

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
**«Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского»**

---

На правах рукописи

Гусейнов Давуд Вадимович

**Электронный парамагнитный резонанс дефектов и примесей в  
кремнии с различным изотопным составом**

**01.04.10 - физика полупроводников**

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
Ежевский А.А.

Нижегород, 2007

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>Список основных сокращений</b>	4
<b>Введение</b>	5
<b>1. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ (Обзор литературы).</b>	11
1.1. Изотопические спиновые эффекты	11
1.1.1. Суперсверхтонкое взаимодействие	11
1.1.2. Спиновая декогерентизация	15
1.2. Фононные эффекты, связанные со средней массой изотопов	18
1.2.1. Зависимость теплоемкости от массы изотопов	20
1.2.2. Параметр решетки, как функция массы изотопов	22
1.2.3. Ангармонические эффекты в частотах фононов и ширине линии	25
1.3. Фононные эффекты, связанные с изотопическим беспорядком	32
1.3.1. Влияние изотопического беспорядка на теплопроводность	32
1.3.2. Собственная энергия фононов при изотопическом беспорядке	36
1.3.3. Рамановское рассеяние, индуцированное изотопным беспорядком	42
1.4. Формулировка задач исследований	44

<b>2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b>	46
2.1. Техника эксперимента	46
2.2. Исследованные образцы	48
2.3. Методы определения скорости спин-решеточной релаксации	51
2.4. Метод определения вклада ССТВ в ширину линии при одновременном действии двух уширяющих механизмов	53
<b>3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛАДА ССТВ В ШИРИНУ ЛИНИИ ЭПР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЯДЕР <math>^{29}\text{Si}</math></b>	55
3.1. Компьютерное моделирование вклада ССТВ в ширину линии	55
3.1.1. Центры с глубокими уровнями	58
3.1.2. Мелкий донорный центр фосфора в кремнии	66
3.2. Анализ ширины и формы линии методом моментов	69
3.3. Выводы к главе 3.	73
<b>4. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В ЭПР ДЕФЕКТНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ</b>	74
4.1. Влияние изотопного состава на процессы спин-решеточной и спин-спиновой релаксации	77
4.1.1. Изотопические эффекты в ЭПР оборванных связей в порошках и поликристаллах кремния	77
4.1.2. Изотопические эффекты в облученных образцах	84
4.1.3. Изотопические эффекты в ЭПР ионов хрома в кремнии	86

4.1.4. Модель спин-решеточной релаксации в кремнии	94
4.2. Вклад ССТВ в ширину линии и скорость спиновой релаксации	100
4.3. Выводы к главе 4	104
<b>Заключение</b>	105
<b>Литература</b>	107
<b>Список публикаций по теме диссертации</b>	115

### **Список основных сокращений и обозначений**

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ДЭЯР – двойной электрон-ядерный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ССТВ – суперсверхтонкое взаимодействие

СРР – спин-решеточная релаксация

ВИМС – масс-спектрометрия вторичных ионов

СВЧ – сверхвысокая частота

## Введение

Наряду с существенным прогрессом в полупроводниковой науке и технологии, контроль над изотопным составом полупроводниковых материалов («изотопная инженерия») притягивает большое внимание, особенно в последнее десятилетие. Многие физические свойства твердого тела, такие как фононные частоты, времена жизни фононов, постоянные решётки, теплопроводность, электронный и ядерный магнитные резонансы, как известно, зависят от изотопного состава полупроводниковых кристаллов [1].

Изотопное обогащение кремния должно сыграть важную роль в развитии «спиновых приборов», в которых контроль спиновых состояний электронов открывает новые функциональные возможности обычных электронных приборов. Недавно Кейном [2] была предложена реалистичная модель квантового компьютера, в котором используется взаимодействие между ядерными и электронными спинами доноров фосфора в кремнии. Для реализации квантовых битов в данной модели важно подавить процессы спиновой релаксации ядер фосфора за счёт взаимодействия с ядерными спинами изотопа  $^{29}\text{Si}$ , поэтому, необходимо получить изотопнообогащенный бесспиновый кремний  $^{28}\text{Si}$ . Поскольку, технология получения высокочистых моноизотопных монокристаллов кремния в настоящее время очень дорогая, важно выяснить, насколько чувствительны физические свойства кремния к изотопному составу, а также к примесям других элементов, неизбежно проникающим в образец на всех технологических этапах производства.

Данная работа посвящена изучению изотопических эффектов в ЭПР дефектов и примесей в кремнии, на фоне конкурирующих эффектов обусловленных дефектностью и примесным составом кристаллов.

## **Актуальность темы и постановка задач**

Кремний, наиболее изученный и применяемый в микроэлектронике полупроводник, в последнее время, благодаря интенсивным исследованиям совершенно новых свойств квантоворазмерных структур и дефектно-примесной люминесценции, сделал значительный шаг в сторону применения в оптоэлектронике, где он существенно проигрывал традиционным прямозонным полупроводникам. Следующим существенным шагом в совершенствовании его фундаментальных свойств и развитии “кремниевых технологий” является переход к монокристаллам высокочистого моноизотопного кремния, состоящего преимущественно из одного устойчивого изотопа. В связи с быстрым прогрессом микро- и нанoeлектроники, а также спинтроники, увеличением быстродействия и миниатюризации элементов микросхем ряд параметров кремния, зависящих от его изотопного состава уже не удовлетворяет возрастающим требованиям. Так, например, присутствие в кремнии нескольких стабильных изотопов существенно уменьшает его теплопроводность, что вызывает трудности с отводом тепла, выделяющегося при работе быстродействующих микроэлектронных структур. Применение моноизотопного кремния, обладающего более высокой теплопроводностью, позволит преодолеть эти трудности. Моноизотопный кремний обладает и совершенно новыми свойствами, использование которых может привести к разработке качественно новых устройств спинтроники, способных обеспечить революционный прорыв в информационных технологиях, созданию компьютеров нового поколения. Так, моноизотопный кремний-28, ядро которого обладает нулевым спином, может быть основой для создания квантовых компьютеров. Комплексное исследование свойств моноизотопного кремния позволит получить новые фундаментальные знания в области физики твердого тела и физики полупроводников, изучить влияние изотопного состава на свойства этого важнейшего полупроводника, открыть

новые сферы применения моноизотопного кремния. Нам представляется, что в основе наиболее существенных изотопических эффектов должны быть эффекты, связанные с взаимодействием электронных спинов со спином ядра с массовым числом 29, а также эффекты, обусловленные взаимодействием электронов с фононами, на распределение которых существенное влияние оказывает изотопическое разупорядочение решетки. Очевидно, что эти эффекты должны проявляться в тепловых, оптических и магнитных свойствах твердых тел и могут быть заметны при измерении теплопроводности, ЭПР и оптических спектров. Однако наиболее ярко изотопические эффекты наблюдаются в ЭПР спектрах, поскольку в них проявляются как спин-спиновые так и спин-фононные взаимодействия. Применение бесспинового моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  в спектроскопии ЭПР позволит существенно повысить разрешающую способность метода, благодаря значительному сужению линий спектра. Как показал анализ литературных данных, изотопические эффекты в кремнии методом ЭПР исследовались мало и достаточно однобоко. Преимущественно рассматривались спиновые изотопические эффекты, в которых действуют только изотопы с не нулевым спином, при этом влияние изотопного состава на процессы спин-решеточной релаксации вообще не исследовалось.

Исходя из вышесказанного, определилась основная цель данной работы – изучение методом электронного парамагнитного резонанса изотопических эффектов в кремнии.

### **Научная новизна работы**

1. Изучена зависимость вклада суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии спектра ЭПР от концентрации магнитных ядер.
2. В работе впервые исследовано влияние изотопного состава на процессы спин-решеточной релаксации дефектов и примесей в кремнии.

## **Практическая ценность работы**

Результаты, полученные в данной работе, способствуют более глубокому пониманию процессов спиновой релаксации и могут быть полезны при конструировании приборов спинтроники.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Вклад суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии ЭПР пропорционален корню квадратному из концентрации магнитных ядер только в диапазоне больших концентраций магнитных ядер, когда справедливо гауссово распределение резонансных полей. При понижении концентрации магнитных изотопов, зависимость становится линейной.
2. Концентрация магнитных ядер, при которой ещё справедлива корневая зависимость, определяется степенью локализации спиновой плотности парамагнитного центра. Для более делокализованных центров корневой закон остается справедливым при меньших концентрациях, чем в случае локализованных центров.
3. Экспериментально обнаружено значительное сужение линии ЭПР за счет уменьшения вклада ССТВ в ширину линии для ряда парамагнитных центров в кремнии при обогащении изотопом  $^{28}\text{Si}$ .
4. Обнаруженное существенное уменьшение времени спин-решеточной релаксации в порошках кремния при изотопном обогащении, связано с уменьшением рассеяния фононов на изотопической примеси
5. В ЭПР ионов хрома влияние изотопного состава кремния совместно с влиянием дефектов структуры проявляется в высокотемпературной части зависимости скорости спин-решеточной релаксации. В низкотемпературной части зависимости обнаружено существенное влияние дефектов и примесей на процессы релаксации, превосходящее изотопические эффекты.



## **Апробация результатов работы**

Основные результаты работы докладывались на шестой и седьмой Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (г. Санкт-Петербург, 2004, 2005 гг.), пятой и десятой молодежных научных школах «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений» (г. Казань, 2001, 2006 гг.), девятой, десятой и одиннадцатой сессиях нижегородских молодых ученых (2004, 2005, 2006 гг.), одиннадцатой всероссийской научной конференции студентов физиков (Екатеринбург, 2005 г.), двенадцатой всероссийской научной конференции студентов физиков (Новосибирск, 2006 г.), третьей международной конференции «Фундаментальные проблемы физики» (Казань, 2005 г.), шестом всероссийском семинаре «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Нижний Новгород, 2002 г.), первой всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (Нижний Новгород, 2006 г.), десятом симпозиуме «Нанопизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2006 г.), Всероссийской конференции по физике полупроводников (Нижний Новгород – Казань, 2001 г.), международном совещании по росту кристаллов, пленок и дефектам структуры кремния “Кремний - 2002” (Новосибирск, 2002 г.), втором рабочем совещании «Высокоочищенный моноизотопный кремний. Производство, анализ, свойства и приложения» (Нижний Новгород, 2003 г.), всероссийском совещании «Кремний-2004» (Иркутск, 2004 г.), пятой международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Москва, 2006 г.)

## **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликованы 26 научных работ: 6 статей и 20 публикаций в материалах конференций.

## **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Объём диссертации составляет 120 страниц, содержащих 48 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 79 наименований.

# 1. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЁРДОМ ТЕЛЕ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

## 1.1. Изотопические спиновые эффекты

### 1.1.1. Сверхтонкое взаимодействие

Среди стабильных изотопов атомов образующих кристаллическую решетку полупроводниковых материалов есть изотопы с отличным от нуля ядерным спином. Изменение концентрации ядерных спинов, при вариации изотопического состава, проявляется в различных спин-зависимых эффектах, например, таких как магнитные резонансные явления (ЯМР, ЭПР, ДЭЯР). Ещё в ранних работах [3] было показано существенное влияние магнитных ядер на ширину линии ЭПР донорного электрона фосфора в кремнии. Данный эффект связан с распределением плотности неспаренных электронов парамагнитных центров в кристалле по лигандным атомам кремния, имеющим в своем составе изотоп  $^{29}\text{Si}$ . Такой перенос электронов приводит к появлению ненулевой электронной плотности на ядрах  $^{29}\text{Si}$ . В результате Ферми-контактного взаимодействия между электронным и ядерным спинами происходит изменение значения резонансного поля для данного парамагнитного центра. Магнитные ядра  $^{29}\text{Si}$ , находящиеся в первых координационных сферах относительно парамагнитного центра в кристалле, могут приводить к существенным сдвигам поля, тогда могут наблюдаться отщепленные резонансные линии. Если линии не разрешаются, то сверхтонкое взаимодействие на лигандах приводит к уширению основной линии ЭПР. Согласно [4] вклад ССТВ в ширину линии определяется как:

$$(\delta B_{sh})^2 = \frac{8 \ln 2}{3} \sum_{k,i} \alpha_k I_{k,i} (I_{k,i} + 1) a_{k,i}^2 \quad (1.1)$$

Здесь  $a_{k,i}$  – константа сверхтонкого взаимодействия, выраженная в единицах магнитного поля,  $\alpha_k$  – относительное содержание изотопа  $^{29}\text{Si}$ ,  $I$  – ядерный спин ( $I=1/2$ ), индексы  $k,i$  нумеруют координационные сферы и атомы кремния внутри каждой координационной сферы, соответственно. Из соотношения (2) видно, что при уменьшении величины относительного содержания изотопа  $^{29}\text{Si}$ , ширина линии ЭПР уменьшится пропорционально  $\sqrt{\alpha_k}$ . Данное выражение остается справедливым только для больших концентраций магнитных ядер, когда распределение сдвигов поля с хорошей точностью описывается гауссовым распределением. Ещё Кон [5] показал, что если электронная волновая функция покрывает большое число ядер  $^{29}\text{Si}$ , то форму линии ЭПР можно описать гауссовой функцией. В работе [6] приведены оценки вклада ССТВ в ширину линии для мелких донорных примесей As, Sb и P в природном кремнии, а также для донорного электрона фосфора в моноизотопном кремнии ( $^{28}\text{Si}=99.88\%$ ), с использованием предположения о гауссовой форме линии. Также из экспериментальных кривых рассчитаны факторы формы линии. Получено, что в случае моноизотопного кремния форма линии существенно отклоняется от гауссовой. Кроме того, отмечено, что в случае мышьяка, отклонение от гауссовой формы линии наблюдается уже в природном кремнии, что связано с большей локализацией спиновой плотности по сравнению с мелкими донорами Sb и P. Однако в литературе по-прежнему распространено мнение, что, корневой закон остается справедливым и в интервале малых концентраций (рис. 1.1) [7], на основе чего сделаны неверные оценки времен декогерентизации [8].

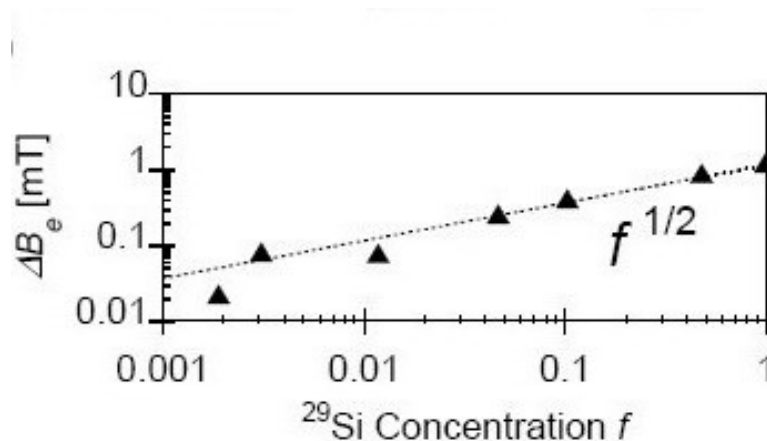


Рис. 1.1. Зависимость ширины линии ЭПР фосфора от концентрации ядер  $^{29}\text{Si}$ . [7]. Пунктирной линией показана корневая зависимость от концентрации.

На рисунке 1.1 представлена зависимость ширины линии для образцов с различным содержанием магнитных ядер изотопа  $^{29}\text{Si}$ . Наблюдаемый разброс значений ширины линии при малых концентрациях не позволяет уверенно описать данные эксперимента простой зависимостью. В отмеченных работах предполагается, что ширина линии полностью обусловлена суперсверхтонким взаимодействием, что можно подвергнуть сомнению в случае образцов с малой концентрацией магнитных ядер, путём сравнения экспериментальных данных по ширине линии для изотопно обогащенных образцов  $^{28}\text{Si}$  с близким значением концентрации ядер  $^{29}\text{Si}$ . Так в работе [7] ширина линии ЭПР фосфора в кремнии  $^{28}\text{Si}$  - 0.022 мТл, в работе [8] - 0.008 мТл и 0.045 мТл в [9]. Исследованные образцы выращены различными способами в различных условиях, и вклад в ширину линии могут давать другие механизмы, что может проявиться особенно сильно на фоне малого вклада ССТВ в обогащенных образцах. В таблице 1, приведены параметры исследованных в работе [7] образцов с различной концентрацией магнитных ядер.

Sample	$f^a$	Cz/Fz <sup>b</sup>	$N_d^c$	$T_1$	$\Delta B_e$	$R_{exp}$	$R_{sim}$
<sup>29</sup> Si-0.2% <sup>d</sup>	0.19	Cz	0.3	11.0	0.023	1.9	— <sup>f</sup>
<sup>29</sup> Si-0.3%	0.31	Fz	0.6	13.1	0.082	1.7	— <sup>f</sup>
<sup>29</sup> Si-1%	1.2	Fz	0.7	10.0	0.078	1.6	1.65
<sup>29</sup> Si-5% <sup>e</sup>	4.7	Cz	0.8	15.8	0.26	1.0	1.15
<sup>29</sup> Si-10%	10.3	Fz	1.6	14.6	0.42	1.0	1.06
<sup>29</sup> Si-50%	47.9	Fz	0.6	14.9	0.89	1.0	1.00
<sup>29</sup> Si-100% <sup>de</sup>	99.2	Cz	0.8	4.4	1.22	1.1	0.98

Таблица 1. Параметры образцов кремния легированных фосфором [7]. ( $f$  – концентрация изотопа <sup>29</sup>Si, определенная методом ВИМС, Cz – кристаллы выращенные методом Чохральского, Fz – кристаллы выращенные зонной плавкой,  $\Delta B_e$  – ширина линии).

Сравнивая образцы с концентрацией <sup>29</sup>Si 1 % и 0.3 %, выращенных методом зонной плавки, видно, что ширина линии даже увеличилась при уменьшении содержания <sup>29</sup>Si, что ярко свидетельствует о действии других механизмов уширения. Очевидно, что для экспериментальной проверки концентрационной зависимости необходим набор образцов с различной концентрацией изотопа <sup>29</sup>Si, но с одинаковыми прочими параметрами, выращенных в одинаковых условиях, что является сложной технологической задачей. Однако, даже на основании данных приведенных в таблице 1, можно сделать вывод о несправедливости корневого закона при малых концентрациях. Так если рассмотреть образцы, выращенные методом Чохральского с концентрациями <sup>29</sup>Si 4.7 % и 0.19 %, то при корневом законе вклад ССТВ в ширину линии должен уменьшиться в 5 раз, а по данным в таблице ширина линии уменьшилась более чем в 10 раз. Если учесть, что вклад ССТВ в ширину линии в образце с 0.19 % ядер <sup>29</sup>Si может быть в разы меньше ширины линии, то разница между предсказанным уменьшением вклада ССТВ и реальным значением становится ещё более значительной.

### 1.1.2. Спиновая декогерентизация

Большое количество работ посвящено исследованию релаксационных процессов в системах связанных электронных и ядерных спинов методами спинового эхо [10-13]. В экспериментах по спиновому эхо действие локальных магнитных полей приводит к обратимой потере фазовой когерентности в ансамбле прецессирующих электронных спинов. Данный эффект также как и неоднородное уширение спектров ЭПР за счет сверхтонкого взаимодействия относятся к статическим эффектам, когда ядерные спины «заморожены» в решетке. Учёт динамики ядерной подсистемы, приводит к другим эффектам. Так процессы перевертывания ядерных спинов порождают необратимую декогерентизацию электронных спинов.

Проблема спиновой когерентности получила особое значение в связи с перспективами создания твердотельных квантовых компьютеров, где в качестве кубитов используются электронные или ядерные спины. Состояния электронных спинов намного проще контролировать, чем состояния ядерных спинов, поэтому донорные электроны фосфора в кремнии и в квантовых точках арсенида галлия являются многообещающими кандидатами на роль кубита. Одним из основных условий для возможности реализации квантовых вычислений является сохранение коррелированных фаз системы кубитов в течении времени достаточного для выполнения порядка  $10^4$  элементарных квантовых вычислений. В работе [14] показано, что в моделях квантовых компьютеров, в которых кубитами являются донорные электроны фосфора в кремнии, время когерентности ограничивается дипольными спин-спиновыми взаимодействиями между кубитами, а также взаимодействиями с магнитными ядрами  $^{29}\text{Si}$  приводящими к «спектральной диффузии». Взаимодействие между кубитами возможно только при равенстве их зеемановских частот, необходимого для сохранения энергии. Случайные магнитные поля создаваемые ядрами  $^{29}\text{Si}$  приводят к разбросу зеемановских

частот кубитов, и, следовательно, снижают эффективность дипольного взаимодействия. Зависимость скорости взаимодействия между кубитами от концентрации магнитных ядер определяется как  $T_f^{-1} \sim f^{1/2}$ , то есть в бесспиновом кремнии  $^{28}\text{Si}$ , взаимодействие между кубитами наиболее эффективно, и декогерентизация максимальна. Однако, в принципе, такое взаимодействие может быть включено в гамильтониан алгоритма квантового вычисления, что нивелирует данный механизм декогерентизации. Понятие о «спектральной диффузии» возникло в связи с экспериментами по спиновому эхо, в которых спиновая система, порождающая эхо-сигнал подвергается случайным внешним воздействиям, в результате чего резонансная частота каждого спина хаотически меняется во времени, что приводит к затуханию амплитуды эхо-сигнала. В случае «спектральной диффузии» простая стохастическая теория, развитая в [14], в которой концентрация  $f$  влияет только на вероятность взаимного перевертывания пары ядерных спинов, для зависимости скорости декогерентизации от концентрации ядер изотопа  $^{29}\text{Si}$  дает  $T_{SD}^{-1} \sim f^{2/3}$ , то есть в бесспиновом материале «спектральная диффузия» должна исчезнуть. В работе [15] разработана более строгая теория спиновой декогерентизации, обусловленной «спектральной диффузией». В рамках данной теории рассматривается взаимодействие электронного спина с системой дипольно-связанных магнитных ядер, и используется микроскопический подход для расчета характерных времен взаимных перевертываний пар ядер. Сравнение результатов полученных в работах [14] и [15] приведено на рисунке 1.2. Видно, что при больших концентрациях магнитных ядер, расчетные кривые совпадают. В пределе больших концентраций реализуется режим медленной «спектральной диффузии», при котором центральная зеемановская частота меняется хаотически во времени по гауссовому закону. Предположение о гауссовом характере флуктуации центральной частоты во времени использовалось также при выводе зависимости  $T_{SD}(f)$  в работе [14], с чем и связано совпадение расчетных зависимостей. При уменьшении концентрации магнитных ядер, согласно



[15], происходит переход в режим быстрой «спектральной диффузии», когда центральная частота меняется во времени по закону Лоренца, благодаря чему происходит изменение наклона кривой на рисунке в сторону увеличения времени декогерентизации.

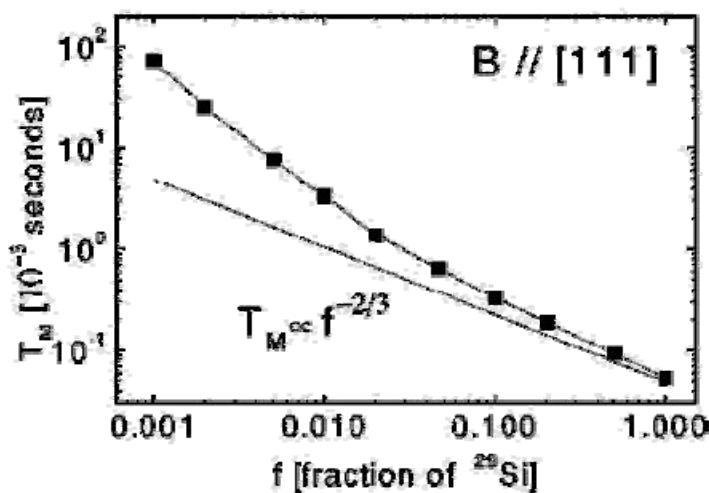


Рис. 1.2. Время декогерентизации ( $T_M$ ) для Si:P электронного спина, как функция содержания  $f$  ядер  $^{29}\text{Si}$  [15]. Прямая линия получена из простой стохастической теории развитой ранее в работе [14].

При концентрациях ядер  $^{29}\text{Si}$  порядка 0.1% более строгая теория дает на порядок большее время декогерентизации. Очевидно, что больший наклон кривой на рисунке 1.2 в диапазоне малых концентраций, свидетельствует об увеличении чувствительности времени декогерентизации к содержанию магнитных ядер и к связанной с ними «спектральной диффузии», что в свою очередь повышает важность изотопического обогащения для получения бесспинового кремния.

## 1.2. Фононные эффекты, связанные со средней массой изотопов

Подавляющее большинство изотопических эффектов в полупроводниках являются следствием зависимости фононных частот и собственных векторов, так же как и их времен жизни, от массы изотопов.

Зависимость этих параметров фононов от массы изотопов можно представить при помощи формализма «массовой аппроксимации», который предполагает независимость силовых констант от изотопной массы.

Можно выделить две категории «массовых» эффектов:

- 1) Эффекты усредненной массы, которые относятся к приближению виртуального кристалла, когда имеется более одного изотопа данного сорта атома.
- 2) Эффекты, связанные с флуктуациями массы в материалах представляющих собой смесь нескольких изотопов данного сорта атома.

Приближение виртуального кристалла вводится для кристаллов с несколькими изотопами для того, чтобы восстановить трансляционную инвариантность, нарушенную изотопическим беспорядком (большинство природных кристаллов попадают в эту категорию). Для этой цели массы изотопов заменяются в динамической матрице их средним значением, рассчитанным с учетом концентраций соответствующих изотопов. Зависящая от узла решетки разность между действительной массой изотопов и её средним значением, которая приводит к нарушению трансляционной инвариантности, рассматривается как возмущение.

Использование приближения виртуального кристалла для невозмущенного кристалла приводит к исчезновению возмущений первого порядка, поскольку среднее значение флуктуации массы определяемое как,

$$g_1 = \sum_i c_i \frac{\langle M \rangle - M_i}{\langle M \rangle} \quad (1.2)$$

с  $\langle M \rangle = \sum c_i (\langle M \rangle - M_i) / \langle M \rangle$  исчезает. Слагаемые высших порядков теории возмущений не исчезают и будут обсуждены ниже.

Для моноатомных кристаллов результаты приближения виртуального кристалла приводят к пропорциональности всех фонновых частот  $\langle M \rangle^{-1/2}$ , поскольку силовые константы не зависят от  $\langle M \rangle$ . В кристаллах с атомами различных элементов в примитивной ячейке каждый атом колеблется с частотой отличной от частоты полученной в приближении виртуального кристалла. Эффекты изменения средней массы с расстоянием, порождённые изотопным замещением должны быть помножены на соответствующие компоненты собственного вектора. Этот факт обеспечивает метод для определения собственных векторов, если доступны образцы с различной композицией изотопов.

Эффекты, связанные со средним значением массы изотопов, описанные выше, являются простейшими изотопическими эффектами, которые проявляются в гармоническом приближении. Они также приводят к зависимости теплоемкости от массы изотопов ниже температуры Дебая из-за пропорциональности  $T_D \langle M \rangle^{-1/2}$ . Другие эффекты, связанные с  $\langle M \rangle$  относятся к ангармоническим слагаемым в межатомных потенциалах. Простейшие из них приводят к тепловому расширению, которое исчезает в гармоническом приближении, когда среднее положение атомов не зависит от температуры. За тепловое расширение ответственны ангармонические слагаемые третьего порядка, которые для моноатомных кристаллов пропорциональны  $\langle M \rangle^{-1/2}$ .

Большинство дошедших до нас работ о зависимости ангармонических эффектов от средней массы связаны с исследованием фонновых частот и ширины линии. Ширина линии (и соответствующее время жизни) при низких температурах также определяется ангармоническими процессами затухания,

которые для монокристаллов приводят к пропорциональности ширины линии  $\langle M \rangle^{-1}$ . В данном случае ширина линии может быть рассмотрена как мнимая часть ангармонической собственной энергии, действительная часть которой приводит к сдвигу значения частоты рассчитанного в рамках гармонического приближения.

Среди описанных эффектов наиболее существенным, возможно, является теплопроводность.

Менее выраженными, но не менее важными являются эффекты, связанные с изменением ширины линии фононов в рамановских спектрах. Также наблюдались частотные сдвиги, относящиеся к действительной части соответствующей собственной энергии. Частичное нарушение трансляционной инвариантности, связанное с изотопической разупорядоченностью, приводит к нарушению сохранения волнового вектора  $q$ . Соответственно, уже могут быть оптически возбуждены не только фононы с  $q=0$ . Поэтому оптические спектры образцов с изотопическим беспорядком включают слабые компоненты, которые отражают плотность фононных состояний.

