94. R. G. Barnes, W. V. Smith, Phys. Rev. 93, 95 (1954).
  95. Atomic Energy Levels (ed. by Moore), National Bureau of Standards, Circular No. 467, U. S. Gov. Printing Office, Washington, 1949.
  96. R. S. Mulliken, C. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, J. Chem. Phys. 17, 1248 (1949).
  97. J. W. Corbett, G. D. Watkins, Phys. Rev. Letts. 7, 314 (1961).
  98. M. Nisenoff, H. Y. Fan, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 4, 159 (1959).
  99. M. Nisenoff, H. Y. Fan, Phys. Rev. 128, 1605 (1962).
  100. Wun Jung, G. S. Newell, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 186 (1962).
-