### 1.2.1. Зависимость теплоемкости от изотопической массы

Измерения  $C_p$  были проведены для германия с тремя различными средними изотопическими массами  $\langle M \rangle = 70.01, 72.71$  и  $73.21$  ([16]). Ожидалось, что при низких температурах ( $T \ll T_D = 360\text{K}$ )  $C_p$  пропорциональна  $T_D^{-3}$  (т.к.  $T_D \sim \langle M \rangle^{-1/2}$ .) для данной температуры  $T$ , т.е.

$$C_p = AM^{3/2}T^3 \quad (1.3)$$

Зависимость  $T^3$  действительна только при температурах  $T < 6\text{K}$ , в области соответствующей  $T_D = 360\text{K}$ . При  $T > 6\text{K}$  необходимо увеличить значение  $A$  в выражении. Это связано с сильной нелинейностью дисперсионного

соотношения для поперечных акустических фононов (рис 1.3), а также температурной зависимостью  $T_D$ , достигающей минимума  $T_D(min)=260\text{K}$  при  $T(min)=22\text{K}$ . Данная эффективная температура Дебая соответствует средней частоте фононов и поэтому должна быть пропорциональна  $\langle M \rangle^{-1/2}$ . Следовательно, теплоемкость при  $T(min)$  должна быть пропорциональна  $\langle M \rangle^{3/2}$ . Изменение в  $\langle M \rangle^{3/2}$  между  $\langle M \rangle=70.02$  и  $73.12$  равно  $4.27\%$ . Соответствующее изменение теплоемкости  $C_p(T_D(min))$  равняется  $6.4\%$ . Измеренное значение  $6.3\%$  согласуется с предсказанным по изменению  $\langle M \rangle$ . Из-за сильной зависимости коэффициента  $A$  от  $T$ , наиболее точное измерение зависимости теплоемкости  $C_p$  от  $M$  произведено при  $T(min)$ .

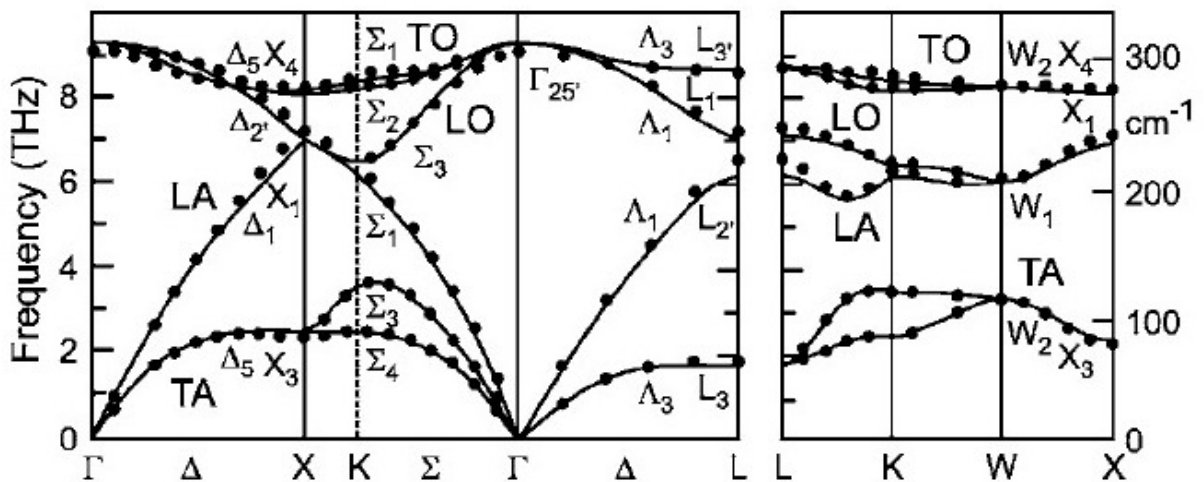


Рис. 1.3. Дисперсионные соотношения для природного германия. Сплошными линиями показаны результаты расчетов в рамках модели адиабатических зарядов на связях [17], точками показаны данные нейтронного рассеяния [18].

При более высоких температурах  $C_p$  должна стремиться к постоянному значению независящему от  $\langle M \rangle$ , в соответствии с законом Дюлонга-Пти. Действительно, обнаружено, что зависимость  $C_p$  от температуры уменьшается выше  $T(min)$  и при  $100\text{K}$   $C_p$  уже перестает зависеть от

температуры (см. рис. 2 в [16]). *Ab initio* расчеты зависимости  $C_p(T)$  от изотопической массы были недавно опубликованы в [19]. Измерения для алмаза и кремния также были недавно проведены [20, 21].

### 1.2.2. Влияние изотопической массы на параметры решетки: Тепловое расширение

Влияние колебаний решетки на параметр решетки  $a_0$  кубического кристалла может быть выражено через парциальный параметр Грюнайзена  $\gamma_{qj}$  [22, 23]:

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} = \frac{\hbar}{3BV} \sum_{qj} \gamma_{qj} \omega_{qj} \left[ n_B(\omega_{qj}) + \frac{1}{2} \right] \quad (1.4)$$

где  $V$  – объём кристалла,  $B$  – объёмный модуль и  $\gamma_{qj}$  определяется как

$$\gamma_{qj} = - \frac{\partial \ln \omega_{qj}}{\partial \ln V} \quad (1.5)$$

При высоких температурах ( $T > T_D$ )  $n_B \rightarrow kT/hv$  и тепловое расширение пропорционально  $T$ :

$$\frac{\Delta a_0}{a_0} \rightarrow \frac{2kT}{BV_c} \langle \gamma_{qj} \rangle \quad (1.6)$$

где  $V_c$  объём элементарной ячейки и  $\langle \gamma_{qj} \rangle$  усредненное по всем ветвям зоны Бриллюэна значение  $\gamma_{qj}$ .

Предполагается, что кристалл имеет два атома в элементарной ячейке. Найденная экспериментально линейная зависимость от  $T$  при высоких  $T$

экстраполируется для  $T \rightarrow 0$  к точному значению параметра  $\Delta a_0/a_0$ . Эта экстраполяция позволяет нам оценить перенормировку  $\Delta a_0/a_0$  из-за нулевых колебаний:

$$\left( \frac{\Delta a_0}{a_0} \right)_{T=0} = \frac{\hbar}{BV_c} \langle \gamma_{qj} \omega_{qj} \rangle \cong \frac{\hbar}{BV_c} \langle \omega_{qj} \rangle \langle \gamma_{qj} \rangle \quad (1.7)$$

Использование выражений 1.6 и 1.7 для оценки перенормировки  $\Delta a_0/a_0$  для нулевых колебаний проиллюстрировано на рис 1.4 для кремния.

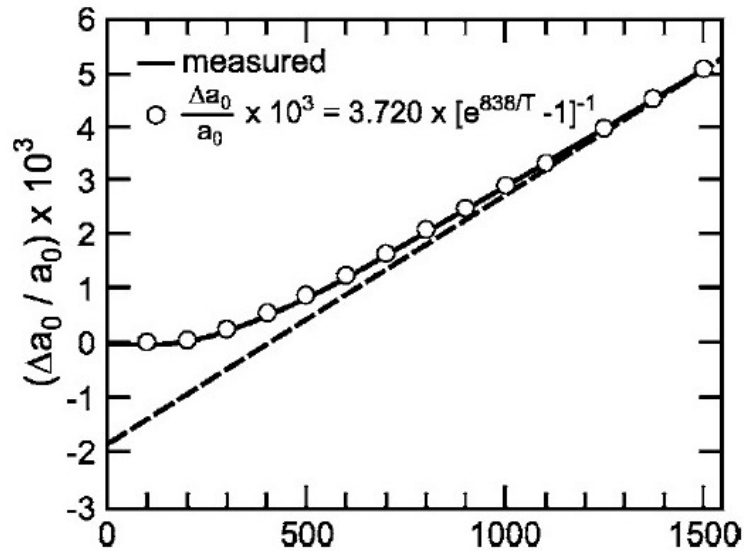


Рис. 1.4. Зависимость линейного расширения  $\Delta a_0/a_0$  от температуры для кремния. Сплошной кривой представлены рентгеновские данные. Точками показана подгонка этих данных одноосцилляторной частотой. Пунктирной линией показана экстраполяция к  $T=0$  для определения перенормировки  $\Delta a_0/a_0$  в нулевой точке.

Получено значение  $\Delta a_0/a_0 = 1.9 \cdot 10^{-3}$ . Выражение 1.7 дает ещё один способ для перенормировки в монокристаллах. Для таких кристаллов данное выражение может быть записано как

$$\left(\frac{\Delta a_0}{a_0}\right)_{T=0} = C\langle\omega_{qj}\rangle = D\langle M\rangle^{-1/2} \quad (1.8)$$

Определение  $a_0$  для двух значений  $\langle M\rangle$  позволяет определить  $D$  и, соответственно, перенормировку для любых значений  $\langle M\rangle$ . Измерения  $(\Delta a_0/a_0)_{T=0}$  для нескольких значений усредненной изотопической массы проведены для алмаза [24], для германия [25-27] и для кремния [26]. Получены следующие значения  $(\Delta a_0/a_0)_{T=0}$  при изменении  $\langle M\rangle$  на 1 а.е.м.,  $7.5*10^{-5}$  для алмаза,  $3*10^{-5}$  для кремния и  $8.8*10^{-6}$  для германия. Данные значения, согласно выражению (1.8) соответствуют перенормировке  $(\Delta a_0/a_0)_{T=0}$  равной  $-3.9*10^{-3}$  для алмаза,  $-1.7*10^{-3}$  для Si и  $-1.3*10^{-3}$  для Ge. Эти значения хорошо согласуются со значениями полученными методом линейной экстраполяции:  $-3.7*10^{-3}$  для алмаза [28],  $-1.9*10^{-3}$  для Si (рис. 1.4) и  $-1.2*10^{-3}$  для Ge [29].

Ещё один способ для оценки перенормировки основывается на выражениях (1.6) и (1.7). Перенормировка может быть получена из наклона высокотемпературной асимптотики зависимости  $\Delta a_0/a_0$  от  $T$ , что позволит определить приближенное значение средней частоты  $\langle\omega_{qj}\rangle$ . Последнее может быть получено из одноосцилляторной подгонки зависимости  $\Delta a_0/a_0$  от  $T$  с помощью выражения (1.4). Подобная процедура была проведена для алмаза [30] и Si [31]. Значения перенормировки  $\Delta a_0/a_0$  при  $T=0$  полученные с помощью этой процедуры равны для алмаза и Si  $-3.9*10^{-3}$  и  $-2*10^{-3}$  соответственно. Для Ge, по данным статьи [29],  $(\Delta a_0/a_0)_{T=0}=-1.8*10^{-3}$ .

Таким образом, можно рассчитать динамику кристаллической решетки в квазигармоническом приближении, включая эффекты, зависящие от массы и температуры. Эти эффекты дают вклад в сдвиг фононных частот.



### 1.2.3. Влияние ангармонических эффектов на фононные частоты и ширину линии

В гармоническом приближении частота является однозначной функцией  $q$  для каждой фононной ветви. Ангармонические эффекты, а также флуктуации массы изотопов, приводят к замене четкой зависимости  $\omega$  от  $q$  на спектральную функцию, обычно Лоренцеву функцию частоты с центром при  $\omega_{qj}$ . Лоренциан имеет ширину линии на полувысоте  $\Gamma_{qj}$  и слегка смещен на величину  $\Delta_{qj}$  относительно значения в гармоническом приближении ( $\omega_{qj}' = \omega_{qj} + \Delta_{qj}$ ). Было бы очень интересно определить  $\Gamma_{qj}$  и  $\Delta_{qj}$ , и их зависимости от температуры и изотопного состава для всех  $q$  точек и ветвей зоны Бриллюэна. К сожалению, стандартные методы неупругого рассеяния нейтронов обычно не обладают достаточным разрешением для решения этой задачи, также как и недавно разработанная методика рентгеновского рамановского рассеяния. Тем не менее, несколько точек из зоны Бриллюэна были исследованы для германия [32, 33] и для алмаза [34].

В свете ограниченности применимости методов неупругого рассеяния нейтронов, изотопное замещение становится весьма полезным для измерения фононных дисперсионных отношений в кристаллах содержащих природные изотопы, которые сильно поглощают нейтроны. Наиболее яркий случай это кадмиевые соединения, которые содержат изотоп  $^{113}\text{Cd}$ , один из сильнейших поглотителей медленных нейтронов.

Главным механизмом, определяющим значение ширины линии  $\Gamma_{qj}$ , и соответствующее время жизни, является распад на два фонона с сохранением энергии и волнового вектора. Время жизни связано с  $\Gamma$  как

$$\tau_{qj} \approx \Gamma_{qj}^{-1} \quad (1.9)$$

где  $\tau$  выражено в секундах, а  $\Gamma$  в рад/сек. Здесь мы ограничимся рассмотрением фононов с  $q=0$  ( $\Gamma$  точка, центр зоны Бриллюэна), поскольку данные фононы можно легко исследовать рамановской спектроскопией.

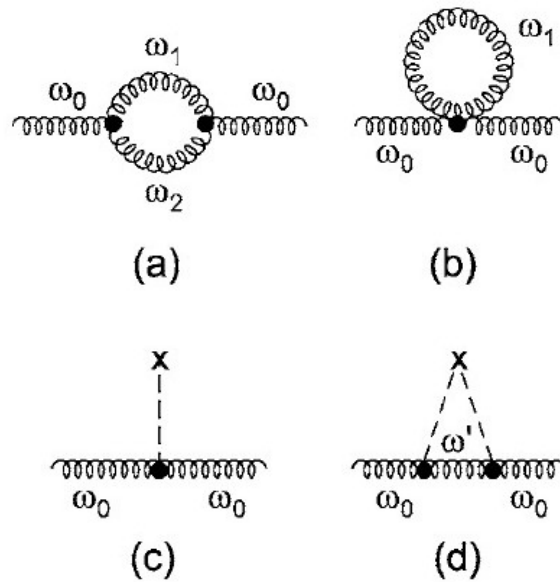


Рис. 1.5. (a) Диаграмма Фейнмана, описывающая ангармоническую собственную энергию третьего порядка для фонона с частотой  $\omega_0$ . (b) Диаграмма, представляющая ангармоническую поправку четвертого порядка к частоте  $\omega_0$ . (c) Поправка первого порядка из за разности масс в данном узле. Это слагаемое исчезает в приближении виртуального кристалла. (d) Диаграмма собственной энергии, соответствующая процессу рассеяния фонона с частотой  $\omega_0$  в состояние с промежуточной частотой  $\omega'$  дефектом массы.

Ангармонический распад одного фонона на два, изображенный в виде диаграммы Фейнмана на рисунке 3а, относится к наименьшему порядку ангармоничности. Предположим для простоты, что для  $qj$ -го распадающегося фонона  $q$  находится в центре зоны Бриллюэна. Следовательно, для двух фононов, на которые он распадается, можем записать

$$\omega_{0j} = \omega_{q_1j_1} + \omega_{-q_1j_2} \quad (1.10)$$

Это единственный ангармонический процесс третьего порядка, который возможен при  $T=0$ . При конечной температуре некоторые фононы уже возбуждены и поэтому возможно рождение фонона при одновременном уничтожении уже существующего фонона:

$$\omega_{0j} = \omega_{q_1j_1} - \omega_{q_1j_2} \quad (1.11)$$

Процессы (1.10) называются процессами сложения, в то время как процессы (1.11) процессами вычитания. Поскольку последние появляются только при сравнительно высоких температурах, они не играют важной роли при рассмотрении изотопических эффектов.

Вычисление диаграммы на рис. 1.5(a) приводит к комплексной величине, называемой ангармонической собственной энергией.  $\Sigma = \Sigma_r + i\Sigma_i$ , которая в общем случае зависит от частоты. Спектральная функция частоты  $\omega$  в гармоническом приближении для изотопически чистого кристалла может быть записана как

$$A_{0j}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{[\omega - \omega_{0j} - \Delta]^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1.12)$$

Где  $\Gamma/2 = -\Sigma_i$  и  $\Delta = \Sigma_r$ . В (1.12) неявно принято, что  $\Delta$  и  $\Gamma$  малы по сравнению с  $\omega_{0j}$ .

Диаграмма на рисунке 1.5(b) описывает ангармонические процессы 4 порядка взятые как возмущение первого порядка, в то время как на рис. 1.5(a) вихрь третьего порядка появляется дважды, т.е. соответствует возмущениям второго порядка. Эффект описанный на диаграмме 1.5(b) соответствует реальному частотному сдвигу, который должен быть добавлен к  $\Delta$  на рис.

1.5(a), но не дает вклада в ширину линии  $\Gamma$ . Оба вклада в  $\Delta$  имеют схожие температурную и массовую зависимости, и будут рассматриваться как единая величина  $\Delta(\omega)$ , если противное не оговорено. Необходимо также добавить к  $\Delta$  эффект теплового расширения, включая эффекты нулевой точки, которые влияют на гармоническую частоту в квазигармоническом приближении через соответствующий параметр Грюнайзена.

Процессы сложения из выражения (1.10) задаются золотым правилом Ферми:

$$\Gamma(\omega_{0j}) = |V_3|^2 N_{d2}(\omega_{0j})(1 + n_{B1} + n_{B2}) \quad (1.13)$$

Где  $V_3$  – ангармонический матричный элемент,  $N_{d2}(\omega_{0j})$  представляет плотность состояний для суммы двух фононов, на которые распадается фонон с частотой  $\omega_{0j}$ , а  $n_{B1}$ ,  $n_{B2}$  факторы Бозе-Эйнштейна, соответствующие этим двум фононам. Для процессов вычитания получается такое же выражение, но со слагаемым  $n_{B1}-n_{B2}$  в скобках. Это слагаемое, очевидно, исчезает при  $T \rightarrow 0$ . Выражение (1.13) становится линейным по  $T$  при высоких температурах и в пределе  $T \rightarrow 0$  экстраполируется к конечному значению, которое соответствует эффекту нулевой точки.

Исследуем зависимость в выражении (1.13) от массы  $M$  для моноатомного кристалла. Ангармонический матричный элемент  $|V_3|^2$  пропорционален произведению фононных амплитуд  $\langle u_0^2 \rangle \cdot \langle u_1^2 \rangle \cdot \langle u_2^2 \rangle$ , т.е.  $M^{3/2}$  при  $T \rightarrow 0$ . Плотность состояний обратно пропорциональна максимальной частоте, т.е.  $M^{1/2}$ , поэтому  $\Gamma(\omega_{0j})$  должна быть пропорциональна  $M^1$  при  $T \rightarrow 0$ . При  $T \rightarrow \infty$   $\Gamma(\omega_{0j})$  пропорциональна  $M^{1/2}$ , но отношение  $\Gamma(\omega_{0j})/\omega_{0j}$  становится независимым от  $M$ . Зависимость от  $M^1$  для  $T \approx 0$  представлена на рисунке 1.6 для рамановских частот четырех изотопически чистых образцов германия ( $M \approx 70, 73, 74, 76$ ). Ширина двух дополнительных изотопически «загрязненных» образцов (натуральный

образец и образец  $^{70}\text{Ge}_{0.5} \text{ } ^{76}\text{Ge}_{0.5}$ ) также представлены на рисунке 1.6 для иллюстрации эффекта флуктуации массы.

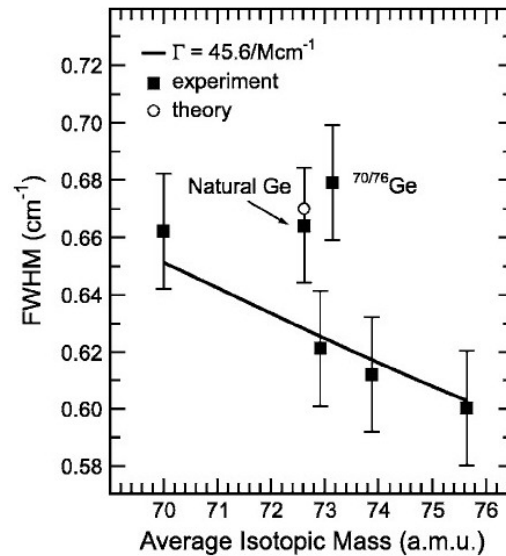


Рис. 1.6. Рамановская фононная ширина линии германия в зависимости от средней массы  $\langle M \rangle$  измеренная при 10К с лазерным возбуждением на длине волны 6471 Å. Прямая линия представляет предсказанную пропорциональность  $\langle M \rangle^{-1}$  для ангармонической ширины линии. Кругом показана ангармоническая ширина линии природного Ge плюс рассчитанный эффект массового беспорядка. [35].

Для описания температурной зависимости  $\Gamma(\omega_0)$  нужно решить, как разделить  $\omega_0$  на  $\omega_1 + \omega_2$ . Это зависит от того, какой из вкладов в плотность состояний  $N_{d2}(\omega_0)$  наиболее существенен.

Было показано экспериментально и теоретически, что в случаях германия и кремния наиболее простая возможная подстановка  $\omega_1 = \omega_2 = \omega_0/2$  не работает также хорошо как подстановка  $\omega_1 = 2\omega_0/3$  и  $\omega_2 = \omega_0/3$  [36]. Рис иллюстрирует измеренный сдвиг частоты рамановского фонона в кремнии при увеличении температуры. Как говорилось выше, данный сдвиг имеет три вклада: вклад от теплового расширения плюс вклады представленные на диаграммах рис. 1.5(a) и 1.5(b). Наиболее сложный вклад соответствует

реальной части собственной энергии  $\Sigma_r$  (рис. 1.5(a)), который может быть записан как [37]:

$$\Sigma_r(\omega_0) = \frac{|V_3|^2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' N_{d2}(\omega')}{\omega_0^2 - \omega'^2} (1 + n_{B1} + n_{B2}) d\omega' \quad (1.14)$$

где интеграл понимается как главная часть Коши и  $|V_3|$  как среднее значение.

Для Si и Ge  $N_{d2}(\omega)$  простирается от  $\omega'=0$  до  $\omega'=2\omega_0$ . Часть  $N_{d2}$  при  $\omega'>\omega_0$  вносит вклад в отрицательное слагаемое выражения (1.14), тогда как  $N_{d2}$  при  $\omega'<\omega_0$  вносит вклад в положительное слагаемое. Можно предположить, что последнее меньше первого, потому что включает акустические фононы и соответствующие матричные элементы должны исчезать при  $\omega_1$  или  $\omega_2 \rightarrow 0$  [37]. Поэтому суммарный сдвиг определяемый выражением (1.14) должен иметь знак показанный на рис. 1.6. Было показано с помощью расчетов ab initio, что вклад процесса на рис. 1.5(b) в  $\Delta$  также отрицательный и таким же является вклад теплового расширения. Более того, эти вклады могут все быть представлены с помощью факторов Бозе-Эйнштейна такими же, как и в выражении (1.13) (с  $\omega_1=\omega_2$ ). Подгонка под экспериментальные точки может быть осуществлена с использованием суммы двух усредненных факторов Бозе-Эйнштейна  $\Delta_0 \sim I + n_{B1} + n_{B2}$ , где  $\omega_1$  и  $\omega_2$  варьируемые параметры. Рисунок 1.6 иллюстрирует подобную подгонку для рамановской частоты в кремнии. Случайным совпадением можно объяснить тот факт, что полученные подгонкой частоты совпадают с теми, что определяют температурную зависимость  $\Gamma_0$ . Заметим, что при низких температурах изменение  $\Delta$  с  $T$  пропорционально  $T^5$ . Однако, в настоящее время ни существующие экспериментальные данные, ни расчеты не обладают достаточной точностью для объяснения природы этой зависимости.

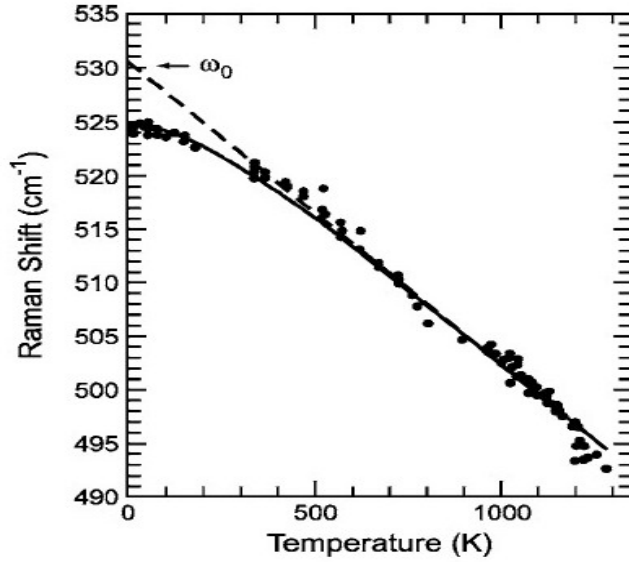


Рис. 1.7. Температурная зависимость рамановской частоты для кремния. Сплошной кривой представлена подгонка с использованием подстановки  $\omega_1=2\omega_2=2\omega_R/3$ , с учетом эффекта теплового расширения. Штриховая линия иллюстрирует экстраполяцию к  $T=0$  для оценки чистой гармонической частоты  $\omega_0$ . [38].

С помощью метода линейной экстраполяции из рис 1.7 была получена ангармоническая перенормировка  $\Delta_0(0)=-6 \text{ см}^{-1}$  при  $T=0$ . Ещё один метод для определения  $\Delta_0(0)$  подгонка под рамановские частоты, измеренные для  $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ , следующего выражения

$$\omega_0(\langle M \rangle) = \omega_0 \sqrt{\frac{28}{\langle M \rangle}} + \Delta_0(0) \frac{28}{\langle M \rangle} \quad (1.15)$$

которая дает  $\Delta_0(0)=-5.4 \text{ см}^{-1}$  и частоту  $\omega_0=530.2$  для натурального кремния. Последняя удивительно хорошо согласуется с недавними расчетами *ab initio* ( $\omega_0=531 \text{ см}^{-1}$ , [39]).

### 1.3. Фононные эффекты, связанные с изотопическим беспорядком

#### 1.3.1. Теплопроводность

В изоляторах и полупроводниках (при температурах меньше энергии запрещенной зоны) теплопроводность определяется фононами, преимущественно акустическими. Простейшее выражение для теплопроводности  $k$  можно записать как:

$$k(T) = \frac{1}{3} \langle v_{ph} \rangle l_{ph}(T) C_p(T) \quad (1.16)$$

Где  $\langle v_{ph} \rangle$  - средняя скорость фононов,  $l_{ph}(T)$  длина свободного пробега фононов, и  $C_p(T)$  теплоемкость. Основная задача в теории теплопроводности это расчет длины свободного пробега  $l_{ph}(T) = \tau_{ph}(T) \langle v_{ph} \rangle$ , что является достаточно сложной задачей из-за наличия нескольких механизмов рассеяния дающих вклад в  $l_{ph}(T)$ . Простейшим из механизмов рассеяния является рассеяние акустических фононов на флуктуациях изотопической массы. Кроме того, эффективность этого механизма можно изменять для данного материала при фиксированной температуре, что невозможно в случае других механизмов рассеяния. Этот механизм наиболее понятен при рассмотрении столкновений фононов в виртуальном кристалле с различными изотопами в узлах решетки. Такое рассеяние эквивалентно рассеянию Рэлея (фотонов) на точечных дефектах. В пределах приближения Дебая, фононы с частотой  $\omega$  дают вклад в  $\tau_{ph}$ :

$$\tau_{ph}^{-1} = A \omega^4, \text{ где } A = \frac{g_2 V}{4\pi \langle v_{ph} \rangle^3} \quad (1.17)$$



где  $V$  – объём занимаемый изотопом и параметр массовой флуктуации  $g_2$  определяется как:

$$g_2 = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{\langle M \rangle^2} \quad (1.18)$$

В выражении (1.18) угловые скобки обозначают усреднение по всем изотопам данного атома в кристалле.

Изотопический эффект в теплопроводности был предсказан Померанчуком [40]. Ранние исследования  $k(T)$  для LiF и зависимость его от  $g_2$  изотопов лития можно найти в статье [41]. Обсудим далее результаты, полученные для германия [42, 43], кремния [44] и алмаза [45].

На рисунке 1.8 представлены данные по теплопроводности для образцов германия с различным изотопным составом. Буквами (M) и (S) обозначены измерения, произведенные с теми же образцами в Москве или Штутгарте соответственно. Общий вид зависимости характерен для большинства изоляторов и полупроводников, хотя положение максимума  $T_m$  и соответствующее абсолютное значение  $k(T_m)$  различаются для разных материалов. Можно считать с достаточной точностью, что  $T_m$  не зависит от изотопного состава данного материала, тогда как  $k(T_m)$  сильно уменьшается с увеличением параметра массовой флуктуации  $g_2$  (в 13 раз). Данная зависимость  $k(T_m)$  от  $g_2$  возможно самый сильный массовый изотопический эффект наблюдавшийся в твердых телах.

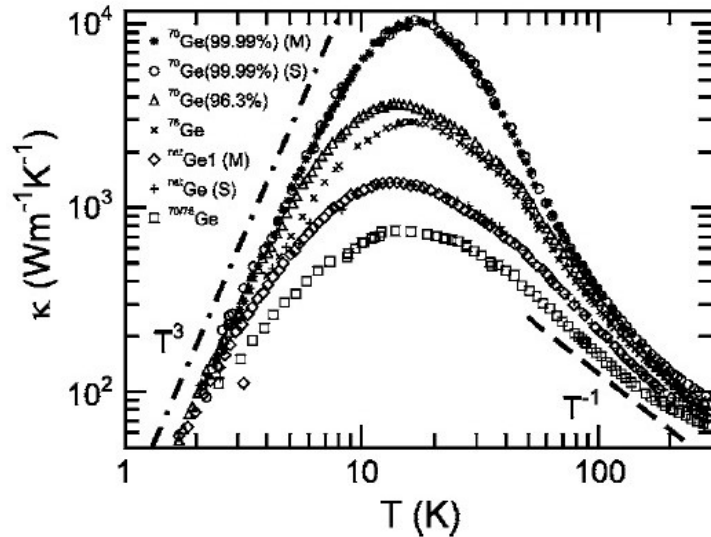


Рис. 1.8. Зависимость теплопроводности от температуры для пяти образцов германия с различным изотопным составом:  $^{70}\text{Ge}(99.99\%)$ ,  $^{70}\text{Ge}(96.3\%)$ ,  $^{76}\text{Ge}(86\%)$ ,  $^{\text{nat}}\text{Ge}1$ , и  $^{70/76}\text{Ge}$ . Два образца  $^{70}\text{Ge}(99.99\%)$  и  $^{\text{nat}}\text{Ge}1$  были измерены на двух различных экспериментальных установках, в Штутгарте (S) и Москве (M). Пунктирная линия описывает закон  $T^3$ , характерный для случая чистого рассеяния на границах, тогда как штриховая линия – зависимость  $1/T$  характерная для фононного рассеяния при высоких температурах. [43].

Кривые на рис. 1.8 имеют три различных области:

- (a) Ниже 8 К зависят от температуры как  $T^3$ , как предсказывает выражение (1.16), если  $l_{ph}$  не зависит от  $T$ . Такая зависимость происходит из пропорциональности теплоемкости  $T^3$ .
- (b) Имеют максимум около  $T_m \approx 18$  К, значение которого, как уже отмечалось, сильно зависит от параметра  $g_2$ .
- (c) Выше 20 К,  $k(T)$  быстро уменьшается с увеличением температуры.

В области (a) длина свободного пробега  $l_{ph}$  порядка размера образца и в основном определяется столкновениями со стенками. Теплопроводность, как свойство материала не определяется однозначно, а зависит от размеров образца, его формы, ориентации, а также поверхностной обработки.

В области (b)  $k$  обычно четко определенное свойство объемного материала;

$T_m \approx 20$  К для кремния, а для алмаза  $T_m \approx 80$  К. Большое значение  $k(T_m)$ , полученное в изотопически чистых образцах дает возможность использовать такие материалы в случаях, когда генерируется большое количество тепла, которое нуждается в отводе. Подобное применение использовалось для изотопически чистого алмаза, для которого  $k(T_m)$  в три раза выше, чем для природного материала [46].

В области (c) преобладают ангармонические процессы. Эти процессы также работают и в областях (a) и (b), однако не дают большого вклада в тепловое сопротивление, поскольку не влияют на тепловой поток. При достаточно высоких температурах, становятся возможными процессы суммирования, в которых два фонона превращаются в один, с выходом квазиимпульса за пределы зоны Бриллюэна. Перенос фонона за пределы зоны Бриллюэна (umklapp процессы) обращает знак энергетического потока для этого фонона и, следовательно, дает вклад в тепловое сопротивление. Для того чтобы umklapp процессы были эффективны, необходимо наличие фононов с достаточно большой энергией, поэтому эти процессы экспоненциально зависят от температуры ( $\sim e^{-C/T}$ ).

Не углубляясь в детали, отметим, что в полуэмпирических расчетах, с помощью которых описаны зависимости на рис. 1.8 [43], использовался одинаковый набор ангармонических параметров рассеяния для всех образцов, и варьировалось только изотопическое рассеяние согласно выражению (1.17).

Измерения теплопроводности были также проведены для кремния  $^{28}\text{Si}$ , результаты которых сравнивались с результатами полученными в природных образцах [44]. Показано, что  $k(T_m)$  в 6 раз выше в моноизотопном кремнии  $^{28}\text{Si}$ . При 300 К увеличение теплопроводности составило 60%. Данный эффект позволил бы использовать  $^{28}\text{Si}$  при комнатной температуре в приборах, в которых необходимо отводить большое количество тепла. К

сожалению, недавно было показано, что измерения для  $^{28}\text{Si}$  были ошибочными. Новые измерения с хорошей воспроизводимостью показали увеличение  $k(T)$  для образца  $^{28}\text{Si}$  только на 10% [47]. Тем не менее, увеличение теплопроводности в 2 раза при температуре 77К было подтверждено, что может быть полезным при конструировании компонентов работающих при этой температуре, таких как окна, зеркала и дифракционные элементы для синхротронного излучения [46].

До недавнего времени все теории теплопроводности были строго феноменологические и использовали приближение времени релаксации. В последние годы, наблюдался существенный прогресс в направлении теорий *ab initio* развитых в [48] и [49]. В этих работах авторы использовали двух- и трёхчастичные потенциалы, полученные подгонкой фононных дисперсионных соотношений и соответствующих ангармонических свойств с помощью одного усредненного параметра Грюнайзена. Таким образом, они определили коэффициенты взаимодействия третьего порядка для всех возможных трёхфоонных комбинаций. Далее было решено уравнение Больцмана для фоонного переноса без использования приближения времени релаксации. Однако, как и прежде использовался такой параметр, как время рассеяния, для описания рассеяния на границах в области низких температур (а). Данная теория позволила достаточно хорошо описать теплопроводность алмаза, Ge и Si, и наблюдаемые изотопические эффекты.

### **1.3.2. Собственная энергия фононов при изотопическом беспорядке**

В предыдущем разделе описывалось влияние изотопического беспорядка на теплопроводность. Данный эффект связан с рассеянием акустических фононов на флуктуациях массы, описываемых параметром  $g_2$ . Обсудим эквивалентные эффекты для оптических фононов, в особенности для тех, которые могут наблюдаться в рамановской спектроскопии. Эти эффекты представлены на диаграммах Фейнмана (c) и (d) на рис. 1.5. Процесс на

диаграмме (с) исчезает, если мы примем приближение виртуального кристалла для невозмущенного кристалла. Ограничивая себя только этими диаграммами, мы тем самым предполагаем использование теории возмущений до второго порядка, что справедливо, если параметр  $g_2$  мал в сравнении с характерной шириной фононной полосы нормированной к частоте. Такое приближение оправданно для рассматриваемых полупроводников.

		Natural	$^{12}\text{C}_{0.85} \text{ } ^{13}\text{C}_{0.15}$	$^{12}\text{C}_{0.63} \text{ } ^{13}\text{C}_{0.37}$	$^{12}\text{C}_{0.53} \text{ } ^{13}\text{C}_{0.47}$	$^{12}\text{C}_{0.18} \text{ } ^{13}\text{C}_{0.82}$
Diamond	$\langle M \rangle$	12.01	12.15	12.37	12.47	12.82
	$g_2$	7	86	152	160	90
	$\Gamma_{0i}$	0	1.4	4.0	5.5	3.8
	$\Delta_{0i}$	0	3	5	6	4
		Natural	$^{28}\text{Si}_{0.75} \text{ } ^{30}\text{Si}_{0.25}$	$^{28}\text{Si}_{0.50} \text{ } ^{30}\text{Si}_{0.50}$	$^{28}\text{Si}_{0.25} \text{ } ^{30}\text{Si}_{0.75}$	$^{30}\text{Si}^a$
Si <sup>a</sup>	$\langle M \rangle$	28.1	28.5	28.8	29.5	29.7
	$g_2$	20	92	114	88	48
	$\Gamma_{0i}$	0	0.05	0.06	0.07	0.04
	$\Delta_{0i}$	0.1	0.8	1.2	0.7	0.4
		Natural	$^{70}\text{Ge}_{0.5} \text{ } ^{76}\text{Ge}_{0.5}$			
Ge <sup>b</sup>	$\langle M \rangle$	72.6	72.8			
	$g_2$	59	153			
	$\Gamma_{0i}$	0.035	0.06			
	$\Delta_{0i}$	0.34	1.06			
		Natural	$^{116}\text{Sn}_{0.5} \text{ } ^{124}\text{Sn}_{0.5}$	$^{112}\text{Sn}_{0.5} \text{ } ^{124}\text{Sn}_{0.5}$		
$\alpha$ -Sn	$\langle M \rangle$	118.7	120	118.1		
	$g_2$	33	110	258		
	$\Gamma_{0i}$	0	0.036	0.04		
	$\Delta_{0i}$	0.02	0.7	1.8		

Таблица 2. Изотопически смешанные кристаллы моноатомных полупроводников, которые использовались для определения действительной ( $\Delta_{0i}$ ) и мнимой ( $-\Gamma_{0i}/2$ ) частей фононной собственной энергии обусловленной изотопическим беспорядком. Значение  $g_2$  необходимо помножить на  $10^{-5}$ . Значения энергии выражены в  $\text{см}^{-1}$ .

На рисунке 1.5(d) показана диаграмма собственной энергии схожая с диаграммой на рис 1.5(a), но с вершинами соответствующими упругому рассеянию на статических массовых флуктуациях. Действительная и мнимая

части соответствующей собственной энергии описываются выражениями схожими с (1.13) и (1.14), где  $N_{d2}$  замещается однофононной плотностью состояний  $N_{d1}$ . Ангармонический матричный элемент замещается матричным элементом взаимодействия с разностью масс (в формализме виртуального кристалла), который потом необходимо усреднить по всем узлам решетки. Результирующий вклад в ширину линии для кубического моноатомного кристалла [50, 51]:

$$\Gamma_{0i} = \frac{\pi}{12} g_2 \omega^2 N_{d1}(\omega_0) \quad (1.19)$$

Где  $N_{d1}$  плотность однофононных состояний на частоте  $\omega_0$  фононов, собственная энергия которых рассматривается. Действительная часть собственной энергии  $\Delta_{0i}$ , задается выражением

$$\Delta_{0i} = \frac{g_2 \omega_0^2}{24} \int_0^{\infty} \frac{\omega'}{\omega_0 - \omega'} N_{d1}(\omega') d\omega' \quad (1.20)$$

Отметим, что только промежуточные состояния, которые сохраняют частоту  $\omega_0$ , дают вклад в (1.19), а все состояния  $\omega'$  (т.е. виртуальные переходы) дают вклад в (1.20). Состояния, для которых  $\omega' < \omega_0$  приводят к сдвигу частоты вверх, тогда как состояния с  $\omega' > \omega_0$  сдвигают частоту вниз и происходит некоторая компенсация, исключая высокочастотные фононы (рамановские фононы Ge, Si,  $\alpha$ -Sn) которые смещают частоты только вверх. В этом причина сравнительно больших значений  $\Delta_{0i}$  приведенных в таблице для алмаза, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn. Отметим, однако, что значения  $\Gamma_{0i}$  в этой таблице довольно малы, кроме случая алмаза, что проиллюстрировано на рис. 1.9, где приведены линии рамановских спектров для кремния (а) и алмаза (б) для нескольких изотопных композиций.

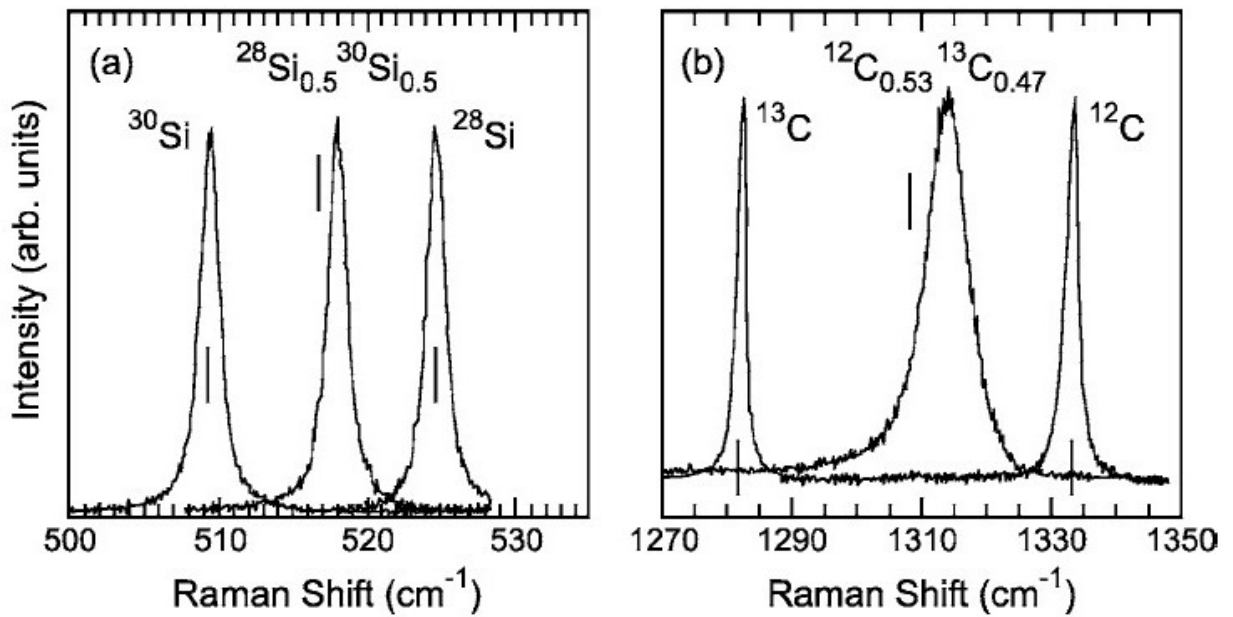


Рис. 1.9. Низкотемпературные рамановские спектры (а) кремния с несколькими концентрациями изотопов. Никакого уширения для образца  $^{28}\text{Si}_{0.5}^{30}\text{Si}_{0.5}$  невооруженным глазом не заметно. (б) Алмаз, с тремя различными концентрациями изотопов. Заметно сильное уширение для изотопически разупорядоченного образца. Вертикальные линии показывают ожидаемое положение пика при отсутствии изотопического беспорядка.

На рисунке 1.9(б) отчетливо видно увеличение ширины линии для изотопически смешанных образцов в сравнении с моноизотопными, тогда как на рисунке 1.9(а) такого увеличения не видно. Однако, при обработке измеренных спектров, удалось обнаружить вклад массовой разупорядоченности составляющий порядка 10% от величины ангармонического вклада для Si, Ge,  $\alpha$ -Sn (таблица 2), в то время как для алмаза вклад массовой разупорядоченности даже больше, чем ангармонический вклад. Такая внушительная разница связана с тем фактом, что  $\omega_0$  (соответствующая центру зоны Бриллюэна) является максимальной фонной частотой для Si, Ge,  $\alpha$ -Sn, но для алмаза максимальная частота находится вне центра зоны Бриллюэна. В выражении (1.19)  $N_{dl}$  исчезает, когда рамановская частота максимальна, и нет фонных состояний, в

которые рамановский фоновый может упруго рассеяться. Для алмаза, максимальная фоновая частота лежит не в центре зоны Бриллюэна и упругое рассеяние рамановского фоновый становится возможным (рис. 1.10).

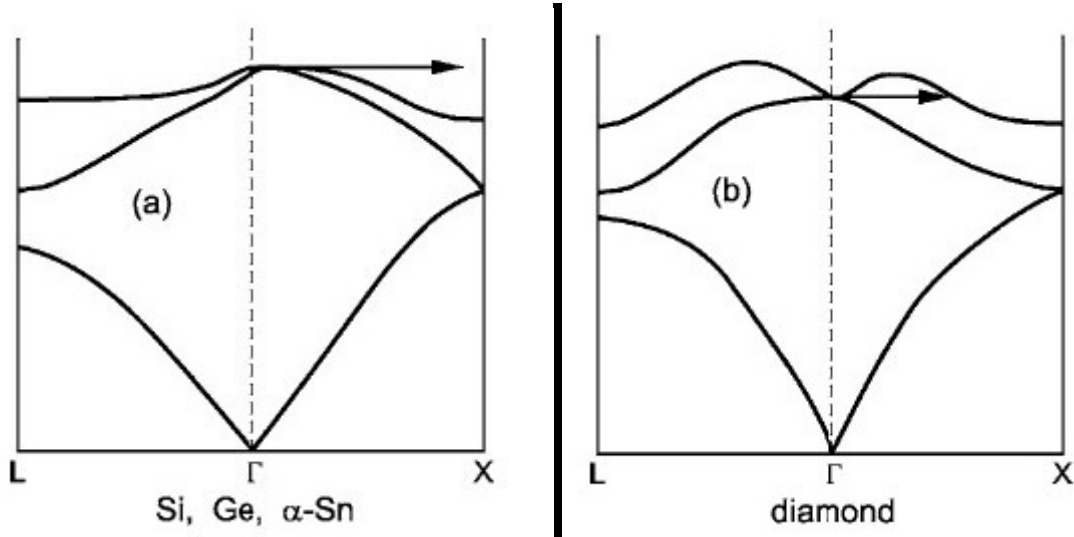


Рис. 1.10. Схематические диаграммы процессов, которые дают вклад в индуцированное изотопическим беспорядком уширение линий рамановских фононов. (а) Упругие процессы рассеяния невозможны для Si, Ge,  $\alpha$ -Sn. (б) Благодаря реентерабельности дисперсионного соотношения при  $q=0$ , для алмаза возможны упругие процессы.

Малое значение  $\Gamma_{0i}$  в таблице для Si, Ge,  $\alpha$ -Sn рассматривается как остаточный вклад появляющийся в высших порядках теории возмущений. Ангармоничность уширяет  $\omega_0$  и, следовательно, генерирует вокруг  $\omega_0$  конечную плотность состояний  $N_{dl}$  в которые фоновый с частотой  $\omega_0$  может рассеяться. Поэтому малое значение  $\Gamma_{0i}$  для Si, Ge,  $\alpha$ -Sn можно качественно объяснить как эффект возмущений высших порядков включающих ангармоничность и изотопический беспорядок [32, 38].

Даже если  $\Gamma_{0i}$  достаточно мало,  $\Delta_{0i}$  может быть большим из-за того, что вклады всех частот  $\omega'$  в интеграл (1.19) положительны, когда частота  $\omega_0$  максимальная фоновая частота. В случае алмаза имеется небольшая область



с  $\omega' > \omega_0$ , которая дает отрицательный вклад в  $\Delta_{0i}$ . Однако, этот вклад мал и сдвиг остается положительным (см. таблица 2). На рисунке 1.11 показаны измеренные частоты  $\omega_0$  при воздействии эффектов ангармоничности и беспорядка, для кристаллов кремния  $^{28}\text{Si}_x^{30}\text{Si}_{1-x}$  с шестью различными значениями  $x$ .

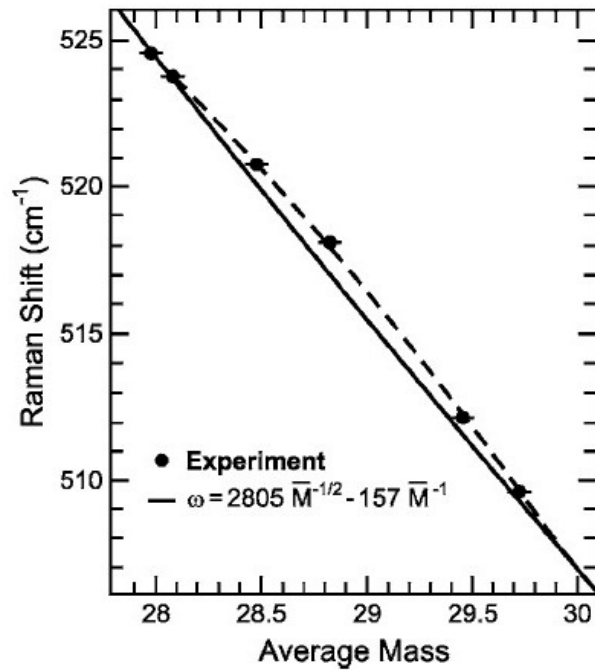


Рис. 1.11. Измеренные рамановские сдвиги фононной оптической моды в кремнии в зависимости от изотопического состава. Сплошной линией показана зависимость от массы, ожидаемая для моноизотопных кристаллов, с учетом ангармонической перенормировки. [38].

Сплошная линия описывает поведение виртуального кристалла с ангармоническими поправками. Пунктирная линия, проведенная через экспериментальные точки, включает эффекты массового беспорядка, которые могут быть описаны [38] следующим выражением:

$$\Delta_{0i} = 4.2x(1 - x) \quad (1.21)$$

Расчеты, основанные на выражении (1.19) дают значение 6 для множителя в (1.21). Сдвиги, рассчитанные с помощью (1.19) для Ge,  $\alpha$ -Sn, и алмаза также хорошо согласуются с измеренными значениями. Расчеты *ab initio* этого эффекта, на основе рассмотрения колебаний большой суперячейки содержащей несколько изотопов (т.е. без использования теории возмущений), дали  $\Delta_{oi}=1.1 \text{ см}^{-1}$  для  $^{70}\text{Ge}_{0.5}^{76}\text{Ge}_{0.5}$ , хорошо согласующееся с экспериментальными данными и с результатами, вычисленными с помощью (1.20) [52].

### 1.3.3. Рамановское рассеяние, индуцированное изотопным беспорядком

Принято считать, что рамановские и ИК спектры связаны только с возбуждениями в окрестностях центра зоны Бриллюэна ( $q \approx 0$ ). Это соответствует действительности, если кристаллы совершенны как структурно, так и изотопически. Каждый составной элемент должен быть изотопически чистым. В случае алмаза, Si, Ge и  $\alpha$ -Sn с природной композицией изотопов данное представление неверно. Поэтому, по-меньшей мере следует ожидать частичного нарушения закона сохранения  $q$  для перечисленных природных кристаллов, и ещё более значительный эффект для кристаллов с 50% содержанием тяжелого и легкого изотопов. Для таких кристаллов, рамановские и ИК спектры должны, в принципе, содержать широкую компоненту, отражающую плотность состояний  $N_{dl}$ .

Выражения (1.12) и (1.19) позволяют понять природу спектра плотности состояний индуцированных беспорядком. Из выражения (1.12) получаем для  $\omega - \omega_{0j} - \Delta \gg \Gamma/2$ ,  $\Delta$ ,

$$A_0 \approx \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2} \quad (1.22)$$

Заменяя выражение (1.19) на (1.22), после замены  $\omega_0$  на  $\omega$ , находим

$$A(\omega) \approx \frac{1}{24} g_2 \frac{\omega^2 N_{d1}(\omega)}{(\omega - \omega_0)^2} \quad (1.23)$$

В хорошем приближении, форма линии спектров индуцированных массовым беспорядком описывается выражением (1.23). Отметим, что знаменатель увеличивает порцию  $N_{d1}(\omega)$  для частот  $\omega$  близких к  $\omega_0$ , т.е. в области поперечных оптических фононов в  $N_{d1}(\omega)$ . Следовательно, акустические фононы очень сложно наблюдать в индуцированных беспорядком спектрах.

Спектры, соответствующие выражению (1.23), или его более сложной версии полученной в приближении когерентного потенциала [53, 38], получены для изотопически смешанных алмаза [54], Si [38] (рис. 1.12), Ge [32] и  $\alpha$ -Sn [55].

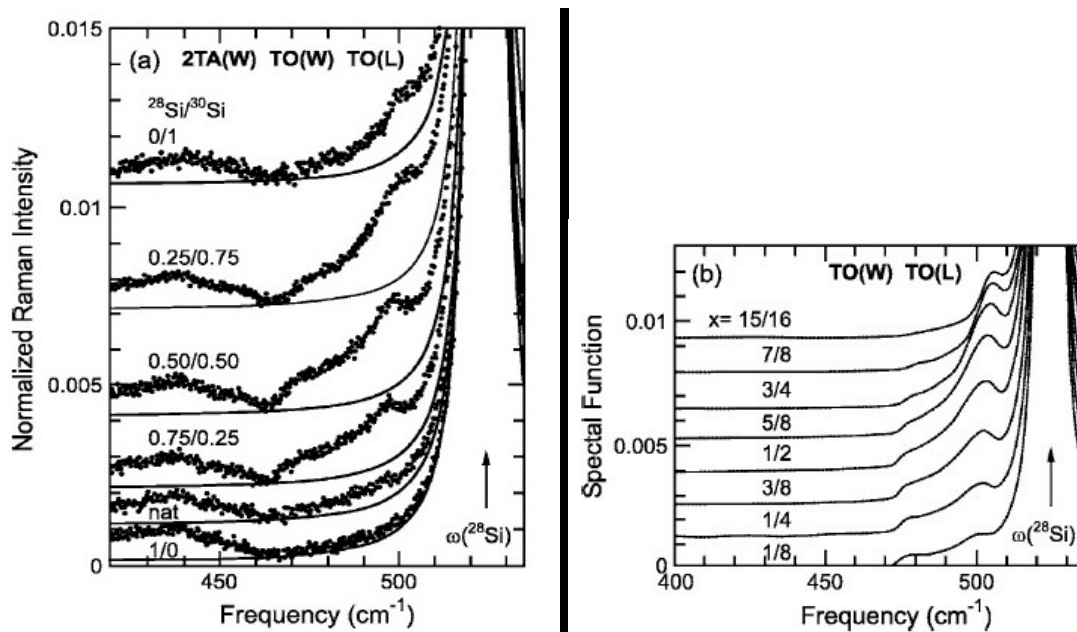


Рис. 1.12. (a) Спектры шести кристаллов кремния с различным изотопным составом. Показана индуцированная беспорядком плотность состояний в диапазоне 460-510  $\text{cm}^{-1}$ . (b) Спектры рассчитанные с помощью выражения (1.12) с использованием зависящих от частоты  $\Gamma(\omega)$  и  $\Delta(\omega)$  для различных значений  $x=^{28}\text{Si}/^{30}\text{Si}$ . Заметно сходство с экспериментальными результатами.

#### 1.4. Формулировка задач исследований

Из приведенного литературного обзора видно, что:

1. Спиновые изотопические эффекты исследовались преимущественно импульсным ЭПР (методом спинового эхо), в то время как методом ЭПР с непрерывной СВЧ накачкой данные эффекты исследовались мало. Вопрос о зависимости ширины линии ЭПР от концентрации магнитных ядер изучался весьма поверхностно, и полученная из общих соображений зависимость, хорошо описывающая данные эксперимента при высоких концентрациях изотопа  $^{29}\text{Si}$ , необоснованно экстраполируется в область малых концентраций. Кроме того, при оценке вклада ССТВ в ширину линии ЭПР при малых концентрациях  $^{29}\text{Si}$  пренебрегают влиянием дополнительных механизмов уширения, хотя простой анализ экспериментальных данных говорит о несостоятельности такого подхода.

2. Фононные изотопические эффекты в твердых телах проявляются в таких свойствах твердых тел, как теплопроводность, теплоемкость, параметр решетки, тепловое расширение, ширина линии фононов в рамановской спектроскопии. Накоплен большой экспериментальный материал по отмеченным эффектам и дано приемлемое теоретическое объяснение большинству наблюдаемых эффектов. Однако в литературе полностью отсутствуют сведения о влиянии изотопических фононных эффектов на ЭПР дефектов и примесей в полупроводниках, на процессы спин-решеточной релаксации.

Исходя из этого, были сформулированы следующие задачи настоящей работы.

1. Всестороннее исследование зависимости вклада ССТВ в ширину линии ЭПР от концентрации магнитных ядер экспериментально, методами компьютерного моделирования, а также аналитическими методами. Установление влияния различного рода факторов, таких как, степень

локализации спиновой плотности парамагнитного центра, наличие дополнительных механизмов однородного уширения на вклад ССТВ.

2. Исследование влияния изотопного состава на процессы спин-решеточной релаксации в ЭПР дефектов и примесей в кремнии в широком диапазоне температур. Исследование влияния предыстории образца, методов его получения на экспериментальные зависимости. Сравнение влияния рассеяния фононов на изотопическом беспорядке и дефектах структуры на процессы спин-решеточной релаксации.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Техника эксперимента

Запись спектров ЭПР производилась на спектрометре РЭ-1306 в X-диапазоне СВЧ ( $\lambda=3$  см) на частоте модуляции магнитного поля 100 кГц. Для проведения измерений при пониженных температурах необходимо было термостатировать образец. Для этого использовались сосуды дьюара 1 со специально разработанным фторопластовым наконечником 2 (рис. 2.1). В цилиндрическом резонаторе, использовавшемся в ЭПР измерениях, стенки дьюара попадают в пучность электрического поля. В отличие от стекла, фторопласт обладает меньшим тангенсом диэлектрических потерь, что приводит к меньшим потерям в добротности резонатора и выигрышу в чувствительности спектрометра по сравнению с использованием полностью стеклянного дьюара. Кроме того, появилась возможность увеличить диаметр внутренней трубки, что позволило работать с более крупными образцами. Внутренний объем дьюара вакуумировался при помощи цеолитовой ловушки 8. В качестве хладагента использовался жидкий азот, который заливался в объем 6, отгороженный от отростка дьюара с помощью затвора из ваты 7. Теплообмен с образцом осуществлялся через медный держатель 3, спаянный с сапфировым стержнем 4, к которому крепился образец 5. Сапфир использован вследствие его высокой теплопроводности и малых диэлектрических потерь. На конце медного держателя, находящегося под пробкой, была намотана катушка из резистивного сплава, пропускающая ток через которую можно было повышать температуру образца вплоть до комнатной температуры и выше. Для охлаждения образцов ниже температуры кипения жидкого азота (62 – 77 К), использовалась специальная насадка 9, которая позволяла откачивать пары азота из внутреннего объема дьюара с помощью насоса. Для исследований при температурах порядка 10К использовался жидкий гелий.

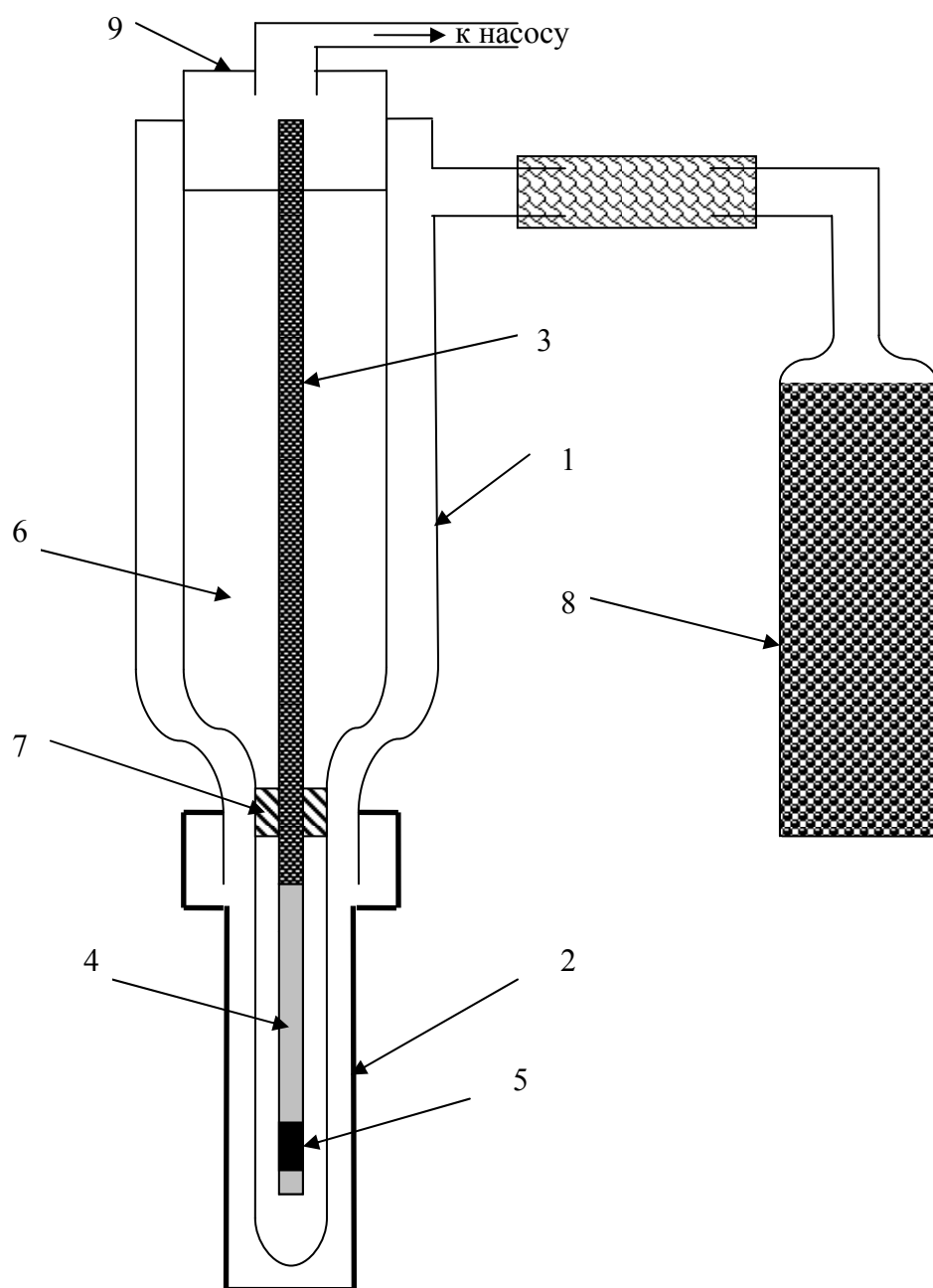


Рис. 2.1. Конструкция криостата для ЭПР исследований.

Конструкция дьюара аналогична приведенной на рисунке, за исключением серебряного покрытия стенок дьюара. Серебрение препятствует проникновению ИК излучения во внутренний объем дьюара, которое затрудняет достижение гелиевых температур. Измерение температуры образца во всех случаях осуществлялось при помощи термпоры медь-константант.

## 2.2. Исследованные образцы

Одна из серий исследованных образцов имела следующее содержание изотопов  $^{28}\text{Si}$  ( $99.896\pm 0.024\%$ ),  $^{29}\text{Si}$  ( $0.090\pm 0.022\%$ ),  $^{30}\text{Si}$  ( $0.014\pm 0.003\%$ ). Изотопный состав определялся методом лазерной масс-спектрометрии [56]. Образцы монокристаллического кремния были выращены бестигельной зонной плавкой из шихты на основе поликристаллического кремния-28, имели электропроводность n-типа и содержали по данным [56, 57] лазерного масс-спектрометрического анализа, ИК-спектроскопии и эффекта Холла примеси кислорода  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , углерода  $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , мелкие электрически активные примеси на уровне  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Структурное совершенство образцов определяли методом рентгеновской двухкristальной дифрактометрии и методом селективного травления. Образцы представляли собой блочные монокристаллы с углом разориентировки блоков  $\sim 40$  угл. сек. Плотность дислокаций в их объеме (исключая границы между областями) составляла  $10^4 \text{ см}^{-2}$ . Образцы природного изотопного состава были выращены по той же технологии и имели аналогичный примесный состав и структурное совершенство. Исследовали также образцы промышленно выпускаемого монокристаллического кремния марки КДБ-2000 природного изотопного состава, выращенного по методу Чохральского и обладающего более совершенной кристаллической структурой по сравнению с кристаллами, полученными бестигельной зонной плавкой. Плотность дислокаций в этих образцах менее  $10^2 \text{ см}^{-2}$ , содержание кислорода, углерода и мелких электрически активных примесей, менее  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  и  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ , соответственно.

Оборванные связи в монокристаллических образцах создавались измельчением кремния в алундовой ступке. Средний размер кристаллита в полученном порошке составлял около 5 мкм. Степень измельчения в пределах ошибки измерения не влияла на ширину линии ЭПР.



<b>Порошки, облученные образцы</b>		
Содержание изотопов	Тип проводимости,	Технология роста. Содержание примесей.
$^{28}\text{Si}$ (99.896±0.024)%, $^{29}\text{Si}$ (0.090±0.022)%, $^{30}\text{Si}$ (0.014±0.003)%	n – типа	FZ – без затравки. O – $10^{16} \text{ см}^{-3}$ C – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ мелкие примеси – $10^{14} \text{ см}^{-3}$
Природный состав изотопов.		
Природный состав изотопов КДБ – 2000	p – типа	Методом Чохральского. O – $10^{18} \text{ см}^{-3}$ C – $10^{17} \text{ см}^{-3}$ мелкие примеси – $10^{14} \text{ см}^{-3}$
<b>Поликристаллы</b>		
Содержание изотопов		
$^{28}\text{Si}$ (99.896±0.024)%, $^{29}\text{Si}$ (0.090±0.022)%, $^{30}\text{Si}$ (0.014±0.003)%		
Природный состав изотопов		
<b>Легированные хромом образцы</b>		
Содержание изотопов	Тип проводимости	Технология роста. Содержание примесей.
$^{28}\text{Si}$ - 99,873 % $^{29}\text{Si}$ - 0,095 % $^{30}\text{Si}$ - 0.032 %	p – типа $\rho \sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	FZ – с затравкой из $^{28}\text{Si}$ O – $10^{16} \text{ см}^{-3}$ C – $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ мелкие примеси – $10^{15} \text{ см}^{-3}$
Природный кремний (фирма Waker)	p – типа $\rho \sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	Методом Чохральского. O – $10^{18} \text{ см}^{-3}$ In – $10^{15} \text{ см}^{-3}$

Таблица. 3. Параметры исследованных образцов.

Интенсивность сигнала ЭПР в порошке уменьшалась при длительном хранении (в течение нескольких суток), при этом ширина линии ЭПР

медленно возрастала, что, по-видимому, связано с диффузией кислорода и ростом поверхностного окисла. Поэтому, измерения ЭПР проводились сразу после измельчения образца до того, как ширина линии заметно изменялась.

Поликристаллические образцы кремния, обогащенного изотопом кремния-28, а также природного изотопного состава, получались при осаждении кремния из силана на молибденовую проволоку при температуре  $\sim 850^\circ\text{C}$ . Образцы поликристаллического кремния не измельчались, т.к. они содержали заметную долю оборванных связей, образованных в процессе осаждения.

Облучение пластин монокристаллов кремния-28 и натурального кремния ионами неона производилось на ускорителе ИЛУ-3 при комнатной температуре. Энергия ионов составляла 40 кэВ, доза  $6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , плотность тока  $10 \text{ мкА/см}^2$ . В результате облучения на образцах создавался поверхностный аморфизованный слой с высокой плотностью оборванных связей, имевший толщину  $\sim 100 \text{ нм}$ .

Для легирования хромом использовались монокристаллы кремния р-типа с удельным сопротивлением  $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , содержащие изотопы  $^{28}\text{Si}$ -99,873 % ат.,  $^{29}\text{Si}$ -0,095 % ат.,  $^{30}\text{Si}$ -0,032 % ат. Образцы содержали примесь кислорода на уровне  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Легирование хромом проводилось путём диффузии из источника  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$ , в кварцевой ампуле в атмосфере осушенного азота. Образец кремния с источником помещались в ампулу, внутри графитового контейнера. Таким образом, понижалась вероятность диффузии изотопической примеси из материала кварцевой ампулы в образец. Была получена концентрация ионов хрома  $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Также использовались монокристаллы кремния с природной композицией изотопов р-типа с удельным сопротивлением  $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , легированные индием, с содержанием кислорода на уровне  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация ионов хрома составила  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Для понижения концентрации ионов хрома образцы кремния нагревались до температуры порядка  $100^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Методы определения скорости спин-решеточной релаксации

В данной работе для определения скорости спин-решеточной релаксации использовались два метода - по температурному изменению ширины линии спектра ЭПР и метод непрерывного насыщения. Известно, что когда действуют одновременно несколько независимых уширяющих линию факторов, каждый из которых по отдельности приводит к лоренцевой или гауссовой форме линии, результирующая линия представляет собой свертку лоренцевых и гауссовых компонент. Поэтому для выделения релаксационного вклада, который, как известно, приводит к лоренцевой форме линии, необходимо производить операцию деконволюции свертки (см. раздел 2.4). Далее с помощью выражения приведенного ниже, можно определить скорость спин-решеточной релаксации  $T_1^{-1}$ , зная релаксационный вклад  $\delta B_r$ .

$$T_1^{-1} = \gamma \cdot \delta B_r \quad (2.1)$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

При низких температурах, когда зависящий от температуры релаксационный вклад в ширину линии становится, сравним с погрешностью измерений, для определения скорости спин-решеточной релаксации используется метод непрерывного насыщения. Для этого снимаются зависимости амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ,  $Y(P)$ , и по точке экстремума зависимости определяется величина поля  $H_1$  в резонаторе, при котором амплитуда сигнала максимальна. Далее с помощью следующего выражения ([58], стр. 393) определяется скорость спин-решеточной релаксации.

$$T_1^{-1} = \frac{gH_1^2}{1.96 \cdot 10^{-7} \cdot \Delta H_{pp}^0} \quad (2.2)$$

С помощью величины  $\Delta H_{pp}^0$ , входящей в данное выражение, учитывается время спин-спиновой релаксации парамагнитного центра, поэтому необходимо исключить из  $\Delta H_{pp}$  вклад суперсверхтонкого взаимодействия с магнитными ядрами, поскольку время передачи энергии от парамагнитного центра к системе магнитных ядер на несколько порядков величины больше времени спин – спиновой релаксации. При малых концентрациях парамагнитных центров, времена взаимодействия между идентичными спинами также весьма велики, однако спин-спиновый канал релаксации может быть эффективным при наличии большого количества примесей и дефектов структуры, попавших в образец в ходе процесса роста кристалла.

## 2.4. Метод определения вклада ССТВ в ширину линии при одновременном действии двух уширяющих механизмов

Если спектральная линия уширяется в результате одновременного и независимого действия гауссова и лоренцева механизмов, то амплитуда линии поглощения выражается следующим образом [59]:

$$Y_{\nu,b} = \frac{b}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-x^2} dx}{b^2 + (\nu - x)^2} \quad (2.3)$$

где  $b$  есть мера отношения ширины лоренцевой линии  ${}^L\Delta H_{1/2}$  к ширине гауссовой линии  ${}^G\Delta H_{1/2}$

$$b = (\ln 2)^{1/2} \frac{{}^L\Delta H_{1/2}}{{}^G\Delta H_{1/2}} \quad (2.4)$$

а  $\nu$ -расстояние от центра линии  $H_0$  в единицах  ${}^G\Delta H_{1/2}/2\ln 2$

$$\nu = 2(\ln 2)^{1/2} \frac{H - H_0}{{}^G\Delta H_{1/2}} \quad (2.5)$$

Выражение (2.3) представляет собой свертку линий гауссовой и лоренцевой формы. У конкретной резонансной линии ширины  ${}^G\Delta H_{1/2}$  и  ${}^L\Delta H_{1/2}$  являются константами, так что  $Y$  является функцией только от разности  $(H-H_0)$ :

$$Y(H - H_0) = \frac{(\ln 2)^{1/2}}{\pi} \frac{{}^L\Delta H_{1/2}}{{}^G\Delta H_{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-x^2} dx}{\left(\frac{{}^L\Delta H_{1/2}}{{}^G\Delta H_{1/2}}\right)^2 \ln 2 + \left[2(\ln 2)^{1/2} \frac{H - H_0}{{}^G\Delta H_{1/2}} - x\right]^2} \quad (2.6)$$

Для выделения вклада одного из механизмов уширения линии необходима операция деконволюции свертки. Задача упрощается в том случае, когда известен вклад одного из механизмов уширения. Тогда с помощью выражения (2.6) можно построить график зависимости гауссова вклада  ${}^G\Delta H_{1/2}$  в ширину линии от ширины результирующей линии  ${}^Y\Delta H_{1/2}$ , при условии, что Лоренцев вклад  ${}^L\Delta H_{1/2}$ -константа. На рисунке 2.2 приведен подобный график при  ${}^L\Delta H_{1/2}=0.1$  мТл.

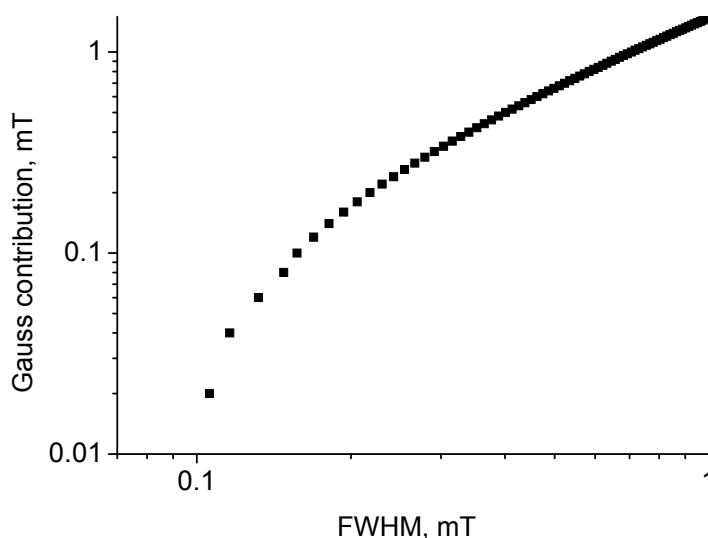


Рис. 2.2. Зависимость гауссова вклада  ${}^G\Delta H_{1/2}$  в ширину линии от ширины результирующей линии  ${}^Y\Delta H_{1/2}$ .  ${}^L\Delta H_{1/2}=0.1$  мТл.

С помощью данного графика можно определить гауссов вклад, и таким образом решается задача деконволюции свертки.

### 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВКЛАДА ССТВ В ШИРИНУ ЛИНИИ ЭПР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЯДЕР $^{29}\text{Si}$

#### 3.1. Компьютерное моделирование вклада ССТВ в ширину линии

Для численного расчета вклада ССТВ в ширину линии была разработана программа, которая позволяла моделировать линию поглощения ЭПР для заданного парамагнитного центра и заданной концентрации лигандных магнитных ядер. Программа была написана на языке Си в среде программирования Borland C++ 5.02.

Расчеты проводились для глубоких центров вакансии  $\text{V}^-$ , железа  $\text{Fe}^+$ , хрома  $\text{Cr}^+$  и мелкого донорного центра фосфора в кремнии, для которых известны константы сверхтонкого взаимодействия, определенные методом двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [60-63].

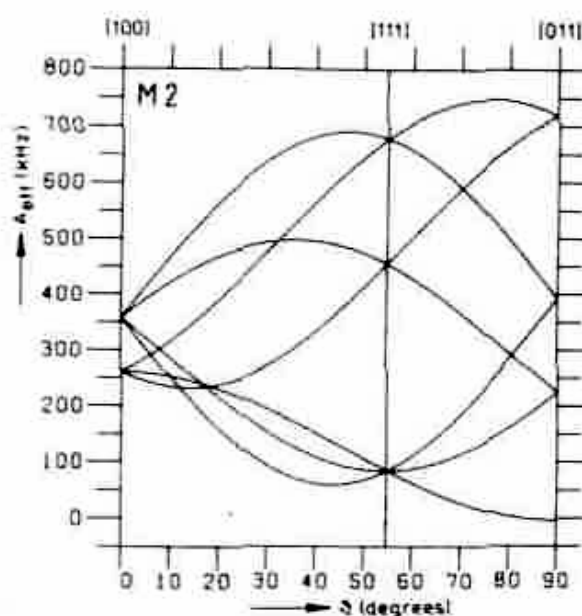


Рис. 3.1. Угловая зависимость спектра ДЭЯР для иона внедрения  $\text{Fe}^+$  в Si [61].

На рис. 3.1 представлена одна из угловых зависимостей спектра ДЭЯР для иона  $Fe^+$  в кремнии. Вид зависимости существенно отличается для ядер, занимающих узлы решетки с различной симметрией. Подобные зависимости описываются с помощью тензора второго ранга, у которого можно выделить изотропную и анизотропную части. В работе для расчета использовались только изотропные константы. Влияние анизотропных констант на результаты расчета будет рассмотрено ниже.

Рассматривалась система, состоящая из  $10^5$  невзаимодействующих между собой парамагнитных центров со спином  $1/2$ . Предполагалось, что каждый парамагнитный центр может взаимодействовать только с магнитными ядрами, распределенными в пределах ближайших к парамагнитному центру 50-ти координационных сфер, охватывающих 1550 атомов кремния. Данное предположение оправдано, поскольку плотность электронной волновой функции для парамагнитного центра спадает экспоненциально при удалении от центра. Для каждого парамагнитного центра генерировалось случайное распределение заданного количества ядер со спином  $1/2$ , со случайным знаком проекции спина на выделенное направление, и рассчитывалось резонансное поле для данного центра по формуле:

$$B_{sh} = B_0 + \frac{\sum_i m_{I,i} A_i}{g\mu_B} \quad (3.1)$$

где  $B_0$  – центр резонансной линии без сверхтонкого сдвига,  $A_i$  – сверхтонкая константа взаимодействия  $i$ -го ядра с парамагнитным центром,  $m_{Ii}$  – проекция спина  $i$ -го ядра на направление магнитного поля. Каждому центру ставилась в соответствие резонансная линия поглощения формы Лоренца единичной амплитуды и шириной от 0.1 до 1 Гс. Искомый спектр представлял собой сумму резонансных линий поглощения всех



парамагнитных центров. Расчет проводился в интервале концентрации магнитных ядер (0.06-97)%. Для определения вклада ССТВ в ширину линии производилась операция деконволюции свёртки, описанная в разделе 2.4 главы 2.

Как показала соответствующая проверка,  $10^5$  парамагнитных центров вполне адекватно описывают свойства нашей системы. На рис. 3.2 приведены линии поглощения и первые производные линий поглощения спектров ЭПР железа, рассчитанные для  $10^5$  и  $10^7$  парамагнитных центров.

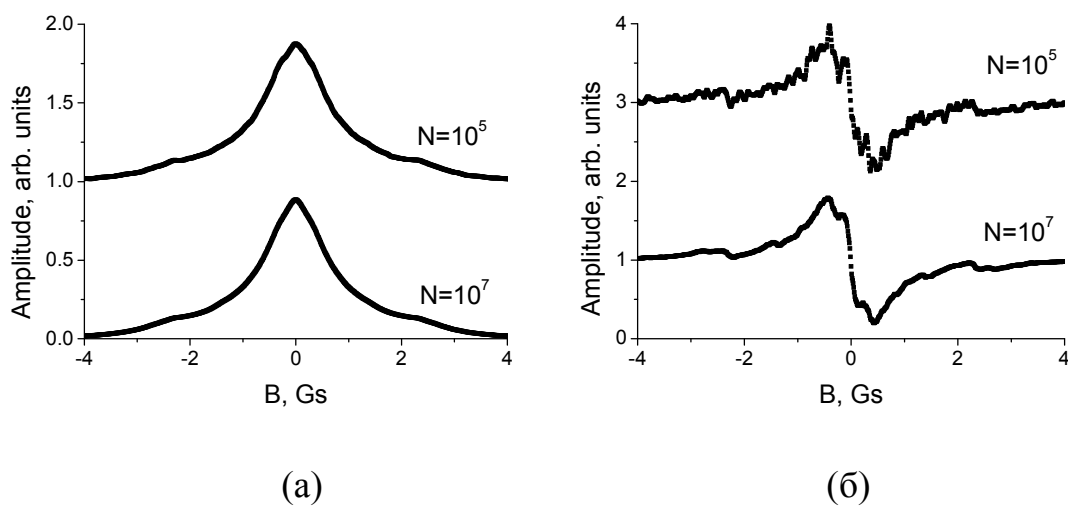


Рис. 3.2. Линия поглощения (а) и производная линии поглощения (б) для иона железа  $Fe^+$  в кремнии при исходной ширине линии 0.25 Гс. Концентрация магнитных ядер  $^{29}Si=4.7\%$ .

Видно, что первая производная более чувствительна к числу парамагнитных центров в системе. При большем числе центров линия получается более сглаженной, однако форма линии, её амплитуда и ширина не чувствительны к размеру системы, в то время как время расчета увеличивается на два порядка. Поэтому выбранное число центров  $10^5$  представляется оптимальным для расчета зависимости вклада суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии от концентрации магнитных ядер.

### 3.1.1. Центры с глубокими уровнями

Расчетные кривые для вакансии, хрома и железа представлены на рисунке 3.3. Видно, что в интервале малых концентраций от 0.06% до 5% ширина линии возрастает линейно с увеличением концентрации магнитных ядер изотопа  $^{29}\text{Si}$ , а в интервале больших концентраций (> 40%) зависимость приобретает корневой характер.

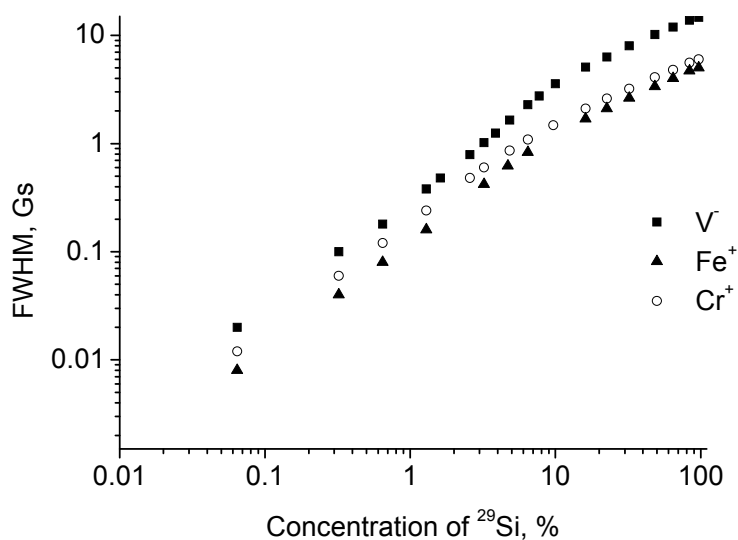


Рис. 3.3. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектров ЭПР вакансии  $\text{V}^-$ , железа  $\text{Fe}^+$  и хрома  $\text{Cr}^+$  от концентрации магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$ . Исходная ширина линии 1 Гс.

Как видно из рисунка, зависимость для центра железа проходит ниже зависимости для иона хрома. Данные центры во многом похожи, большая часть спиновой плотности сосредоточена внутри первой координационной сферы, и около 25% распределено по лигандным атомам кремния в пределах 8 координационных сфер для железа и 9 координационных сфер для хрома [61, 62]. Оба парамагнитных иона являются центрами внедрения в кремнии [64]. Наблюдаемое различие связано с отличием  $g$ -факторов данных

центров: у  $\text{Fe}^+$   $g=3.524$ , а у  $\text{Cr}^+$   $g=1.9978$ . Парамагнетизм иона хрома имеет чисто спиновую природу, а у железа заметный вклад вносит орбитальный момент иона. Для вакансии по данным [60] 100% спиновой плотности распределено по 50 координационным сферам, с чем связан большой вклад суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии спектров ЭПР, по сравнению с ионами хрома и железа во всем диапазоне концентраций магнитных ядер.

На рис. 3.4 приведена зависимость среднеквадратичного отклонения, получаемого при описании формы расчетных линий стандартными формами линий Лоренца и Гаусса, от концентрации магнитных ядер для вакансии в кремнии. Как можно видеть из рисунка, по мере увеличения концентрации магнитных ядер форма линии переходит от линии формы Лоренца к линии формы Гаусса. На рис. 3.5-3.6 приведены рассчитанные линии для малой (рис. 3.5) и большой (рис. 3.6) концентрации магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$ , и проведено сравнение с линиями стандартной формы Лоренца и Гаусса.

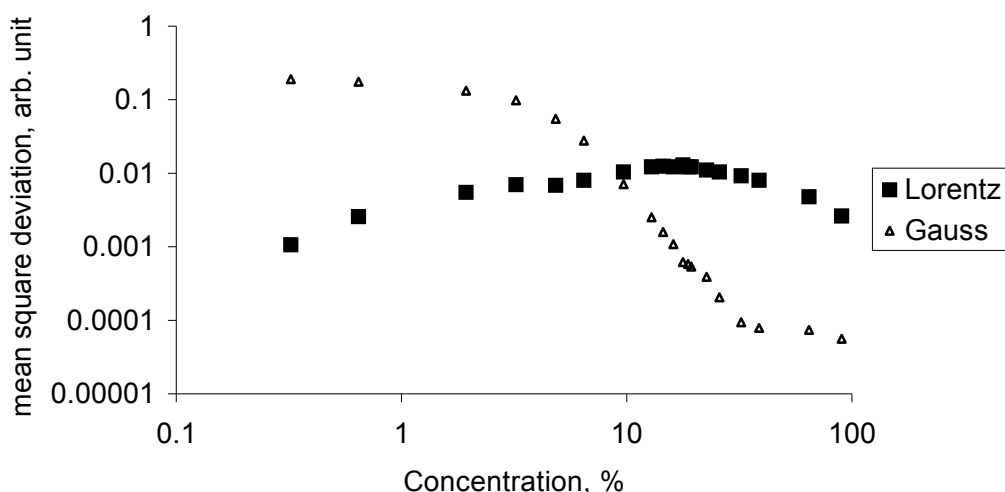


Рис. 3.4. Среднеквадратическое отклонение расчетной кривой от линий стандартной формы Лоренца и Гаусса, в зависимости от концентрации магнитных ядер, для вакансии в кремнии.

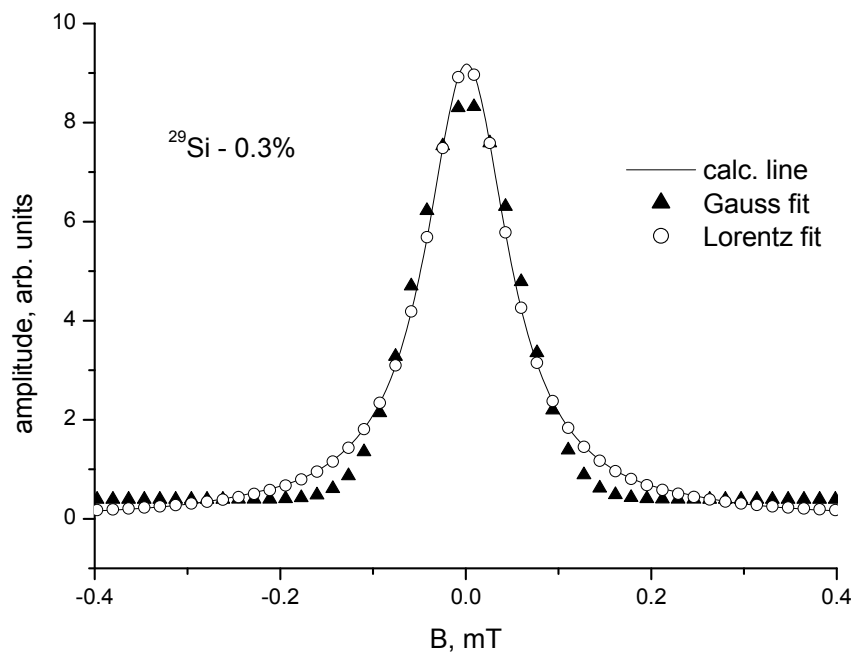


Рис. 3.5. Сравнение рассчитанной линии для вакансии с линиями стандартной формы Гаусса и Лоренца. Концентрация  $^{29}\text{Si} - 0.3\%$ .

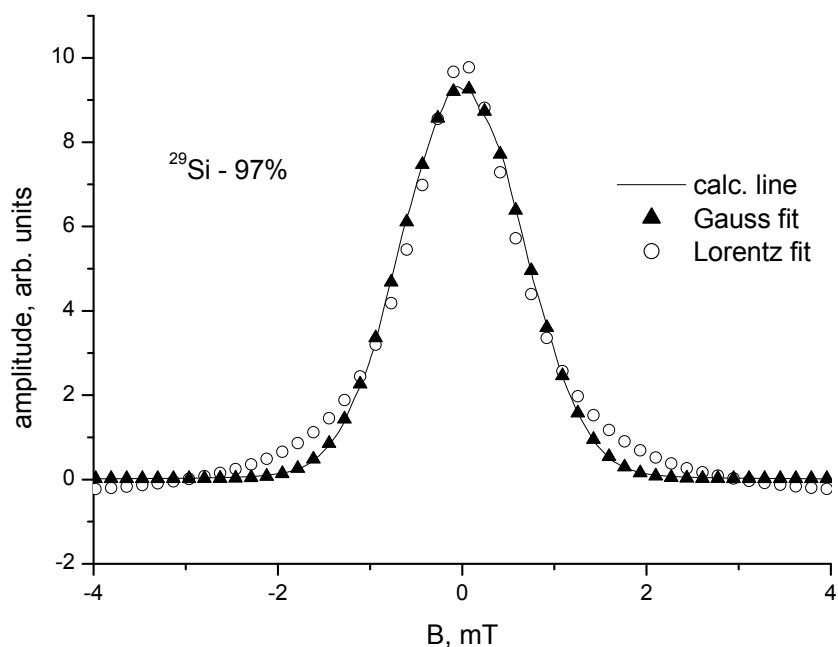


Рис. 3.6. Сравнение рассчитанной линии для вакансии с линиями стандартной формы Гаусса и Лоренца. Концентрация  $^{29}\text{Si} - 97\%$ .

Обычно в реальных условиях существует одновременно несколько механизмов уширяющих линию. Поэтому представляло интерес выяснить, изменится ли вид расчетных зависимостей при наличии дополнительных механизмов уширения линии. В рамках описанной модели другие уширяющие факторы могут быть учтены путём варьирования ширины исходной линии. На рисунках 3.7-3.9 приведены зависимости вклада ССТВ от концентрации магнитных ядер для вакансии, хрома и железа при различной ширине исходной линии.

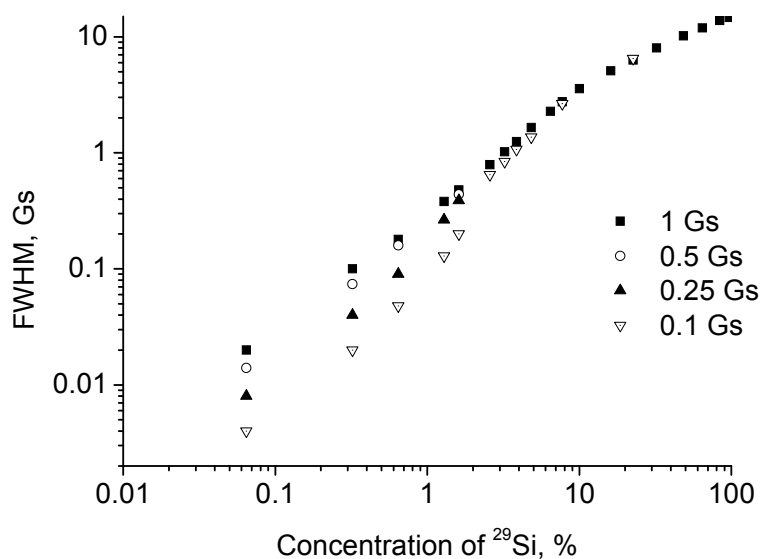


Рис. 3.7. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектра ЭПР вакансии  $\text{V}^-$  от концентрации магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$ .

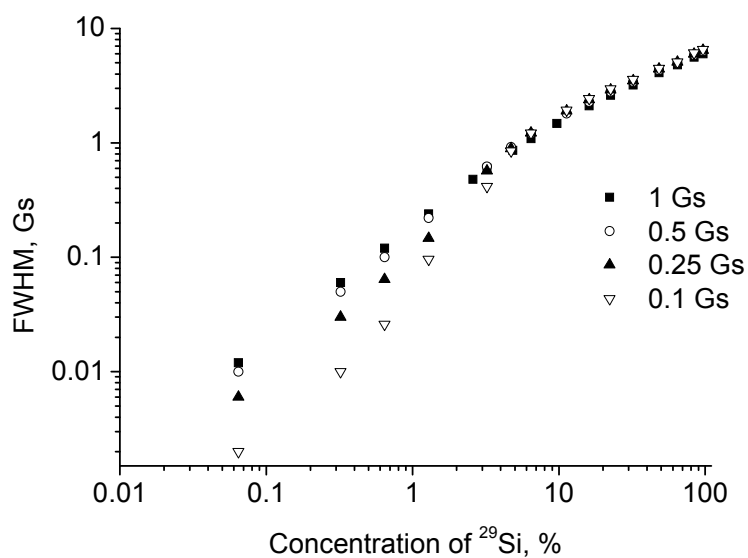


Рис. 3.8. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектра ЭПР иона хрома  $\text{Cr}^+$  от концентрации магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$ .

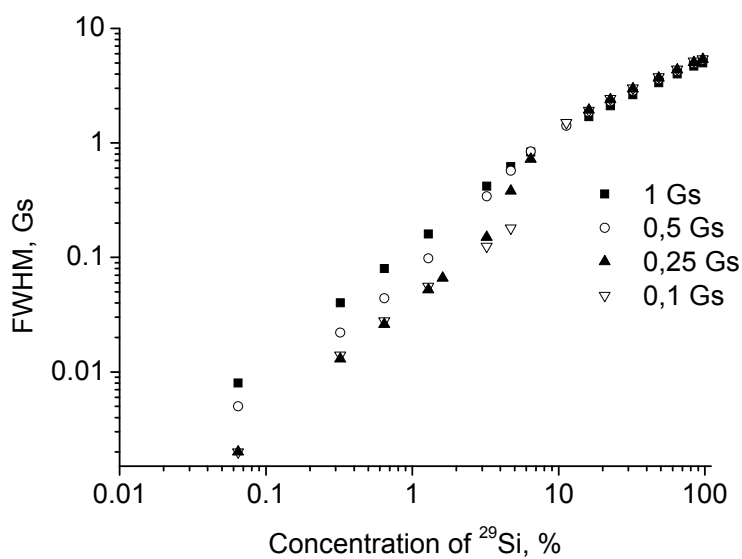


Рис. 3.9. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектра ЭПР железа  $\text{Fe}^+$  от концентрации магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$ .

Из приведенных рисунков видно, что уменьшение исходной ширины линии приводит к опусканию линейной части расчетной зависимости независимо от

вида парамагнитного центра. Данный эффект можно пояснить с помощью рисунка 3.10.

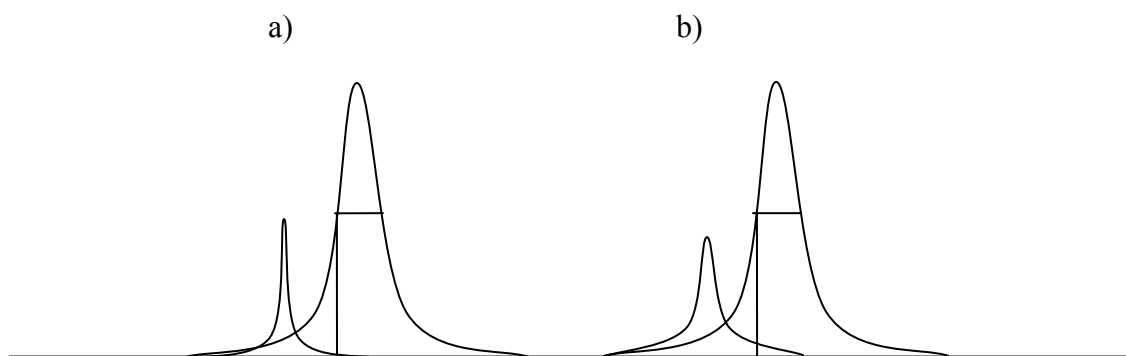


Рис. 3.10. Влияние ширины линии спинового пакета на ширину центральной линии.

При малых концентрациях магнитных ядер на ширину центральной линии в большей степени влияют крылья линий поглощения спиновых пакетов. На рисунке 3.10 (b) видно, что правое крыло широкого спинового пакета дает вклад в амплитуду центральной части линии, что сказывается на ширине. Напротив, в случае малой ширины спинового пакета (рис. 3.10 (a)) его амплитуда в окрестностях центральной части линии близка к нулю, и не влияет на ширину линии. С физической точки зрения, данный эффект означает увеличение вклада ССТВ в ширину линии при наличии дополнительных механизмов однородного уширения. Другими словами, взаимодействие электронного спина с ближайшими ядрами приводит к сильному смещению резонансной частоты, и ССТВ с такими ядрами не дает вклада в ширину центральной линии. Однако однородное уширение приводит к возникновению вклада отщепленных линий в ширину центральной линии (рис. 3.10 (b)). При увеличении концентрации магнитных ядер, роль крыльев линий спиновых пакетов уменьшается, поэтому расчетные кривые для различных ширин исходных линий совпадают.

В диапазоне концентраций 1-10% наблюдается провал в зависимости рассчитанной для ширины исходной линии 0.1 Гс. Подобное поведение связано с возникновением структуры у линии поглощения, что приводит к резкому сужению центральной компоненты. Описанный эффект в наибольшей степени проявляется в случае иона железа (рис. 3.11).

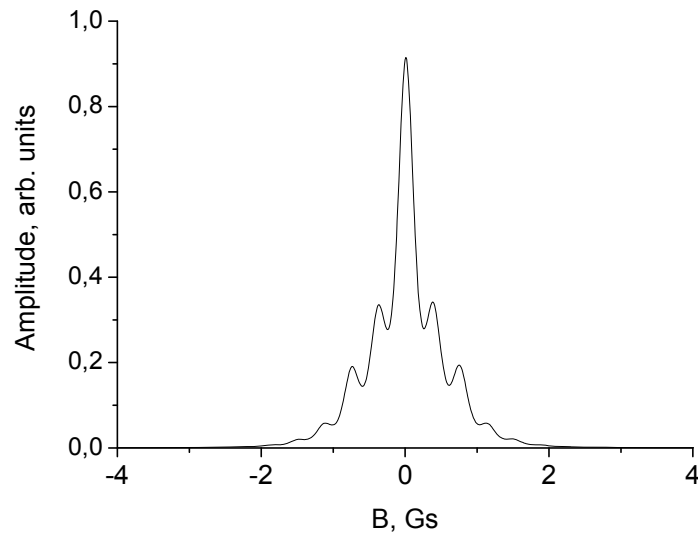


Рис. 3.11. Расчетная линия поглощения для иона железа  $Fe^+$  при исходной ширине линии 0.1 Гс. Концентрация магнитных ядер  $^{29}Si=4.7\%$ .

Возникновение подобной расщепленной линии связано с малым количеством сверхтонких констант для иона железа, что приводит к накоплению центров с одинаковыми сдвигами поля и возникновению отщепленных линий. Для проверки данного предположения необходимо было провести расчеты с учетом анизотропной части сверхтонких констант, что позволило бы эффективно увеличить число констант и сгладить отщепленные линии. В этом случае использовалась формула

$$B_{shz} = B_{0z} + \sum_{ik} m_{I,i} (a_i + b_{ikz}) / g\mu_B \quad (3.2)$$



где  $B_0$  – центр резонансной линии без сверхтонкого сдвига,  $B_{sh}$  – поле со сверхтонким сдвигом,  $m_{l,i}$  – проекция спина на  $i$ -го ядра на направление магнитного поля,  $g$  – фактор спектроскопического расщепления. На рисунке 3.12 можно увидеть, что учёт анизотропных констант заметно влияет на результат, но, тем не менее, плавного перехода от корневой зависимости к линейной не происходит, поскольку линия поглощения имеет сложную дискретную структуру и не представима в виде простой свертки гауссовой и лоренцевой линий. Таким образом, учет анизотропных констант не повлиял на переход корневой зависимости в линейную, и не устранил полностью наблюдаемый провал в концентрационной зависимости.

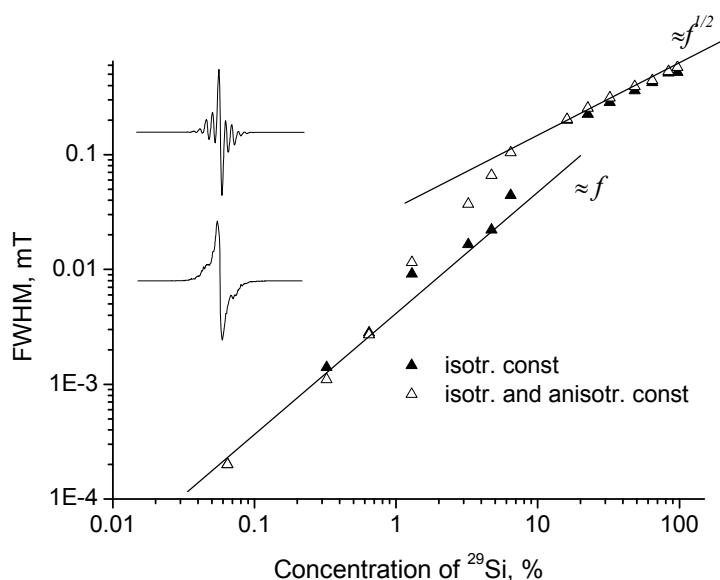


Рис 3.12. Зависимость ширины линии ЭПР центра  $Fe^+$  в кремнии от концентрации магнитных ядер  $^{29}Si$  рассчитанная с учетом анизотропных сверхтонких констант для направления  $[111]$ . На вставке приведена первая производная линии поглощения ЭПР для центра  $Fe^+$ , рассчитанная с использованием только изотропных констант (а) и с использованием изотропных и анизотропных сверхтонких констант (б). Концентрация ядер  $^{29}Si$  - 4.7 %.

Тот факт, что в экспериментах подобная расщепленная линия не наблюдается, связан с наличием дополнительных механизмов уширения, которые приводят к ширине линии около 3 Гс. Учет только суперсверхтонкого взаимодействия с лигандными ядрами  $^{29}\text{Si}$  при их природной концентрации 4.7% приводит к ширине около 0.7 Гс.

### **3.1.2. Мелкий донорный центр фосфора в кремнии**

Впервые сверхтонкое взаимодействие центра фосфора с  $^{29}\text{Si}$  было исследовано в работе [6]. Авторам удалось зафиксировать взаимодействие с пятью наборами магнитных ядер. В пределах каждого набора, координаты ядер связаны характерными преобразованиями симметрии, которые приводят к угловым зависимостям спектров ДЭЯР строго определенного вида. Это позволяет из угловых зависимостей выделить линии от отдельных наборов ядер отличающихся симметрией расположения ядер и расстоянием до парамагнитного центра. Десять лет спустя, совершенствование техники ДЭЯР позволило авторам работы [63] более детально исследовать ССТВ донорного электрона фосфора с ядрами изотопа  $^{29}\text{Si}$ , зафиксировав взаимодействие с 20-ю наборами ядер, включающих в сумме 150 ядер изотопа  $^{29}\text{Si}$  в кремнии с природным содержанием изотопов. В теоретической работе [65] приведена полная интерпретация экспериментальных данных работы [63], определены координаты ядер каждого из 20-ти наборов. Разрешающей способности техники использованной в работе [63] не хватило для определения констант сверхтонкого взаимодействия меньших, чем 300 кГц. Для описания неразрешенной области спектров в [63] было введено понятие «континуума».

В отличие от глубоких центров взаимодействующих со сравнительно малым числом ядер, донорный электрон фосфора сильно делокализован и его спиновая плотность распределена по большому количеству ядер в решетке.

Для исследования влияния степени локализации парамагнитного центра на расчетные кривые, была рассчитана зависимость вклада ССТВ в ширину линии ЭПР от концентрации магнитных ядер изотопа  $^{29}\text{Si}$  для донорного центра фосфора в кремнии. В расчетах использовались константы ССТВ полученные в работе [63], без учета констант из «континуума». На рисунке 3.13 приведена расчетная кривая. Для сравнения на том же рисунке приведена зависимость для иона железа.

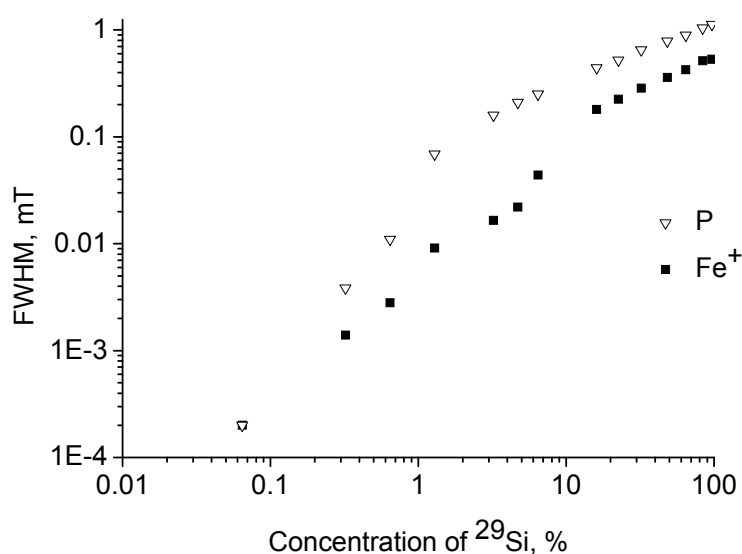


Рис. 3.13. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектра ЭПР для донорного центра фосфора и иона железа  $\text{Fe}^+$  в кремнии от концентрации магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$ . В расчетах использованы ССТВ константы из работы [63], без учета констант из «континуума».

Как видно из приведенной зависимости, при концентрациях магнитных ядер меньше 3%, зависимость становится линейной. Для учета влияния констант из континуума на вид расчетной кривой известный набор констант расширялся с добавлением к нему ряда констант величиной 100 и 300 кГц. Результат расчетов приведен на рисунке 3.14. Стоит отметить, что в случае расчетов с константами 300 кГц, значение спиновой плотности

распределенной по «дальним» ядрам, было явно завышено. Тем не менее, даже в этом случае, как видно из рисунка 3.14, наблюдается отклонение от корневого закона. Учет констант из «континуума» приводит к «подъему» расчетной кривой, и к уменьшению значения концентрации магнитных ядер, при котором наблюдается отклонение от корневой зависимости. При более строгом рассмотрении констант ССТВ из «континуума», с учётом экспоненциального уменьшения спиновой плотности при удалении от атома фосфора, расчетная зависимость отклоняется ещё меньше от кривой рассчитанной без учета «континуума», что оправдывает пренебрежение данными константами при расчете.

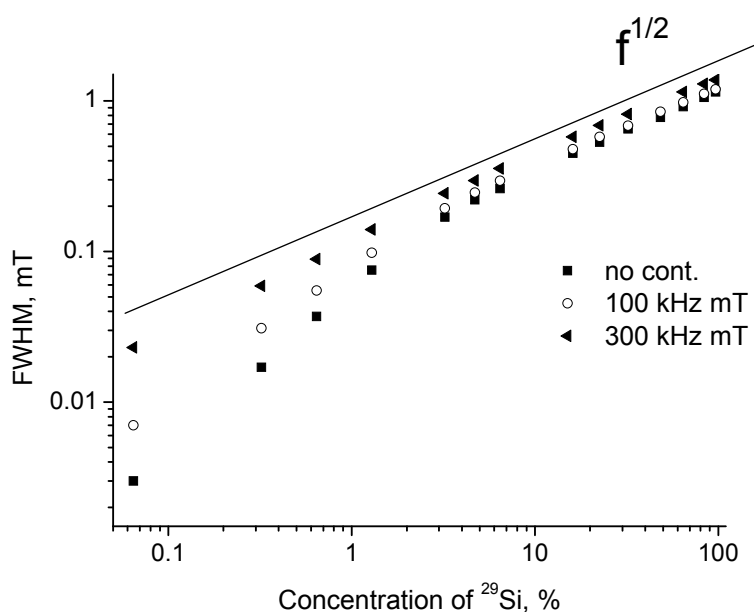


Рис. 3.14. Учёт влияния сверхтонких констант для донорного центра фосфора из области «континуума». Исходная ширина линии 0.025 мТл. Приведены зависимости, рассчитанные без учета констант из «континуума», а также с добавлением ряда констант по 100 кГц и 300 кГц.

Таким образом, и в случае мелкого донорного центра наблюдается отклонение от корневой зависимости, однако при меньших концентрациях по

сравнению с глубокими центрами, что связано с большей делокализацией спиновой плотности у мелкого донорного центра. Более быстрый линейный характер этой зависимости приводит к намного меньшему вкладу электронно-ядерных взаимодействий в процессы спиновой релаксации по сравнению с другими механизмами при обогащении кремния изотопом с нулевым ядерным спином.

### 3.2. Анализ ширины и формы линии ЭПР с использованием метода моментов резонансной кривой

С помощью метода моментов нами был вычислен вклад изотропного ССТВ ядерных спинов с парамагнитным центром в ширину линии [70]. Подобный расчет для системы, состоящей из спинов двух сортов, между которыми существуют дипольные и обменные взаимодействия, проведен ранее в работе [67]. Однако в данном случае задача несколько отличается, поскольку рассматривается система невзаимодействующих электронных спинов, когда при низких плотностях электронных спинов дипольными и обменными взаимодействиями можно пренебречь. В этом случае имеет смысл проводить расчет только для одного парамагнитного центра, находящегося в окружении магнитных ядер. Можно также пренебречь взаимодействиями в ядерной подсистеме, так как в случае парамагнитного центра в ковалентном кристалле, где электронная плотность может быть сильно делокализована по решетке, энергия межъядерного спин-спинового взаимодействия много меньше энергии сверхтонкого контактного взаимодействия.

Известно, что оператор энергии системы спинов во внешнем магнитном поле (зеemanовская энергия) имеет вид:

$$\hat{H}_z = g_e \beta_e H_0 \hat{S}_z + g_n \beta_n H_0 \sum_k \hat{I}_{zk} \quad (3.3)$$

Гамильтониан изотропного суперсверхтонкого взаимодействия равен:

$$\hat{H} = \hat{S}_x \sum_k A_k \hat{I}_{xk} + \hat{S}_y \sum_k A_k \hat{I}_{yk} + \hat{S}_z \sum_k A_k \hat{I}_{zk} \quad (3.4)$$

Данный гамильтониан коммутирует с (3.3), что необходимо для правильного расчета моментов, как уже обсуждалось в [67]. Однако первое и второе слагаемые, описывающие «динамический» механизм уширения в нашем случае несущественны, так как резонансные частоты электронов и ядер сильно отличаются, поэтому ими можно пренебречь. В результате гамильтониан (3.4) принимает вид:

$$\hat{H} = \hat{S}_z \sum_k A_k \hat{I}_{zk} \quad (3.5)$$

где  $S_z$ -проекция электронного спина на направление внешнего магнитного поля,  $I_{zk}$ -проекция спина  $k$ -го ядра на направление внешнего магнитного поля,  $A_k$ - константа суперсверхтонкого взаимодействия. Для корректного расчета формы линии поглощения достаточно найти только второй и четвертый моменты, используя известные формулы [68].

$$M_2 = - \frac{Sp[\hat{H}, \hat{S}_x]^2}{h^2 Sp \hat{S}_x^2} \quad (3.6)$$

$$M_4 = \frac{Sp\{[\hat{H}, [\hat{H}, \hat{S}_x]]^2\}}{h^4 Sp \hat{S}_x^2} \quad (3.7)$$

Проведя преобразования, аналогичные произведенным в работе [66], для получения концентрационной зависимости вклада ССТВ имеем:

$$M_2 = \frac{1}{3} I(I+1)c \sum_k A_k^2 \quad (3.8)$$

$$M_4 = \frac{1}{15} I(I+1)(3I(I+1)-1)c \sum_k A_k^4 + \frac{1}{9} I^2(I+1)^2 c^2 \sum_{k \neq j} A_k^2 A_j^2 \quad (3.9)$$

где  $c$ -концентрация ядер с отличным от нуля магнитным моментом. Рассмотрим отношение  $M_4/M_2^2$  позволяющее определить форму линии. Используя выражения (3.8) и (3.9) получаем

$$\frac{M_4}{M_2^2} = \frac{\sum_k A_k^4}{c(\sum_k A_k^2)^2} + \frac{\sum_{k \neq j} A_k^2 A_j^2}{(\sum_k A_k^2)^2} \quad (3.10)$$

Из выражения (3.10) следует, что при уменьшении концентрации магнитных ядер, отношение  $M_4/M_2^2$  становится большим ( $M_4/M_2^2 \gg 1$ ), что характерно для лоренцевой формы линии. Тогда в выражении для четвертого момента (3.9) членом квадратичным по концентрации можно пренебречь, и ширина линии  $\Delta$  пропорциональна концентрации:

$$\Delta = \frac{\pi}{\sqrt{3}} \frac{M_2^{3/2}}{M_4^{1/2}} \propto c \quad (3.11)$$

При больших концентрациях отношение  $M_4/M_2^2$  стремится к постоянной величине порядка единицы определяемой вторым слагаемым в выражении (3.10). Малая величина отношения  $M_4/M_2^2$  свидетельствует о переходе к

форме линии поглощения близкой к гауссовой. В таком случае ширина линии  $\Delta$  пропорциональна корню из концентрации:

$$\Delta = M_2^{1/2} \propto \sqrt{c} \quad (3.12)$$

К полученному результату можно также прийти, используя следующие простые рассуждения. При больших концентрациях магнитных ядер происходит эффективное усреднение магнитных полей ядер, благодаря чему, распределение резонансных полей парамагнитных центров хорошо описывается нормальным законом, что приводит к гауссовой форме линии.

При уменьшении концентрации магнитных ядер, благодаря их случайному распределению, большинство парамагнитных центров уже слабо взаимодействуют с магнитными ядрами, что приводит к уменьшению сдвигов их магнитных полей и сужает центральную часть линии поглощения. В то же время, небольшое число парамагнитных центров сильно взаимодействуют с близлежащими магнитными ядрами, в результате чего, их резонансное поле сильно смещено от центра, что поднимает крылья линии поглощения. Данный эффект приводит к переходу гауссовой формы линии к лоренцевой, поскольку известно, что лоренцева линия по сравнению с гауссовой имеет более узкую центральную часть, и более высоко поднятые «крылья».

Полученный результат не является неожиданным, поскольку подобное поведение формы и ширины линии имеет место в системе идентичных диполей, при отсутствии обменных и сверхтонких взаимодействий [66], в какой-то степени похожей на нашу систему.

Используя экспериментальные данные для констант ССТВ измеренных для фосфора и железа [61, 63], можно вычислить суммы в выражениях (3.8, 3.9), и найти отношения второго и четвертого моментов. Зависимость



отношения моментов от концентрации магнитных ядер для железа и фосфора представлена на рис. 3.15.

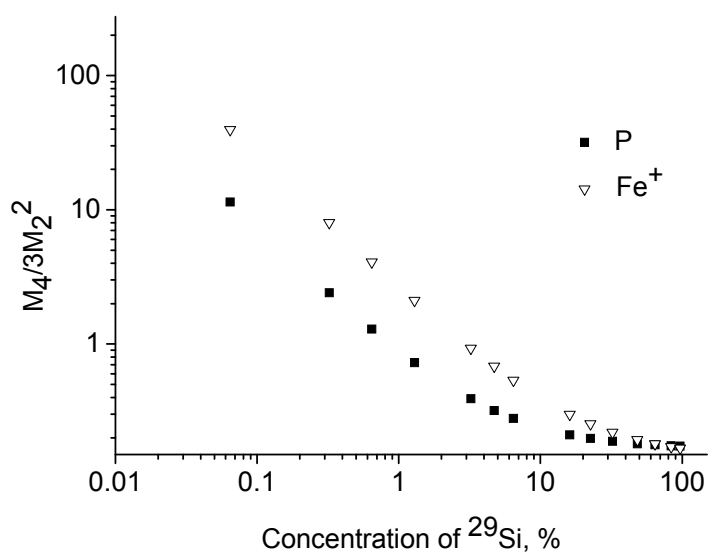


Рис. 3.15. Зависимость параметра формы линии  $M_4/3M_2^2$  от концентрации магнитных ядер для центров фосфора и железа в кремнии.

Видно, что при малых концентрациях параметр формы линии резко возрастает, что свидетельствует о переходе к лоренцевой форме линии. При увеличении концентрации магнитных ядер форма линии становится гауссовой. Для железа переход к лоренцевой форме линии происходит при больших концентрациях магнитных ядер, чем в случае фосфора, что согласуется с результатами численного расчета.

### 3.3. Выводы к главе 3

- 1) Разработана модель, позволяющая рассчитать вклад ССТВ в ширину линии ЭПР для различных парамагнитных центров.
- 2) В рамках модели доказано, что корневая зависимость справедлива только при сравнительно больших концентрациях магнитных ядер, когда справедливо гауссово распределение резонансных полей, а при малых концентрациях переходит в линейную зависимость независимо от природы парамагнитного центра. Таким образом, оценки времени потери фазовой когерентности в системе кубитов, основанные на предположении о корневом характере зависимости ССТВ от концентрации магнитных ядер оказываются заниженными.
- 3) Показано, что значение концентрации, при которой корневой закон остается справедливым зависит от степени локализации спиновой плотности парамагнитного центра. Для более делокализованных центров действие корневого закона распространяется в более широком диапазоне концентраций магнитных ядер.
- 4) Произведена проверка результатов численного моделирования аналитическим методом моментов, полностью подтвердившая полученные результаты.

#### 4. ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В ЭПР ДЕФЕКТНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В КРЕМНИИ

В этой главе описываются экспериментальные исследования изотопических эффектов в ЭПР дефектов и примесей в кремнии. Рассматривается влияние изотопического состава на процессы спин-решеточной релаксации, а также влияние суперсверхтонкого взаимодействия с лигандными магнитными ядрами на ширину линии ЭПР.

С точки зрения теории ЭПР, уменьшение содержания в кремнии изотопов с массовыми числами 29 и 30 должно приводить к двум основным изотопическим эффектам. Так, уменьшение концентрации изотопа с ненулевым ядерным спином ( $^{29}\text{Si}$ ,  $I=1/2$ ) вызывает сужение линии поглощения, так как уменьшается суперсверхтонкое взаимодействие между электронными и ядерными спинами [69]. Снижение содержания более тяжелых изотопов должно вызвать изменения в системе фононов и их рассеянии, и, следовательно, привести к изменению времени спин-решеточной релаксации. Это также должно сказаться на ширине линии поглощения, поскольку процессы спин-решеточной релаксации приводят к известному в литературе [69] релаксационному уширению линии ЭПР с ростом температуры. Таким образом, ширина линии ЭПР может быть представлена как сумма:

$$(\Delta B)^n = (\Delta B_{sh})^n + (\Delta B_{rel})^n + (\Delta B_{res})^n \quad (4.1)$$

где  $\delta B_{sh}$ - вклад в ширину линии от суперсверхтонкого взаимодействия (неоднородное уширение),  $\delta B_{rel}$  - вклад спин-решеточной релаксации (однородное уширение) и  $\delta B$  - определяет остальные вклады, такие как электронные спин-спиновые и взаимодействия с упругими полями. Показатель степени n может принимать любые значения в интервале от 1 до

2 в зависимости от формы линии. Если все вклады в выражении (4.1) описываются функцией Лоренца, то  $n=1$ . В случае гауссовых вкладов показатель  $n=2$ .

Изотопный эффект первого типа, связанный со суперсверхтонким взаимодействием, подробно обсуждался в разделе 1.1.1. Другой изотопный эффект - изменение ширины линии поглощения за счет процессов спин-решеточной релаксации можно рассмотреть на основе представления времени спин-решеточной релаксации  $t_1$  в виде суммы времен  $t_s$  – переноса энергии от спинов к фононам и  $t_{ph}$  – от фононов к термостату:

$$t_1 = t_s + t_{ph} \quad (4.2)$$

При большом количестве центров, на которых рассеиваются фононы – высоком содержании изотопов с различными массами, примесей, вакансионных дефектов, дислокаций и границ зерен, время  $t_{ph}$  может быть значительно больше времени  $t_s$  и времени свободного пробега фононов. В этом случае процесс переноса энергии от спиновой системы к термостату будет в основном контролироваться процессом переноса фононов, т.е. определяться рассеянием фононов. В высокочистых и структурно совершенных монокристаллах следует ожидать существенного уменьшения вклада величины  $t_{ph}$  в (3). Тогда спиновая релаксация будет определяться в основном рамановскими процессами с участием фононов [75-78], а также процессами Орбаха, скорости релаксации которых,  $1/t_1 = \gamma \cdot \delta B_T$  ( $\gamma$  – гиромагнитное отношение для электрона), определяются следующими выражениями:

*Ионы с четным числом электронов*

$$\frac{1}{\tau_1} = R_r T_0^7 [Pам.] + R_{0r} \Delta^3 \left\{ \exp\left(\frac{\Delta}{kT_0}\right) - 1 \right\}^{-1} [Орб.] \quad (4.3)$$

*Ионы с нечетным числом электронов*

$$\frac{1}{\tau_1} = R_r T_0^9 + R_r' \left(\frac{\hbar\omega}{k}\right)^2 T_0^7 + R_{0r} \Delta^3 \left\{ \exp\left(\frac{\Delta}{kT_0}\right) - 1 \right\}^{-1} \quad (4.4)$$

*Ионы с  $S > 1/2$  (процессы Блюма - Орбаха)*

$$\frac{1}{\tau_1} = R_r T_0^5 \quad (4.5)$$

где  $R_r, R_{0r}$  – параметры.

Все зависимости скорости спин-решеточной релаксации для рамановских процессов при приближении к температуре Дебая, т.е. выше температуры кипения жидкого азота, переходят в закон  $T^2$ . Напротив, в кристаллах с большим содержанием дефектов, в том числе и различных изотопов, времена релаксации из-за рассеяния фононов на дефектах существенно увеличиваются, и зависимость ширины линии ЭПР от температуры может подавляться.

Поскольку время спин-решеточной релаксации зависит от температуры, то при достаточно низких температурах, когда время  $t_1$  становится большим, релаксационным механизмом уширения можно пренебречь и наблюдаемая при низких температурах ширина линии определяется суперсверхтонким взаимодействием ( $\delta B_{sh}$ ), а также некоторыми остаточными механизмами ( $\delta B$ ), основной вклад в которые могут давать упругие поля, дипольные и обменные взаимодействия. Для образцов кремния, приготовленных одинаковым способом, вклад  $\delta B$  в измеренную величину  $\Delta B_{pp}$  должен быть примерно одинаков. Таким образом, путем сравнения ширины линии ЭПР, измеренной при температуре жидкого азота для природного кремния и обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$ , можно определять

изменение ширины линии  $\Delta B_{pp}$ , вызванное только суперсверхтонким взаимодействием, т.е. оценить величину  $\delta B_{sh}$ .

#### **4.1. Влияние изотопного состава на процессы спин-решеточной и спиновой релаксации.**

##### **4.1.1. Изотопические эффекты в ЭПР оборванных связей в порошках и поликристаллах кремния**

При изотопном обогащении кристаллов вследствие линейности характера вклада ССТВ в ширину линии, процессы спиновой релаксации с участием ССТВ могут оказаться менее существенными по сравнению с другими механизмами. Поэтому важно исследовать влияние изотопических эффектов и на другие процессы спиновой релаксации.

Для исследования процессов спин-решеточной релаксации, необходимы парамагнитные центры, которые давали бы достаточно интенсивный сигнал ЭПР в доступных экспериментальных условиях. Одним из наиболее важных параметров определяющих возможность наблюдения явления ЭПР является температура образца. Удобнее всего производить исследования при комнатной температуре, поскольку исчезает необходимость в использовании дополнительных приспособлений для создания и поддержания заданной температуры. Однако подавляющее большинство известных парамагнитных центров в кремнии наблюдаются только при очень низких температурах, гораздо ниже 300К. Одним из немногих центров, доступных для наблюдения при комнатной температуре является «оборванная связь» кремния. Кроме того, сравнительно простые способы получения данного вида дефекта в кремнии делают этот парамагнитный центр удобным для исследования. Оборванные связи в кремнии можно создать толчением монокристалла в порошок, облучением монокристалла ионами, а также выращиванием поликристаллического образца.

На рисунке 4.1 приведены зависимости ширины линии ЭПР от температуры для порошков кремния с природным и обогащенным изотопным составом. Образец моноизотопного кремния (а) выращен методом зонной плавки без затравки для предотвращения изотопного замещения. Для выделения вклада изотопного состава в спектры ЭПР использовался природный образец (с) выращенный таким же способом.

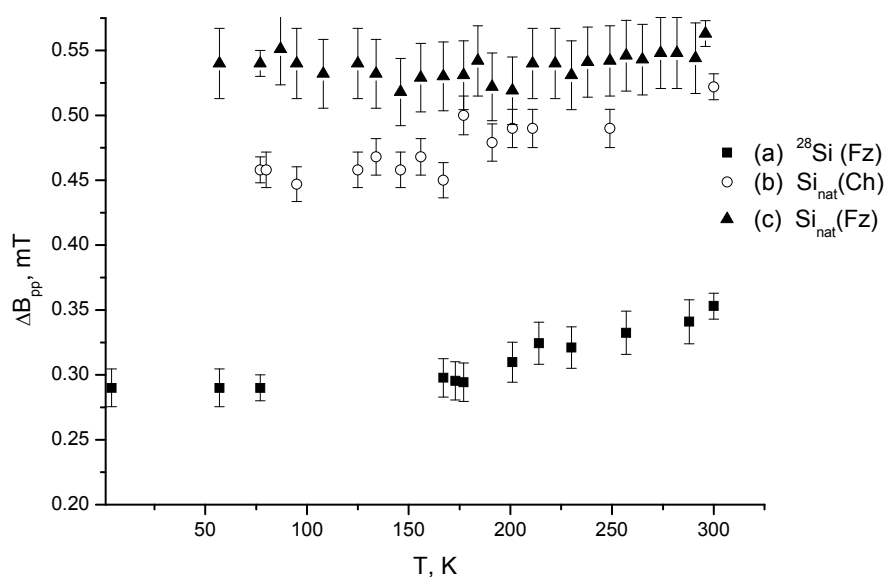


Рис. 4.1. Температурная зависимость ширины линии ЭПР для порошков (с природным и моноизотопным составом, выращенных методом бестигельной зонной плавки без затравки и с природным составом, выращенного методом Чохральского).

Из рисунка видно, что температурное уширение линии ЭПР больше в моноизотопном образце (кривая (а)), что означает большую скорость спин-решеточной релаксации. Из анализа литературных данных следует, что относительная величина изотопических эффектов, которые могут повлиять на скорость спин-решеточной релаксации, например, таких, как параметр решетки, фононные частоты и времена жизни, при переходе от природного

кремния к моноизотопному, редко превышает несколько процентов. Наблюдаемое нами увеличение скорости СРР в 3 раза мы связываем с уменьшением рассеяния фононов, участвующих в СРР, на изотопической примеси. Сравнивая зависимости для образцов с природным содержанием изотопов, но выращенных различными методами (методом бестигельной зонной плавки (с) и методом Чохральского (b)), отличающихся степенью структурного совершенства, можно увидеть влияние дефектов структуры на процессы рассеяния фононов. Наблюдается практически полное подавление процессов спин-решеточной релаксации в образце с природным изотопным составом содержащем большое количество дефектов структуры и изотопической примеси.

Для более детального исследования влияния структурных дефектов на процессы СРР в кремнии была проведена серия экспериментов на образцах представляющих собой круглые пластинки диаметром 5 мм, и толщиной 1 мм, нарезанные с противоположных сторон кристалла выращенного бестигельной зонной плавкой без затравки (рис.4.2.). Плотность структурных дефектов на разных концах кристалла, выращенного данным методом, значительно отличалась.



Рис. 4.2. Фотография кристалла выращенного методом бестигельной зонной плавки.



На рис. 4.3 и 4.4 приведены микрофотографии поверхности исследуемых образцов.

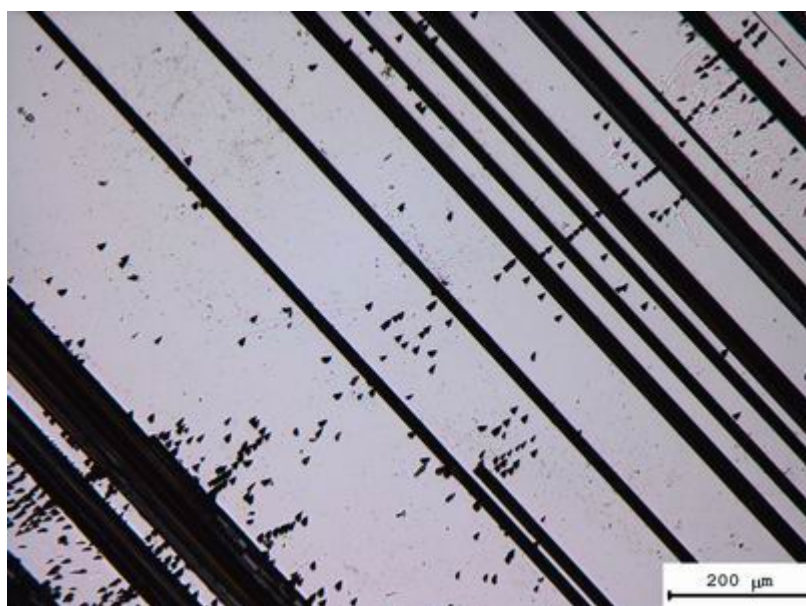


Рис 4.3. Микрофотография поверхности образца кремния (№1) после избирательного травления.

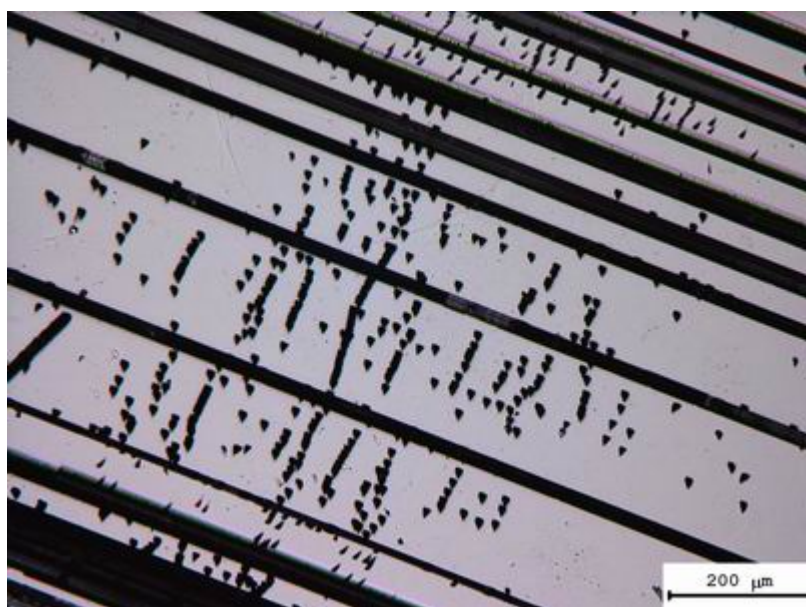


Рис 4.4. Микрофотография поверхности образца кремния (№2) после избирательного травления.

Видно, что образцы разделены на зоны. Это следствие того, что они выращивались без затравки. Лунок травления на образце 1, меньше чем на образце 2. Отсюда можно сделать вывод, что образец 1 имеет более совершенную структуру. Далее данные образцы были истолчены в порошок со средним размером зерна около 5 микрон, для полученных порошков снималась зависимость ширины линии спектра ЭПР от температуры, приведенные на рис. 4.5.

Для образца №1 заметно изменение ширины линии с ростом температуры, в то время как для образца №2 ширина линии остается неизменной. Таким образом, подавление процессов переноса фононов от возбужденной спиновой системы к термостату, за счёт рассеяния фононов на структурных несовершенствах, в образце 1 не столь существенно, как в образце 2.

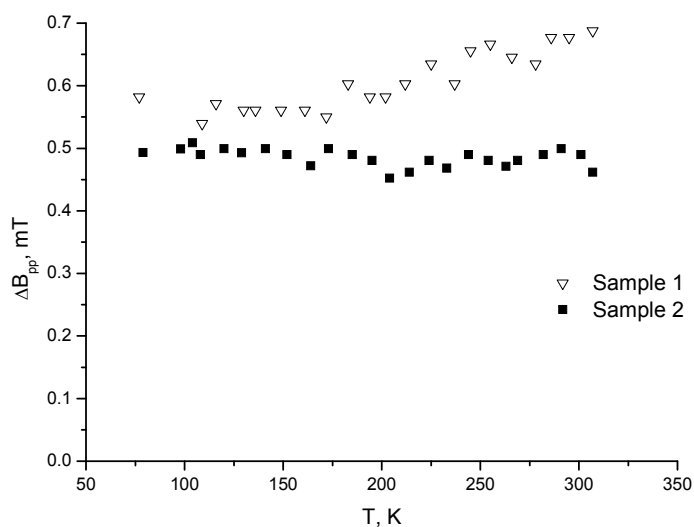


Рис. 4.5. Температурная зависимость для порошков полученных из образцов с различным структурным совершенством.

На рисунке 4.6 представлена микрофотография образца моноизотопного кремния выращенного методом бестигельной зонной плавки без затравки.



Рис 4.6. Микрофотография поверхности образца моноизотопного кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки без затравки после избирательного травления.

Видно, что образец более дефектный, чем образцы природного кремния. То есть наблюдаемое на рисунке 4.1. релаксационное уширение линии ЭПР обусловлено изотопным эффектом, а не связано большим структурным совершенством образца моноизотопного кремния по сравнению с природным образцом.

Несовершенство кристаллической структуры образцов резко проявляется при ЭПР измерениях поликристаллов. Ширина линии в поликремнии-28 составила 0.523 мТл, а для поликремния натурального изотопного состава 0.69 мТл, что существенно больше, чем для соответствующих образцов порошка монокристаллического кремния. В поликристаллических образцах кремния, как моноизотопного, так и природного изотопного состава, зависимости ширины линии  $\Delta B_{pp}$  от температуры не наблюдалось. В данном случае, процесс передачи энергии от спиновой системы фононам замедляется более длительным процессом передачи энергии от фононов термостату вследствие рассеяния фононов на

большем количестве дефектов в поликристаллическом кремнии по сравнению с порошком монокристаллического кремния. Структурное несовершенство влияет на ширину линии ЭПР в поликремнии сильнее, чем в монокристаллических образцах. Это подтверждается наблюдаемым насыщением сигнала при измерении линии ЭПР в поликристаллических образцах кремния во всем температурном интервале ( $77\div 300\text{K}$ ) при небольших мощностях СВЧ-поля ЭПР спектрометра (рис. 4.7), при которых для порошка монокристаллического кремния насыщение не наблюдалось. Все это свидетельствует о существенном увеличении времени спиновой релаксации в поликристаллическом кремнии.

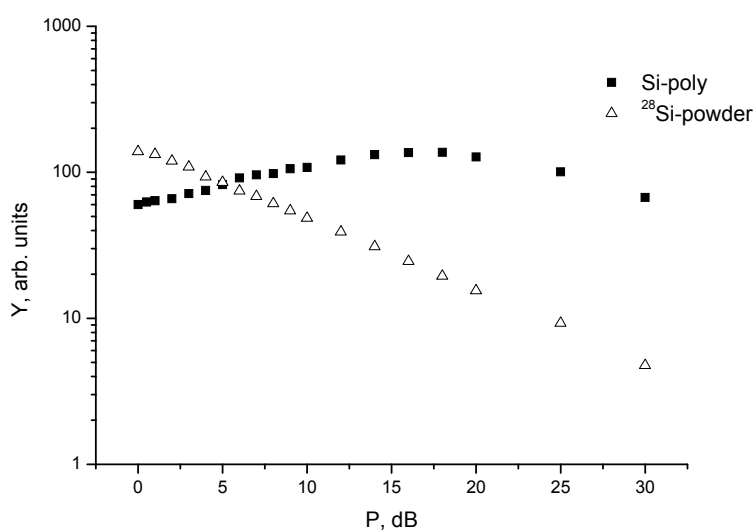


Рис. 4.7. Зависимость  $Y(P)$  для моноизотопных порошка и поликристалла кремния

Таким образом, можно сделать вывод о сопоставимости влияния изотопической примеси и дефектов структуры на процессы спин-решеточной релаксации в кремнии.

#### 4.1.2. Изотопические эффекты в облученных образцах

В случае кремния, облученного неоном дозой ( $D=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ), процессы спин-решеточной релаксации оказались более чувствительными к изотопному обогащению по сравнению с порошком. В природном кремнии вклад спин-решеточной релаксации в ширину линии не обнаружен. В изотопно обогащенном кремнии, облученном неоном, вклад спин-решеточной релаксации в ширину линии ЭПР больше, чем в порошке монокристаллического кремния и составляет 1.33 Гс. По-видимому, разупорядоченность аморфного кремния изменила спектр фононов таким образом, что уменьшилось относительное число длинноволновых фононов нечувствительных к изотопным примесям.

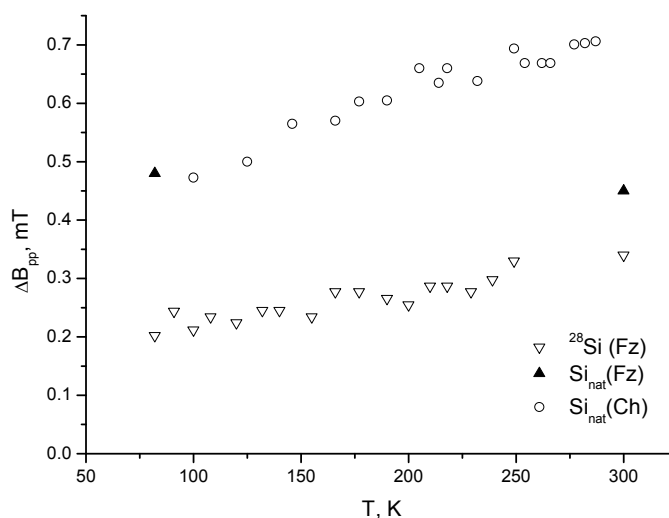


Рис. 4.8. Температурная зависимость ширины линии ЭПР для монокристаллов кремния (природный и моноизотопный образцы, выращенные методом бестигельной зонной плавки без затравки и природный образец, выращенный по методу Чохральского), облученных ионами неона.  $D=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Структурное совершенство исходных монокристаллов влияет на распределение упругих полей в порошке кремния, что проявляется в заметном различии ширины линии при низких температурах для природных кристаллов кремния марки КДБ-2000 и выращенных методом зонной плавки. В облученных образцах упругие напряжения снимаются из-за аморфизации, поэтому ширина линии для них при низких температурах, как видно из рисунков, меньше на  $\sim 0.9$  Гс, чем в измельченных образцах как моноизотопного кремния, так и кремния природного изотопного состава, выращенного методом зонной плавки.

Ширина линии при низких температурах для облученных природных образцов выращенных разными методами одинакова, в отличие от случая порошков, что как уже отмечалась связано, со снятием упругих напряжений при аморфизации, и равенством локальных упругих полей в пределах распространения спиновой плотности парамагнитных центров. Разница в температурном уширении в облученных природных образцах говорит о наследовании свойств исходной структуры, не смотря на то, что доза  $D=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  больше дозы сплошной аморфизации. Блочная структура образцов выращенных зонной плавкой влияет на структуру создаваемого облучением аморфного слоя. Однако, объяснять, как и в случае порошков, разность в температурном уширении спектров только лишь различной эффективностью процессов переносов фононов уже нельзя, поскольку в облученных образцах существуют дополнительные механизмы релаксации связанные с обменными взаимодействиями, а также релаксационные процессы с участием возбужденных состояний.

### 4.1.3. Изотопические эффекты в ЭПР ионов хрома в кремнии

Выше было показано, что бомбардировка ионами, также как и процесс получения порошка, существенно нарушают кристаллическую структуру, вносят множество дефектов, влияние которых на СРР во многом схоже с влиянием изотопической примеси. Поэтому для исследования изотопического эффекта в СРР необходимо использовать такой парамагнитный центр, который можно было бы ввести в кристалл кремния, не нарушая его структуру, и при этом который был бы хорошо изучен, и наблюдаем в диапазоне температур от 77К до 300К. К таким центрам относится ион хрома  $\text{Cr}^+$  (центр внедрения), который можно ввести в кристалл кремния путем диффузии. Ион хрома хорошо изучен в кремнии с природным содержанием изотопов [64], и его спектр можно наблюдать практически до комнатных температур. Получены и исследованы образцы моноизотопного кремния легированного хромом в диапазоне концентраций  $2.5 \cdot 10^{15} - 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В результате обработки экспериментальных зависимостей ширины линии ЭПР от температуры ( $\text{dB}(T)$ ), и зависимости амплитуды сигнала от мощности СВЧ ( $Y(P)$ ) была получена зависимость скорости спин-решеточной релаксации (СРР) от температуры ( $T_1^{-1}(T)$ ), представленная на рис. 4.9. Видно, что скорость спин-решеточной релаксации пропорциональна квадрату температуры выше 140К, и пропорциональна пятой степени температуры при температурах ниже 140К. Подобное поведение скорости спин-решеточной релаксации согласуется с теорией. На рис. 4.9 приведены также данные для того же образца кремния с пониженной концентрацией ионов хрома. Малая величина сигнала в данных образцах не позволила снять температурных зависимостей ширины линии ЭПР, поэтому были получены значения скорости спин-решеточной релаксации только при 66К и 77К методом непрерывного насыщения.

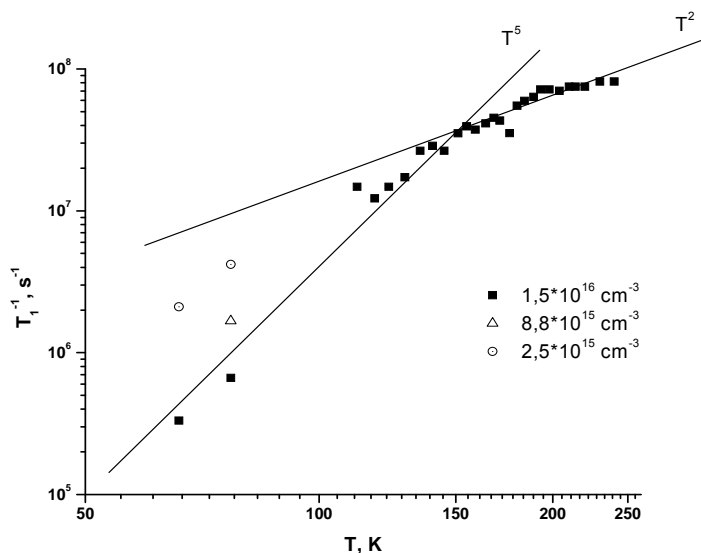


Рис. 4.9. Зависимость скорости спин – решеточной релаксации ионов хрома  $\text{Cr}^+$  от температуры для образца моноизотопного кремния. Монокристалл кремния выращен методом бестигельной зонной плавки с затравкой из моноизотопного кремния. Приведены данные для трёх значений концентраций ионов хрома.

На рис. 4.10 приведена зависимость  $T_1^{-1}$  от концентрации ионов хрома при температуре 77К.

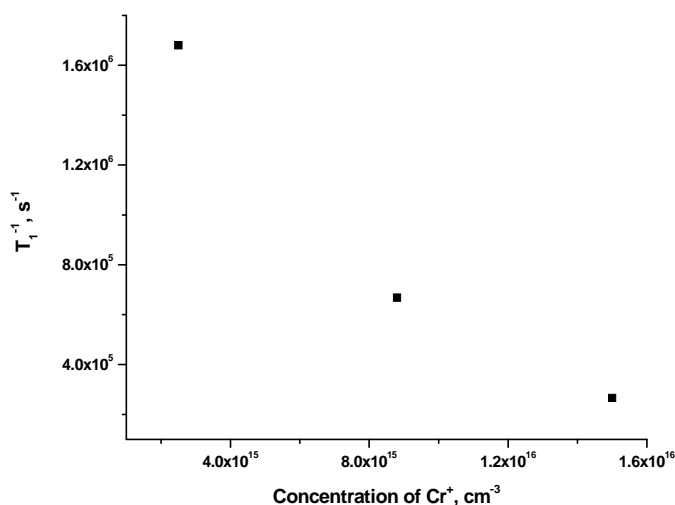


Рис. 4.10. Зависимость скорости спин – решеточной релаксации от концентрации ионов хрома при температуре 77К.



Скорость спин-решеточной релаксации увеличивается при понижении концентрации. Существует несколько возможных причин подобной зависимости. Это может быть связано с наличием дефектов и примесных центров, таких как акцепторы и акцепторные пары, концентрация которых сравнима с наименьшим значением концентрации ионов хрома. Дипольное взаимодействие ионов хрома с данными центрами увеличивает эффективность спин-решеточной релаксации (см. раздел. 4.3). В том случае, когда их концентрация оказывается меньше концентрации ионов хрома только малая часть ионов  $\text{Cr}^+$  эффективно релаксирует, что не заметно на фоне более длительной спин-решеточной релаксации большей части ионов, не взаимодействующих с примесью.

Для исследования влияния изотопической примеси на процессы спин – решеточной релаксации было необходимо провести такую же серию экспериментов и для образца кремния с природной композицией изотопов. На рис. 4.11 представлена зависимость  $T_1^{-1}(T)$  для образца природного кремния. При температурах от 62К и выше скорость спин – решеточной релаксации пропорциональна первой степени температуры. Перехода к зависимости  $T_1^{-1} \sim T^5$  не наблюдалось, что свидетельствует о том, что ионы хрома самостоятельно не могут обеспечить наблюдаемую скорость релаксации, поэтому необходим параллельный канал релаксации через взаимодействие с другими дефектами. Значение  $T_1^{-1}$  полученное при температуре 10К подтверждает отклонение от закона  $T^5$ . Параллельный канал спин-решеточной релаксации может быть связан с наличием дислокаций, а также большого количества кислорода в образце. Кроме того, образец содержит примесь индия, элемента с большим атомным радиусом, который существенно деформирует решетку кремния. Деформации решетки кремния, вызванные атомами индия, также как и дислокации могут выступать в роли своеобразных «центров притяжения» для ионов хрома и кислорода, увеличивая эффективность их взаимодействия. Поэтому при низких температурах канал релаксации «ион хрома – ион кислорода – решетка»

может оказаться более эффективным, чем собственная спин-решеточная релаксация ионов хрома. Передача энергии от иона хрома к иону кислорода осуществляется в процессе спин-спиновой релаксации, при условии перекрытия резонансных линий данных центров. Модель, подробно объясняющая вид температурных зависимостей в исследованных образцах кремния будет рассмотрена ниже.

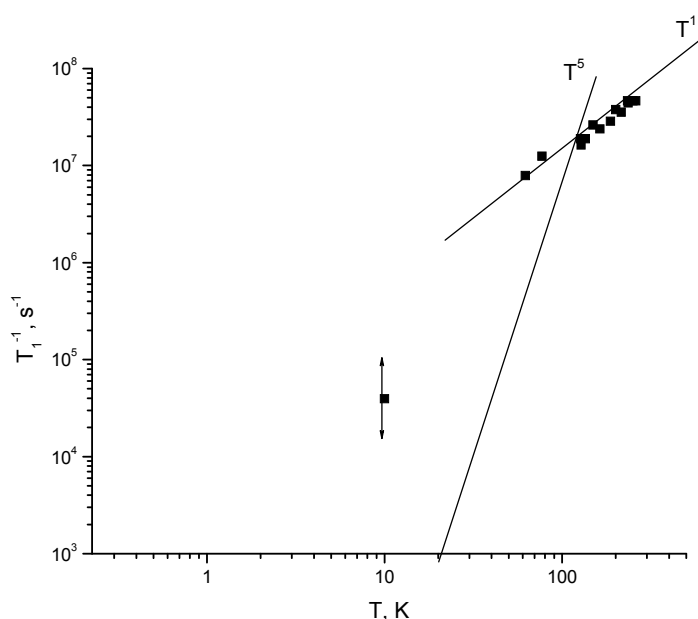


Рис. 4.11. Зависимость скорости спин – решеточной релаксации ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}$  от температуры для образца природного кремния. Монокристалл кремния выращен методом Чохральского.

Наличием параллельного механизма релаксации, а также большое количество кислорода ( $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), можно объяснить неудавшуюся попытку получить концентрационную зависимость скорости спин – решеточной релаксации. На рис. 4.12 представлена зависимость  $T_1^{-1}(T)$  для нескольких концентраций ионов хрома.

Уменьшение концентрации ионов в два раза в пределах погрешности измерений не повлияло на скорость релаксации. В процессе понижения

концентрации ионов хрома в образце кремния посредством отжига при температуре 373К был получен образец, в котором существенно падала скорость релаксации при уменьшении температуры от 77 до 62К.

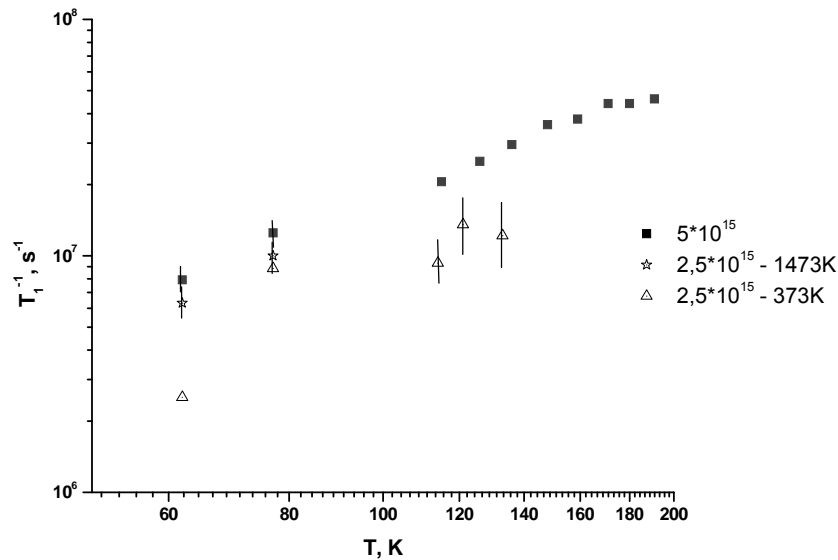


Рис. 4.12. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры при различных концентрациях ионов хрома в природном монокристалле кремния. Концентрация понижалась отжигом при 1473К с последующей закалкой в воде, и отжигом при 373К.

Особенно ярко этот эффект проявился на зависимости амплитуды сигнала ЭПР от СВЧ мощности, рис. 4.13. Из рисунка видно, что насыщение сигнала ЭПР при 62К происходит при заметно меньшей мощности СВЧ, чем при 77К. Однако несколько дней спустя насыщение зависимости при 62К уже не наблюдалось. Наблюдаемый эффект укладывается в рамки описанного выше параллельного канала релаксации с участием центров кислорода. Так отжиг при 100 °С только временно разрушил связь хром – кислород, и подавил эффективный процесс спин – решеточной релаксации.

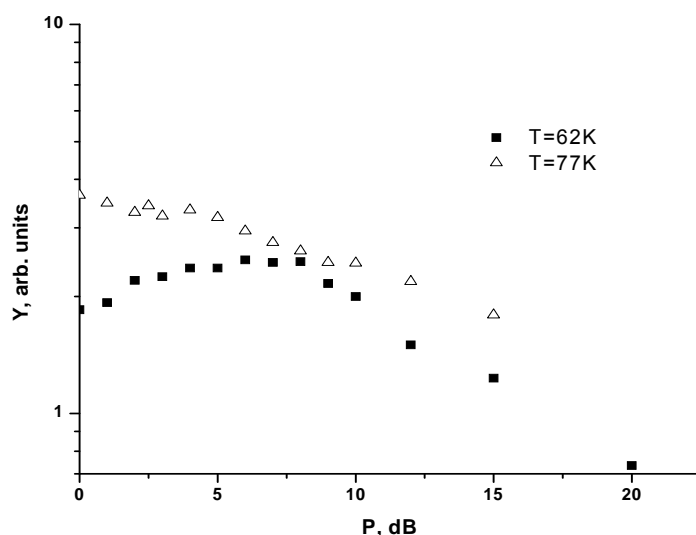


Рис. 4.13. Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности СВЧ для ионов хрома  $\text{Cr}^+$  в природном кремнии при температурах 62 и 77К. Образец отжигался в течение двух минут при  $100^\circ\text{C}$ . Монокристалл кремния выращен методом Чохральского.

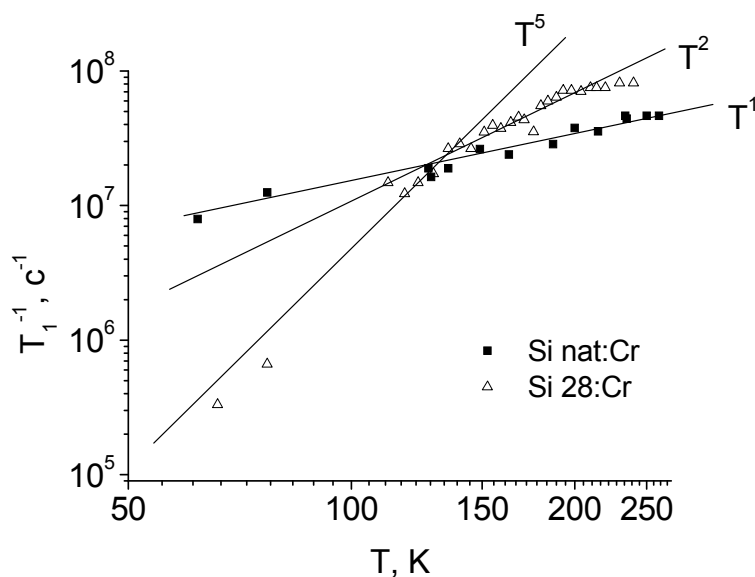


Рис. 4.14. Зависимость  $T_1^{-1}(T)$  для ионов хрома в природном и моноизотопном кремнии. Концентрация ионов хрома в природном образце кремния  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  в моноизотопном- $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

На рис. 4.14 приведены для сравнения зависимости  $T_1^{-1}(T)$  для природного и моноизотопного кремния. Наблюдаемое существенное отличие хода зависимостей при низких температурах во многом связано с влиянием дефектов и примесей, среди которых основной вклад может быть связан с кислородом. При высоких температурах расхождение зависимостей обусловлено совместным влиянием изотопической примеси и дефектов структуры на процессы переноса фононов. Этот эффект рассматривается нами в рамках модели [72], согласно которой в структурно несовершенных образцах, в том числе в образцах с изотопическим беспорядком, следует ожидать увеличения вклада в релаксацию, связанного с диффузионным движением фононов, когда время их прихода в резервуар для рассеяния значительно превышает время баллистического пролета образца. При такой динамике фононов могут происходить и другие процессы, в частности, связанные с перестройкой фононного спектра, получившие название ангармонического распада. Впервые совместное рассмотрение процесса диффузии (называемого здесь квазидиффузией) и ангармонического распада было проведено Казаковцевым и Левинсоном [73]. Теоретическому рассмотрению квазидиффузии в совершенном образце кремния при низких температурах посвящена работа Есипова [74], где получено аналитическое выражение для времени релаксации фононов:

$$\frac{\tau_{ph}}{t_b} = \frac{1}{\beta\pi^{10/9}} \left[ \frac{t_a^4}{t_s^5} \right]^{1/9} \left[ \frac{\nu L^{1/9}}{\langle \bar{v}^2 \rangle^{5/9}} \right] \quad (4.6)$$

Здесь постоянная  $\beta \approx 1.98$ ,  $\nu$  есть скорость звука,  $L$  есть характерный размер образца, а время  $t_s$  и средний квадрат скорости диффузии  $\langle v^2 \rangle$  образуют коэффициент диффузии  $D = \langle v^2 \rangle t_s$ . Из формулы (1) видно, что в структурно несовершенных образцах, где средний квадрат скорости диффузии  $\langle v^2 \rangle$ , т.е. сам коэффициент диффузии мал, следует ожидать существенного увеличения

времени релаксации  $\tau_{ph}$  по сравнению со временем баллистического пролета  $t_b$ , а, значит, и со всеми остальными временами идущих процессов. Это означает, что при малом коэффициенте диффузии, когда  $\tau_{ph} \gg t_b$ , течение процесса спин-решеточной релаксации будет определяться именно медленным диффузионным процессом со временем, определяемым (4.6).

Структура выражения (4.6) для времени релаксации  $\tau_{ph}$  позволяет сделать вывод о его значительно более слабой температурной зависимости по сравнению с результатом, следующим из классической теории теплопроводности. В самом деле, характерные времена  $t_a$  и  $t_s$  образуют частное, скорость диффузии также входит в достаточно низкой степени  $5/9$ . Безусловно, в реальных структурно несовершенных образцах процессы не описываются одной простой моделью, развитой в [74], но некоторые выводы о степени температурной зависимости для процесса диффузии фононов, по нашему мнению, могут быть сделаны. Слабая температурная зависимость  $\tau_{ph}$  в (4.6) может быть причиной наблюдаемой слабой экспериментальной зависимости релаксационного уширения в структурно несовершенных образцах. Впервые такое поведение спиновой системы было нами замечено при сравнении времен спин-решеточной релаксации в интервале температур 77-300 К для порошков природного и моноизотопного кремния [79].

#### 4.1.4. Модель спин-решеточной релаксации в кремнии

Для объяснения особенностей полученных температурных зависимостей скорости спин-решеточной релаксации в исследованных образцах кремния, легированных хромом, была рассмотрена модель, блок-схема которой представлена на рис. 4.15.

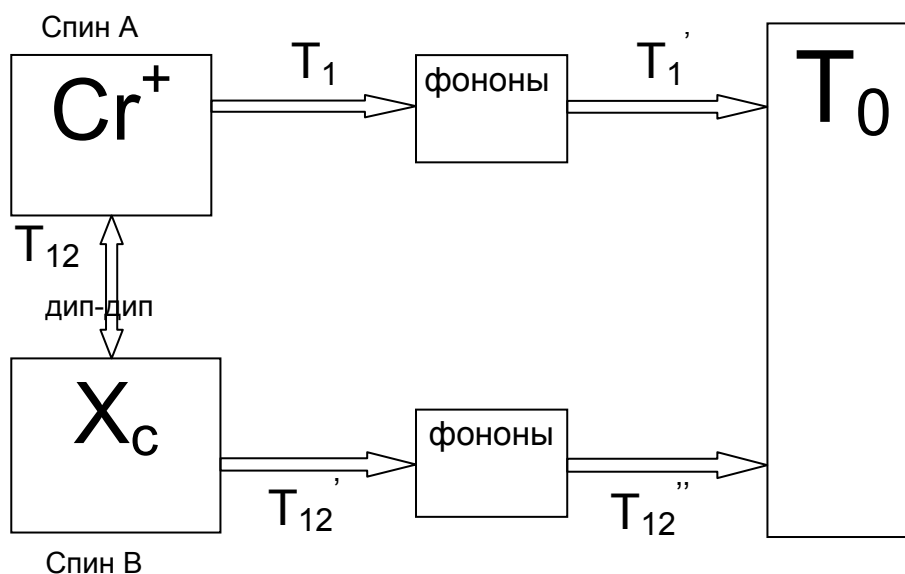


Рис. 4.15. Блок-схема модели СРР в исследованных образцах кремния.

В общем случае, кроме канала релаксации «спин А – фононы – термостат», возможен и другой канал релаксации, такой как, «спин А – спин В – фононы – термостат». Второй механизм может быть эффективнее первого в том случае, если спины В быстрее отдают свою энергию подсистеме фононов, чем спины А. Однако, поскольку механизм взаимодействия «спин А – спин В» носит дипольный характер и обладает характерным временем взаимодействия, то указанный канал релаксации эффективен только в определенном диапазоне температур, когда время диполь-дипольного взаимодействия короче времени передачи энергии от спинов В фононам. На рисунке 4.16 представлен характерный вид зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры для канала «спин А – спин В –

фононы – термостат». При низких температурах вид зависимости определяется «более медленным» процессом «спин В – фононы», описываемым интервале температур 40-100К рамановским процессом второго рода с известным законом « $T^7$ », и процессом Орбаха ниже 40К. При повышении температуры скорость релаксации достигает максимума и начинает спадать, что связано с уменьшением эффективности диполь-дипольного взаимодействия «спин А – спин В». В данном случае «более медленным» процессом становится взаимодействие между спинами А и В.

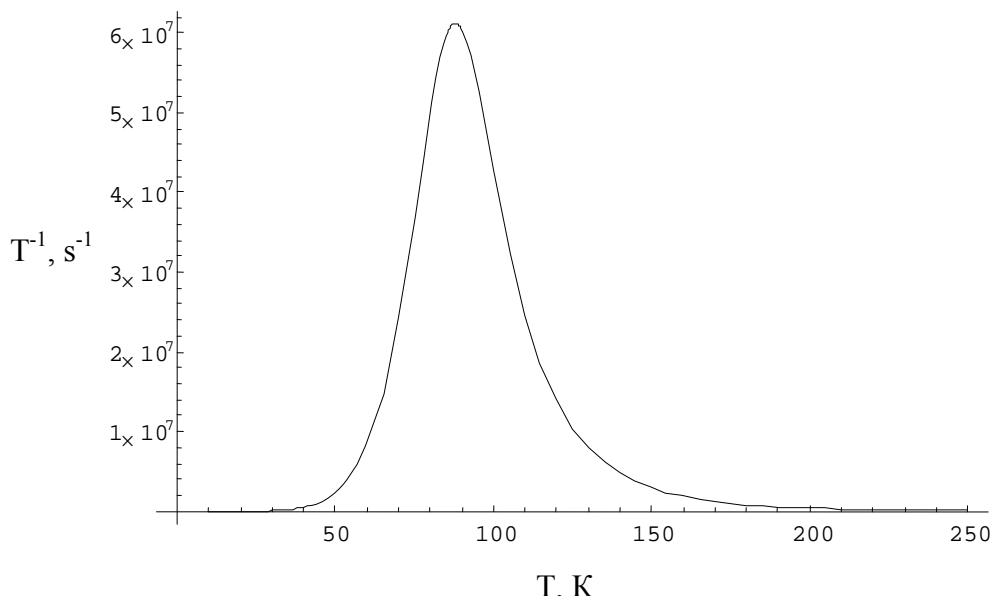


Рис. 4.16. Зависимость скорости релаксации через параллельный канал от температуры. Расчетная кривая.

До сих пор мы считали, что время передачи энергии от фононов к термостату во всех случаях короче других характерных времён в описанном канале релаксации. Однако, в образцах с большим количеством дефектов и примесей при высоких температурах, когда увеличивается доля коротковолновых фононов, вклад рассеяния фононов на неоднородностях кристаллической решетки начинает преобладать. В работе [74] показано, что в указанных условиях представления о баллистическом характере переноса



фононов становятся не верными, а перенос осуществляется в режиме квазидиффузии, с многочисленными актами рассеяния. Поэтому для объяснения высокотемпературной части зависимости СРР в образцах с большой плотностью дефектов, необходим учёт времени переноса фононов к термостату.

Скорость процесса СРР в общем случае, представленном на блок-схеме, можно описать следующим выражением:

$$(T_A)^{-1} = \left( \frac{(T'_{12} + T''_{12})^{-1}}{\gamma'(2\pi)^2 \Delta v_{dip}^2} + \frac{1}{(T'_{12} + T''_{12})^{-1}} \right)^{-1} + (T_1 + T'_1)^{-1} \quad (4.7)$$

где  $(T''_{12})^{-1}$ ,  $(T'_1)^{-1} \sim \alpha T$ -скорости переноса фононов,  $(T'_{12})^{-1}$ ,  $(T_1)^{-1}$ -скорость передачи энергии от спинов к фононам,  $\gamma'$ - гиромагнитное отношение,  $\Delta v_{dip}^2$  – вклад диполь-дипольного взаимодействия в ширину линии.

$$\Delta v_{dip}^2 = 10 \left( \frac{g^2 \beta^2}{r^3} \right)^2 \frac{S(S+1)}{h^2} \quad (4.8)$$

где  $\beta$ -магнетон Бора,  $r$ -расстояние между диполями.

Для описания зависимости скорости спин-решеточной релаксации от температуры для образца моноизотопного кремния легированного хромом достаточно учесть только канал релаксации «спин А – фононы – термостат», пренебрегая также временем переноса фононов к термостату. В этом случае зависимость во всём исследованном температурном интервале будет определяться релаксационными процессами Блюма-Орбаха.

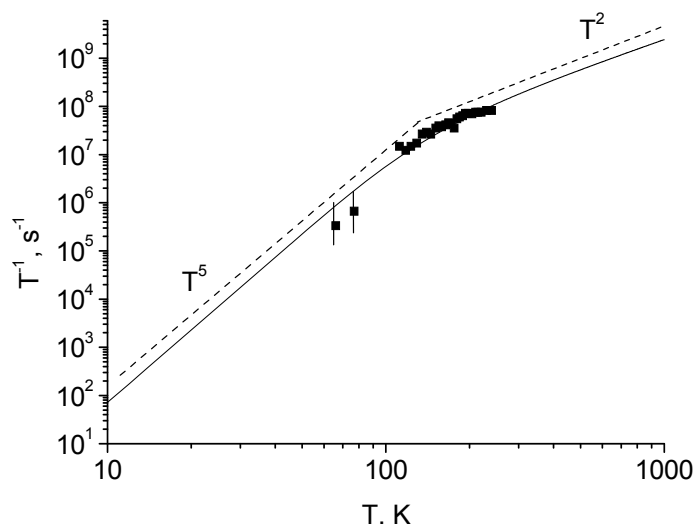


Рис. 4.17. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры для моноизотопного кремния легированного хромом (квадраты). Сплошной линией представлен результат моделирования процесса спин-решеточной релаксации. Пунктирной линией показаны законы « $T^5$ » и « $T^2$ ».

В соответствии с теорией процессов Блюма-Орбаха, при низких температурах скорость спин-решеточной релаксации пропорциональна пятой степени температуры, при температурах больших или равных температуре Дебая, скорость спин-решеточной релаксации пропорциональна квадрату температуры. Результат моделирования представлен на рисунке 4.17. Наблюдаемое хорошее согласие теории и эксперимента, может свидетельствовать о высоком совершенстве исследованного образца моноизотопного кремния.

В случае образца кремния с природной композицией изотопов, в котором температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации при  $77\text{K} < T < 250\text{K}$  близка к линейному закону, для правильного описания экспериментальной зависимости необходим учёт всех описанных каналов релаксации, в том числе процесс переноса фононов в режиме квазидиффузии. Результат моделирования представлен на рисунке 4.18.

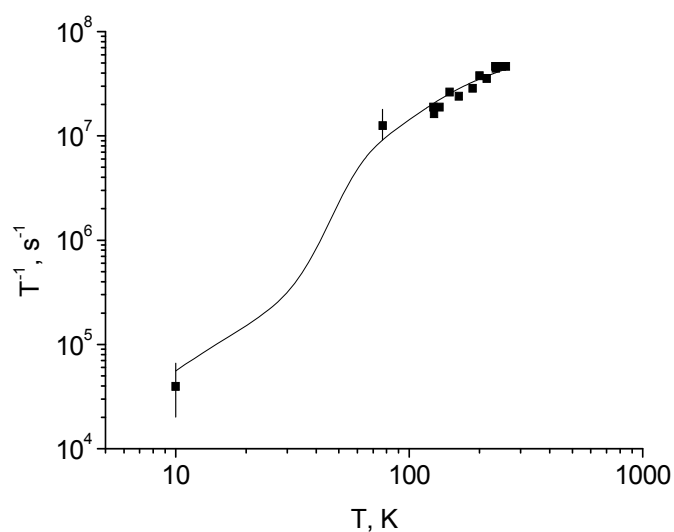


Рис. 4.18. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры для природного кремния легированного хромом (квадраты). Сплошной линией представлен результат моделирования процесса спин-решеточной релаксации.

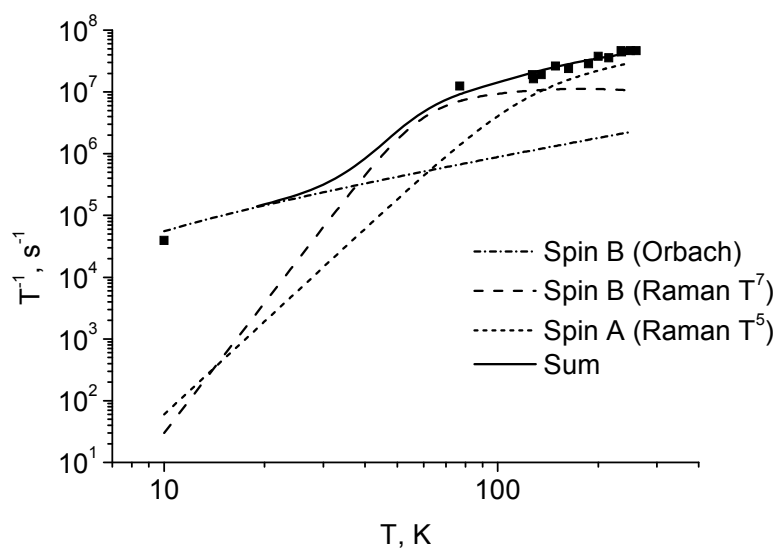


Рис. 4.19. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры для различных процессов.

Скорость релаксации при высоких температурах определяется в основном скоростью переноса фононов, с чем и связана пропорциональность скорости СРР первой степени температуры. Как известно, перенос фононов в режиме квазидиффузии характеризуется линейным законом. При низких температурах становится эффективным параллельный канал релаксации через дипольное взаимодействие со спинами В. Именно с этим каналом связан «подъём» низкотемпературной части зависимости скорости СРР в природном кремнии по сравнению со случаем моноизотопного кремния. На рисунке 4.19 представлен результат моделирования зависимости скорости СРР от температуры для случая природного кремния, представляющий собой сумму различных релаксационных процессов доминирующих в различных температурных интервалах, также показанных на рисунке. Для объяснения наблюдаемого значения скорости релаксации при температуре 10К необходимо было учесть процессы Орбаха, что свидетельствует о сложной многоуровневой электронной структуре центра В.

## 4.2. Вклад ССТВ в ширину линии и скорость спиновой релаксации

Поскольку время спин-решеточной релаксации зависит от температуры, то при достаточно низких температурах, когда время  $T_1$  становится большим, этим механизмом уширения можно пренебречь. Получено, что ширина линии не зависит от температуры в интервале  $57\text{K} \div 77\text{K}$ , следовательно, наблюдаемая при низких температурах ширина линии определяется в основном суперсверхтонким взаимодействием, а также некоторыми остаточными механизмами, основной вклад в которые могут давать упругие поля, а также спин-спиновые взаимодействия. Таким образом, путем сравнения ширины линии ЭПР, измеренной при температуре жидкого азота для образцов природного кремния и обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$  с идентичным структурным совершенством, можно определить изменение ширины линии  $\Delta V_{pp}$ , вызванное только ССТВ. В таблице 1 приведены значения вклада ССТВ в ширину линии ЭПР для исследованных образцов. Вклад суперсверхтонкого взаимодействия зависит от распределения спиновой плотности парамагнитного центра. Из приведенных данных можно заключить, что парамагнитные центры в порошках и облученных кристаллах кремния имеют схожую природу, поскольку вклады ССТВ в ширину линии ЭПР почти одинаковые. В поликристаллическом кремнии спиновая плотность более локализована, что приводит к меньшему вкладу ССТВ, чем в порошках. В случае ионов хрома в кремнии большая часть спиновой плотности сосредоточена на ядре хрома и в ССТВ участвует только около 25% спиновой плотности распределенной по данным [61] в пределах ближайших 8 координационных сфер. Мелкий донорный центр фосфора в кремнии обладает сильно делокализованной спиновой плотностью, что проявляется в большой величине вклада ССТВ. В таблице также приведены значения остаточной ширины линии. Видно, что на величину остаточной ширины сильно влияет дефектность образца. В порошках, поликристаллах и облученных образцах, линия уширяется за счет действия упругих полей. В

структурно совершенных образцах, остаточная ширина линии значительно уже, и определяется спин-спиновыми дипольными взаимодействиями с примесями и условиями прохождения. В четвертом столбце приведены расчетные значения вклада ССТВ для природной концентрации изотопов. Наблюдается хорошее согласие с экспериментальными данными.

Образец	Вклад ССТВ в природном Si $\Delta B_{sh}$ , Гс	Остаточная ширина (эксп.), Гс	Расчет вклада ССТВ, Гс
Порошок	2.5	2.8	
Поликристалл	1.7	5.23	
Si:Ne ( $D=6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ )	2.7	2	
Si:Cr <sup>+</sup>	0.55 ( $\Delta B_{pp}$ )	0.86	0.59 ( $\Delta B_{pp}$ )
Si:P <sup>0</sup>	2.25 ( $\Delta B_{1/2}$ )	0.08÷0.45	2.1 ( $\Delta B_{1/2}$ )

Таблица 4. Параметры спектров исследованных образцов. Вклад ССТВ в природном кремнии определялся путём выделения остаточной ширины линии измеренной для моноизотопных образцов методом деконволюции. Данные для фосфора взяты из работ [6-9]. Приведены также результаты численного расчета ССТВ из главы 3. Для фосфора  $\Delta B_{1/2}$  - ширина линии поглощения на полувысоте. Для иона хрома -  $\Delta B_{pp}$  ширина (пик-пик) первой производной линии поглощения.

Описанный выше эффект в ширине линии ЭПР связанный с вкладом ССТВ с магнитными ядрами изотопа <sup>29</sup>Si относится к статическим эффектам, когда влиянием динамики ядерной системы можно пренебречь. Однако, как было указано в разделе 1.1.2 обзора литературы, большое значение для возможности создания квантового компьютера на основе моноизотопного кремния имеют динамические ядерные эффекты, являющиеся основной причиной потери фазовой когерентности кубитов. Можно показать, что

статический эффект подробно исследованный экспериментально и теоретически в данной работе неразрывно связан с динамическими эффектами. Так в работе [15] описывается наиболее эффективный динамический механизм потери фазовой когерентности, связанный с взаимными переворачиваниями магнитных ядер, вызывающих «спектральную диффузию» спинов. Показано, что при уменьшении концентрации магнитных ядер происходит переход, от гауссова механизма (медленной диффузии) к лоренцеву механизму (быстрой спектральной диффузии), с чем связано увеличение наклона на рисунке 1.2. Условие перехода от механизма медленной спектральной диффузии к быстрому механизму определяется соотношением между частотой переворотов ядерных спинов  $T_{nm}^{-1}$  и разностью констант ССТВ  $\Delta_{nm} = |A_n - A_m|/2$ . В пределе  $T_{nm}^{-1} \ll \Delta_{nm}$  реализуется режим медленной спектральной диффузии, а при  $T_{nm}^{-1} \gg \Delta_{nm}$  режим быстрой спектральной диффузии. Из приведенных соотношений видно, что механизм спектральной диффузии определяется интенсивностью сверхтонкого взаимодействия. Рассматривая вклад ССТВ, авторы работы [15] использовали простую стохастическую модель, приводящую к корневой зависимости вклада ССТВ от концентрации магнитных ядер, предсказывающую большее значение вклада ССТВ, чем полученное в рамках нашей модели значение. Таким образом, полученные нами данные предсказывают переход к быстрому механизму спектральной диффузии при больших значениях концентрации магнитных ядер, что в итоге приводит к большим значениям времени когерентности.

В настоящей работе экспериментально исследовались серии образцов кремния только с двумя значениями концентраций магнитных ядер, с природным содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}=4.7\%$  и изотопнообогатенные образцы с концентрацией  $^{29}\text{Si}$  порядка  $0.1\%$ . При этом некоторые серии образцов отличались технологией их получения, имели различное структурное совершенство и примесный состав. Как было показано в разделе 4.1, дефектный и примесный состав проявляется в релаксационных процессах и

существенно влияет на температурное уширение линий спектров ЭПР, при температурах выше 77К. Кроме того, упругие поля, создаваемые дефектами структуры, также как и дипольные взаимодействия с примесными центрами заметно сказываются на остаточной ширине линии, и по своей величине могут превосходить величину вклада ССТВ, особенно при малых концентрациях магнитных ядер. Так, например, действие остаточных механизмов ярко проявилось, на зависимости, приведенной на рис 1.1, на которой наблюдается существенный разброс значений ширины линии ЭПР фосфора в кремнии при малых концентрациях изотопа  $^{29}\text{Si}$ . Поэтому, для экспериментальной проверки зависимости вклада ССТВ от концентрации магнитных ядер необходим набор образцов с различными концентрациями магнитных ядер и при этом с одинаковым структурным совершенством и примесным составом. Получение такого набора образцов является сложной технологической задачей, которая пока не решена.



### 4.3. Выводы к главе 4

- 1 Полученные экспериментальные данные подтверждают существенное влияние изменения изотопного состава кремния на его свойства. Уширение линии ЭПР оборванных связей и ионов хрома в кремнии вызванное суперсверхтонким взаимодействием, уменьшается при переходе к моноизотопному кремнию.
- 2 Для парамагнитных оборванных связей в кремнии уменьшение времени спин-решеточной релаксации при комнатной температуре говорит о существенном уменьшении рассеяния фононов, ответственных за спиновую релаксацию, обусловленном изменениями в изотопном распределении. Доказано влияние на процессы переноса фононов и структурного совершенства кристалла.
- 3 В ЭПР ионов хрома влияние изотопного состава кремния совместно с влиянием дефектов структуры проявляется в высокотемпературной части зависимости скорости спин-решеточной релаксации, где для объяснения результатов эксперимента необходимо учитывать процессы переноса фононов в условиях сильного рассеяния на изотопах и дефектах.
- 4 Исследование низкотемпературной части зависимости скорости СРР ионов хрома в кремнии показало существенное влияние дефектов и примесей на процессы релаксации. Показана возможность возникновения дополнительных каналов релаксации через примесные центры. Разработана модель СРР успешно объясняющая полученные экспериментальные зависимости.

## Заключение

В работе исследовались изотопические эффекты в электронном парамагнитном резонансе дефектов и примесей в кремнии. Методами численного моделирования, а также аналитически исследована зависимость вклада ССТВ в ширину линии ЭПР от концентрации магнитных ядер. Экспериментально изучено влияние изотопного состава на процессы спин-решеточной релаксации различных парамагнитных центров в кремнии. Получены следующие основные результаты:

- 1) Численными методами показано, что корневая зависимость вклада ССТВ в ширину линии ЭПР справедлива только при сравнительно больших концентрациях магнитных ядер, когда справедливо гауссово распределение резонансных полей, а при малых концентрациях переходит в линейную зависимость независимо от природы парамагнитного центра. Таким образом, оценки времени потери фазовой когерентности в системе кубитов, основанные на предположении о корневом характере зависимости ССТВ от концентрации магнитных ядер оказываются заниженными.
- 2) Показано, что значение концентрации, при которой корневой закон остается справедливым зависит от степени локализации спиновой плотности парамагнитного центра. Для более делокализованных центров действие корневого закона распространяется в более широком диапазоне концентраций магнитных ядер.
- 3) Полученные экспериментальные данные подтверждают существенное влияние изменения изотопного состава кремния на его свойства. Уширение линии ЭПР оборванных связей и ионов хрома в кремнии вызванное суперсверхтонким взаимодействием, уменьшается при переходе к моноизотопному кремнию.
- 4) Для парамагнитных оборванных связей в кремнии уменьшение времени спин-решеточной релаксации при комнатной температуре

- 5) В ЭПР ионов хрома влияние изотопного состава кремния совместно с влиянием дефектов структуры проявляется в высокотемпературной части зависимости скорости спин-решеточной релаксации, где для объяснения результатов эксперимента необходимо учитывать процессы переноса фононов в условиях сильного рассеяния на изотопах и дефектах.
- 6) Исследование низкотемпературной части зависимости скорости СРР ионов хрома в кремнии показало существенное влияние дефектов и примесей на процессы релаксации, превосходящее изотопические эффекты. Показана возможность возникновения дополнительных каналов релаксации через примесные центры. Разработана модель СРР успешно объясняющая полученные экспериментальные зависимости.

Выражаю глубокую благодарность научному руководителю Александру Александровичу Ежевскому за предложенную тему исследования, постоянное внимание к работе, помощь в подготовке экспериментов и обсуждении результатов. Выражаю благодарность профессору А.В. Гусеву за предоставленные образцы моноизотопного кремния, а также Д.В. Хомицкому за разработку модели переноса фононов в дефектных образцах.

## Литература

1. Haller, E. E. Isotopically engineered semiconductors / E. E. Haller // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol.77. – P.2857-2878.
2. Kane, B.F. A silicon-based nuclear spin quantum computer / B.F. Kane // *Nature* – 1998. – Vol.393. – P.133-137.
3. Spontaneous Emission of Radiation from an Electron Spin System / G. Feher, J.P. Gordon, E. Buehler, E.A. Gere, C.D. Thurmond // *Phys. Rev.* – 1958. – Vol.109. – P.221-222 .
4. Ligand ENDOR on substitutional manganese in GaAs / S. Gisbergen, A.A. Ezhevskii, N.T. Son, T Gregorkiewicz., C.A.J. Ammerlaan // *Phys. Rev. B* – 1994. – Vol.49. – P.10999-11004
5. Kohn, W. Solid – State Physics / W. Kohn. – New York: Academic Press, Inc., 1957. – Vol.5. – 257 p.
6. Feher, G. Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. I. Electronic Structure of Donors by the Electron Nuclear Double Resonance Technique / G. Feher // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol.114. – P.1219-1244.
7. Line Broadening and Decoherence of Electron Spins in Phosphorus-Doped Silicon Due to Environmental  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Spins / E. Abe, A. Fujimoto, J. Isoya, S. Yamasaki, K.M. Itoh // *Phys. Rev. B* – 2007 (submitted).
8. Electron spin relaxation times of phosphorus donors in silicon / A. M. Tyryshkin, S. A. Lyon, A. V. Astashkin, A. M. Raitsimring // *Phys. Rev. B* – 2003. – Vol.68. – P.193207.
9. High-resolution magnetic-resonance spectroscopy of thermal donors in silicon / V.V. Emtsev Jr., C.A.J. Ammerlaan, A.A. Ezhevskii, A.V. Gusev // *Physica B* – 2006. – Vol.376-377. – P.45-49.
10. Herzog, B. Transient Nuclear Induction and Double Nuclear Resonance in Solids / B. Herzog, E.L. Hahn // *Phys. Rev.* – 1955. – Vol.103. – P.148-166.
11. Klauder, J.R. Spectral Diffusion Decay in Spin Resonance Experiments / J.R. Klauder, P.W. Anderson // *Phys. Rev.* – 1962. – Vol.125. – P.912-932.

12. Mims, W.B. Spectral Diffusion in Electron Resonance Lines / W.B. Mims, K. Nassau, J.D. McGee // Phys. Rev. – 1961. – Vol.123. – P.2059-2069.
13. Mims, W.B. Phase Memory in Electron Spin Echoes, Lattice Relaxation Effects in  $\text{CaWO}_4:\text{Er, Ce, Mn}$  / W.B. Mims // Phys. Rev. – 1968. – Vol.168. – P.370-389.
14. De Sousa, R. Electron spin coherence in semiconductors: Considerations for a spin-based solid-state quantum computer architecture / R. de Sousa, S. Das Sarma // Phys. Rev. B – 2003. – Vol.67. – P.033301.
15. De Sousa, R. Theory of nuclear-induced spectral diffusion: Spin decoherence of phosphorus donors in Si and GaAs quantum dots / R. de Sousa, S. Das Sarma // Phys. Rev. B – 2003. – Vol.68. – P.115322.
16. Schnelle, W. Heat capacity of germanium crystals with various isotopic compositions / W. Schnelle, E. Gmelin // J. Phys.: Condens. Matter – 2001. – Vol.13. – P.6087-6094.
17. Weber, W. Adiabatic bond charge model for the phonons in diamond, Si, Ge, and Sn / W. Weber // Phys. Rev. B – 1977. – Vol.15. – P.4789-4803.
18. Nilsson, G. Dispersion relations in germanium at 80 K / G. Nilsson, G. Nelin // Phys. Rev. B – 1971. – Vol.3. – P.364-369.
19. Cardona, M. Temperature dependence of the energy gap of semiconductors in the low-temperature limit / M. Cardona, T.A. Meyer, M.L.W. Thewalt // Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol.92. – P.196403.
20. Measurements of the heat capacity of diamond with different isotopic compositions / M. Cardona, R. K. Kremer, M. Sanati, S. K. Estreicher, T.R. Anthony // Solid State Commun. – 2005. – Vol.133. – P.465-468.
21. Heat capacity of isotopically enriched  $^{28}\text{Si}$  and  $^{30}\text{Si}$  in the temperature range 4 K  $\leq T \leq$  100 K / A. Gibin, G. Devyatykh, A. Gusev, R. Kremer, M. Cardona, H.-J. Pohl // Solid State Commun. – 2005. – Vol.133. – P.569-572.
22. Pavone, P. Dependence of the crystal lattice constant on isotopic composition: Theory and *ab initio* calculations for C, Si and Ge / P. Pavone, S. Baroni // Solid State Commun. – 1994. – Vol.90. – P.295-297.

23. Debernardi, A. Isotopic effects on the lattice constant in compound semiconductors by perturbation theory: An *ab initio* calculation / A. Debernardi, M. Cardona // Phys. Rev. B – 1996. – Vol.54. – P.11305-11310.
24. Isotopic dependence of the lattice constant of diamond / H. Holloway, K.C. Hass, M.A. Tamar, T.R. Anthony, W.F. Banholzer // Phys. Rev. B – 1991. – Vol.44. – P.7123-7126.
25. Effect of the isotope concentration on the lattice parameters of germanium perfect crystals / R.C. Buschert, A. E. Merlini, S. Pace, S. Rodriguez, M.H. Grimsditch // Phys.Rev. B – 1988. – Vol.38. – P.5219–5221.
26. X-ray standing wave analysis of the effect of isotopic composition on the lattice constants of Si and Ge / E. Sozontov, L. X. Cao, A. Kazimirov, V. Kohn, M. Konuma, J. Zegenhagen // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol.86. – P.5329–5332.
27. Effect of isotopic composition on the lattice parameter of germanium measured by x-ray backscattering / M.Y. Hu, H. Sinn, A. Alatas, W. Sturhahn, E.E. Alp, H.-C. Wille, Yu.V. Shvyd'ko, J.P. Sutter, J. Bandaru, E.E. Haller, V.I. Ozhogin, S. Rodriguez, R. Colella, E. Kartheuser, M.A. Villeret // Phys. Rev. B – 2003. – Vol.67. – P.113306-113309.
28. Reeber, R.R. Thermal expansion, nuclear volume, and specific heat of diamond from 0 to 3000 K / R.R. Reeber, K. Wang // J. Electron. Mater – 1996. – Vol.25. – P.63-67.
29. Singh, H.P. Determination of thermal expansion of germanium, rhodium and iridium by x-rays / H.P. Singh // Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. – 1968. – Vol.A24. – P.469-471.
30. Cardona, M. Renormalization of the optical response of semiconductors by electron-phonon interaction / M. Cardona // Phys. Status Solidi A – 2001. – Vol.188. – P.1209-1232.
31. Cardona, M. Effects of Electron-Phonon Interaction on the Optical Response of Semiconductors / M. Cardona // Scuola Normale Superiore, Chap. 3, Electrons and Phonons in Solids – Pisa, 2001 – P.25-47.

32. Vibrational band modes in germanium: Isotopic disorder-induced Raman scattering / H.D. Fuchs, P. Etchegoin, M. Cardona, K. Itoh, E.E. Haller // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – Vol.70. – P.1715–1718.
33. Effects of isotope disorder on energies and lifetimes of phonons in germanium / A. Göbel, D.T. Wang, M. Cardona, L. Pintschovius, W. Reichardt, J. Kulda, N.M. Pyka, K. Itoh, E.E. Haller // *Phys. Rev. B* – 1998. – Vol.58. – P.10510–10522.
34. T. Ruf, J. Serrano, M. Cardona, P. Pavone, M. Pabst, M.Krisch, M.D' Astuto, T. Suski, I. Grzegory, M. Leszczynski, T.R. Anthony // *25th International Conference on Physics of Semiconductors – Springer, Heidelberg – 2001. – Vol.87. – P.1531-1532.*
35. Cardona, M. Phonon self-energies in semiconductors: Anharmonic and isotopic contributions / M. Cardona, T. Ruf // *Solid State Commun.* 2001. – Vol.117. – P.201-212.
36. Menéndez, J. Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and  $\alpha$ -Sn: Anharmonic effects / J. Menéndez, M. Cardona // *Phys. Rev. B* – 1984. – Vol.29. – P.2051-2059.
37. Barron, T. H. K. *Perturbation Theory of Anharmonic Crystals* / T. H. K. Barron, M. Klein // North-Holland, Amsterdam – 1974. – Vol. 1 of *Dynamical Properties of Solids*, Chap. 7. – P.391-449.
38. Isotopic effects in elemental semiconductors: A Raman study of Si / F. Widulle, T. Ruf, M. Konuma, I. Silier, W. Kriegseis, M. Cardona, V.I. Ozhogin // *Solid State Commun.* – 2001. – Vol.118. – P.1-22.
39. Sanati, M. Defects in silicon: The role of vibrational entropy / M. Sanati, S.K. Estreicher // *Solid State Commun.* – 2003. – Vol.128. – P.181-185.
40. Pomeranchuk, I.Y. On the thermal conductivity of dielectrics at temperatures lower than that of Debye / I.Y. Pomeranchuk // *J. Phys.* – 1942. –Vol.6. – P.237-255.
41. Berman, R. Effect of isotopes on the lattice heat conductivity. 1. Lithium fluoride / R. Berman, J.C.F. Brock // *Proc. R. Soc. London, Ser. A* – 1965. – Vol.289. – P.46-65.

42. Geballe, T. Isotopic and other types of thermal resistance in germanium / T. Geballe, G. Hull // Phys. Rev. – 1958. – Vol.110. – P.773-775.
43. Thermal conductivity of germanium crystals with different isotopic compositions / M. Asen-Palmer, K. Bartkowski, E. Gmelin, M. Cardona, A.P. Zhernov, V.I. Ozhogin, A.V. Inyushkin, A. Taldenkov, K.Itoh, E.E. Haller // Phys. Rev. B – 1997. – Vol.56. – P.9431-9447.
44. Thermal conductivity of isotopically-enriched silicon / T. Ruf, R.W. Henn, M. Asen-Palmer, E. Gmelin, M. Cardona, H.-J. Pohl, G.G. Devyatych, P.G. Sennikov // Solid State Commun. – 2000. – Vol.115. – P.243-247.
45. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond / L. Wei, P.K. Kuo, R.L. Thomas, T.R. Anthony, W.F. Banholzer // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol.70. – P.3764-3767.
46. Diamond crystal x-ray optics for high-power-density in synchrotron radiation beams / L.E. Berman, J.B. Hastings, D.P. Siddons, M. Koike, V. Stojanoff, M. Hart // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A – 1993. – Vol.329. – P.555-563.
47. Thermal conductivity of isotopically-enriched  $^{28}\text{Si}$ : Revisited / R.K. Kremer, K. Graf, M. Cardona, G.G. Devyatikh, A.V.Gusev, A.M. Gibin, A.V. Inyushkin, A.Taldenkov, H.-J.Pohl // Solid State Commun. – 2004. – Vol.131. – P.499-503.
48. Omini, M. Thermal conductivity of dielectric solids with diamond structure / M. Omini, A. Sparavigna // Nuovo Cimento D – 1997. – Vol.19. – P.1537-1563.
49. Sparavigna, A. Influence of isotope scattering on the thermal conductivity of diamond / A. Sparavigna // Phys. Rev. B – 2002. – Vol.65. – P.064305.
50. Tamura, S. Isotope scattering of dispersive phonons in Ge / S. Tamura // Phys. Rev. B – 1983. – Vol.27. – P.858-866.
51. Widulle, F. Disorderinduced phonon self-energy of semiconductors with binary isotopic composition / F. Widulle, J. Serrano, M. Cardona // Phys. Rev. B – 2002. – Vol.65. – P.075206.
52. Vast, N. Effects of isotopic disorder on the Raman frequencies of crystals: Theory and *ab initio* calculations for diamond and germanium / N. Vast, S. Baroni // Phys. Rev. B – 2000. – Vol.61. – P.9387-9392.



53. Taylor, D.W. Vibrational properties of imperfect crystals with large defect concentrations / D.W. Taylor // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol.156. – P.1017-1029.
54. Isotopic-disorder-induced Raman scattering in diamond / J. Spitzer, P. Etchegoin, M. Cardona, T.R. Anthony, W.F. Banholzer // *Solid State Commun.* – 1993. – Vol.88. – P.509-514.
55. Raman scattering on  $\alpha$ -Sn: Dependence on isotopic composition / D.T. Wang, A. Göbel, J. Zegenhagen, M. Cardona // *Phys. Rev. B* – 1997. – Vol.56. – P.13167-13171.
56. Девярых, Г.Г. Определение изотопного состава кремния, обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$ , методом лазерной масс-спектрометрии / Г.Г. Девярых, И.Д. Ковалев, К.Н. Малышев // Тезисы докладов XI конференции по химии высокочистых веществ. Нижний Новгород, Россия, 2000 – С.150-151.
57. Получение высокочистого моноизотопного кремния-28 / Девярых Г.Г., Сенников П.Г., Буланов А.Д. А.В. Гусев // Тезисы докладов XI конференции по химии высокочистых веществ. Нижний Новгород, Россия, 2000 – С.3-4.
58. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул – М.: Мир, 1970. – 560 с.
59. Posener, D.W. The Shape of Spectral Lines : Tables of the Voigt Profile / D.W. Posener // *Australian Journ. Phys.* – 1959. – Vol.12. – P.184-188.
60. Sprenger, M. Magnetic resonance studies on defects in silicon: Ph. D. Thesis / Michiel Sprenger // University of Amsterdam – 1986. – 173 p.
61. Van Kooten, J.J. A magnetic resonance and photoluminescence study on point defects in silicon: Ph. D. Thesis / Jacobus Johannes van Kooten // University of Amsterdam – 1987. – 128 p.
62. Van Kemp, R. Magnetic resonance studies of the oxygen- vacancy complex and interstitial chromium in silicon: Ph. D. Thesis / Ronald van Kemp // University of Amsterdam – 1988. – 144 p.
63. Hale, E.B. Shallow donor electrons in silicon / E.B. Hale, R.L. Miehler // *Phys. Rev.* – 1969. – Vol.184. – P.739-750.
64. Ludwig, G.W. Spin resonance of transition metals in silicon / G.W. Ludwig, H.H. Woodbury // *Phys. rev.* – 1960. – Vol.117, №1. – P.102-108.

65. Ivey, J.L. Ground-state wave function for shallow-donor electrons in silicon / J.L. Ivey, R.L. Miehler // *Phys. Rev. B* – 1975. – Vol.11, №2. – P. 822-848.
66. Kittel, C. Dipolar broadening of magnetic resonance lines in magnetically diluted crystals / C. Kittel, E. Abrahams // *Phys. Rev.* – 1953. – Vol.90, №2. – P.238-239.
67. Van Vleck, J.H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. / J.H. Van Vleck // *Phys. Rev.* – 1948. – Vol.74, №9. – P.1168-1183.
68. Альтшулер, С.А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Козырев Б.М. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
69. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов / А. Абрагам, Б. Блини – М.: Мир, 1972. – Т. 1. –652 с. (Abragam, A. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions* / A. Abragam, B. Bleaney – Clarendon Press, Oxford, 1970. – Vol.1. – 651 p.).
70. Гусейнов, Д.В. Расчет вклада суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии ЭПР в зависимости от концентрации лигандных магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$  в кремнии-28 / Д.В.Гусейнов, А.А.Ежевский // Вестник Нижегородского университета. Серия «Физика твердого тела» – 2005. – вып. 8. – С.123-129.
71. Guseinov, D.V. The contribution of  $^{29}\text{Si}$  ligand superhyperfine interactions to the line width of paramagnetic centers in silicon / D.V. Guseinov, A.A. Ezhevskii, C.A.J. Ammerlaan // *Physica B*. – 2006. – Vol.381. – P.164-167.
72. Спиновая релаксация электронов, локализованных на мелких и глубоких донорных центрах в кремнии, при различном содержании ядер  $^{29}\text{Si}$  и изменении изотопического беспорядка / Д.В. Гусейнов, Д.В. Хомицкий, А.А. Ежевский, А.В. Гусев // «Поверхность» (принято).
73. Казаковцев, Д.В. Распространение фононных импульсов в режиме спонтанного распада фононов / Д.В. Казаковцев, И.Б. Левинсон // Письма в ЖЭТФ – 1978. – том 27, вып.3. – С.194-196.

74. Esipov, S.E. Quasidiffusion of phonons in Si / S.E. Esipov // Phys. Rev. B – 1994. – Vol.49. – P.716-720.
75. Van Vleck, J.H. Paramagnetic Relaxation Times for Titanium and Chrome Alum / J.H. Van Vleck // Phys. Rev. – 1940. – Vol.57. – P.426-447.
76. Orbach, R. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts / R. Orbach // Proc. Roy. Soc. A – 1961. – Vol.264. – P.458-466.
77. Finn, C.B.P. Spin-Lattice Relaxation in Cerium Magnesium Nitrate at Liquid Helium Temperature: A New Process / C.B.P. Finn, R. Orbach, W.P. Wolf. // Proc. Phys. Soc. – 1961. – Vol.77. – P.261-268.
78. Blume, M. Spin-Lattice Relaxation of S-State Ions:  $Mn^{2+}$  in a Cubic Environment / M. Blume, R. Orbach // Phys. Rev. – 1962. – Vol.127. – P.1587-1595.
79. Изотопные эффекты в электронном парамагнитном резонансе кремния / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // Неорганические материалы – 2002. – Т.32, № 4. – С.403-408.

## Список публикаций по теме диссертации

1. Электронный парамагнитный резонанс моноизотопного высокочистого кремния-28 / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // ДАН – 2001. – т. 376, в 1. – с. 62-65.
2. Магнитный резонанс в моноизотопном кремнии – 28 / А.А. Ежевский, Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // Тезисы докладов всероссийского совещания «Высокочистый моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства», Нижний Новгород, 29-30 мая 2001. – С.25-26.
3. Электронный парамагнитный резонанс моноизотопного высокочистого кремния-28 / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // Сборник трудов Всероссийской конференции по физике полупроводников, Н. Новгород – Казань, 11-15 сентября, 2001. – С.29.
4. Влияние изотопного состава на ширину линии спектра ЭПР / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, В.А. Гавва, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // Сборник трудов Молодежной научной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его приложений», Казань, 1-3 ноября, 2001. – С.33-38.
5. Изотопные эффекты в электронном парамагнитном резонансе кремния / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // Неорганические материалы – 2002. – Т.32, № 4. – С.403-408.
6. Моноизотопный кремний-28 – изотопические эффекты в ЭПР / Г.Г. Девярых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // Сборник трудов международного совещания по росту кристаллов, пленок и дефектам структуры кремния “Кремний - 2002”, Новосибирск, 9-12 июля 2002. – С.57.

7. ЭПР в кремнии-28, облученном ионами  $Ne^+$  / Г.Г. Девятых, А.В. Гусев, А.Ф. Хохлов, Г.А. Максимов, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Е.М. Дианов // Тезисы докладов VI Всероссийского семинара “Физические и физико-химические основы ионной имплантации”, Нижний Новгород, 15-17 октября 2002 – С.87-89.
8. Effects in EPR of defects in silicon caused by changing of silicon isotopes composition / A.A. Ezhevski, D.V. Guseinov, G.A. Maximov, A.F. Khokhlov, A.V. Gusev, G.G. Devyatykh // The 2-nd Nizhny Novgorod Workshop "High-Purity Monoisotopic Silicon. Production, Analysis, Properties and Application", Nizhny Novgorod, June 19-22, 2003. – P.50-51.
9. Гусейнов, Д.В. Изотопические эффекты в ЭПР собственных дефектов и 3d примесей в кремнии / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Тезисы докладов IX Нижегородской сессии молодых ученых, Нижний Новгород, 25-30 апреля 2004. – С. 64.
10. Изотопические эффекты в ЭПР собственных дефектов и примесей в кремнии 28 / А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Г.А. Максимов, Г.Г. Девятых, А.В. Гусев // Тезисы докладов Совещания, Иркутск, 5-9 июля 2004. – С.139.
11. Гусейнов, Д.В. ЭПР ионов хрома  $Cr^+$  в моноизотопном кремнии  $^{28}Si$  / А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов // Тезисы докладов Шестой всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт – Петербург, 7 - 10 декабря 2004. – С.98.
12. Гусейнов, Д.В. Расчет вклада суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии ЭПР в зависимости от концентрации лигандных магнитных ядер  $^{29}Si$  в кремнии-28 / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Вестник Нижегородского университета. Серия «Физика твердого тела» – 2005. – вып. 8. – С.123-129.
13. Гусейнов, Д.В. Релаксационные эффекты в ЭПР ионов хрома в моноизотопном кремнии Si-28 / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Тезисы

14. Гусейнов, Д.В. Спин – решеточная релаксация в ЭПР ионов хрома в моноизотопном кремнии / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Тезисы докладов X Нижегородской сессии молодых ученых, Нижний Новгород, 18-21 апреля 2005. – С.34-35.
15. Гусейнов, Д.В. Изотопические эффекты в ЭПР ионов хрома в кремнии / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский, А.В. Гусев // Тезисы докладов III Международной научной конференции "Фундаментальные проблемы физики", Казань, 13-18 июня 2005. – С. 138.
16. Гусейнов, Д.В. Расчет вклада суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии спектра ЭПР при различных концентрациях изотопа  $^{29}\text{Si}$  в кремнии / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Тезисы докладов VII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 5-9 декабря 2005. – С.4.
17. Guseinov, D.V. The contribution of  $^{29}\text{Si}$  ligand superhyperfine interactions to the line width of paramagnetic centers in silicon / D.V. Guseinov, A.A. Ezhevskii, C.A.J. Ammerlaan // Physica B. – 2006. – Vol.381. – P.164-167.
18. Гусейнов, Д.В. Суперсверхтонкое взаимодействие электронов парамагнитных центров с лигандными ядрами  $^{29}\text{Si}$  в кремнии с различным изотопным составом в проблеме спиновой когерентности при квантовых вычислениях / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Тезисы докладов XII Всероссийской научной конференции студентов физиков и молодых ученых, Новосибирск, 23-29 марта 2006. – С.397-398.
19. Гусейнов, Д.В. Спиновая релаксация парамагнитных центров в кремнии при различном содержании ядер  $^{29}\text{Si}$  и изменении изотопического беспорядка / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Тезисы докладов XI Нижегородской сессии молодых ученых, Нижний Новгород, 17-21 апреля 2006. – С.20.

20. Спиновая релаксация электронов, локализованных на мелких и глубоких донорных центрах в кремнии, при различном содержании ядер  $^{29}\text{Si}$  и изменении изотопического беспорядка / Д.В. Гусейнов, Д.В. Хомицкий, А.А. Ежевский, А.В. Гусев // Материалы X симпозиума «Нанозлектроника и наноэлектроника», Нижний Новгород, 13-17 марта 2006. – С.429.
21. Зависимость вклада сверхтонкого взаимодействия электронов глубоких и мелких донорных центров с лигандными ядрами  $^{29}\text{Si}$  в ширину линии ЭПР от их содержания в кремнии / А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, Д.В. Хомицкий, А.В. Гусев // Тезисы докладов 3-го Нижегородского совещания «Высокоочищенный моноизотопный кремний. Получение, анализ, свойства и применение», Нижний Новгород, 13-14 сентября, 2006. – С.24.
22. Гусейнов, Д.В. Спиновая релаксация парамагнитных центров в моноизотопном кремнии  $^{28}\text{Si}$  / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Тезисы докладов I Всероссийской конференции «Физические и физико-химические основы ионной имплантации», Нижний Новгород, 24-27 октября 2006. – С.84.
23. Гусейнов, Д.В. Спиновая релаксация электронов, локализованных на мелких и глубоких донорных центрах в кремнии с различным изотопным составом / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Сборник трудов X молодежной школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», Казань, 31 октября-3 ноября 2006. – С.63-66.
24. Гусейнов, Д.В. Моделирование вклада суперсверхтонкого взаимодействия в ширину линии ЭПР глубоких и мелких примесных центров в кремнии с различным изотопным составом / Д.В. Гусейнов, А.А. Ежевский // Материалы Международной научно-технической конференции «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения», Москва, 5-9 декабря 2006. – С.232-235.

25. Guseinov, D.V. EPR line width and spin relaxation rates of shallow and deep donors in isotopically controlled silicon / D.V. Guseinov, A.A. Ezhevskii, C.A.J. Ammerlaan // *Physica B*. – 2007. – Vol.395 – P.65–68.
26. Спиновая релаксация электронов, локализованных на мелких и глубоких донорных центрах в кремнии, при различном содержании ядер  $^{29}\text{Si}$  и изменении изотопического беспорядка / Д.В. Гусейнов, Д.В. Хомицкий, А.А. Ежевский, А.В. Гусев // «Поверхность». 2007 (принято).