МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

СУХОРУКОВ Андрей Владимирович

ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СПИНОВОМ РЕЗОНАНСЕ ЭЛЕКТРОНОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЛОКАЛИЗАЦИИ В КРЕМНИИ

Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор А.А. Ежевский

Нижний Новгород – 2012

Оглавление

1. Обзор литературы11
1.1. Изотопические эффекты в спектроскопии электронного
парамагнитного резонанса11
Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса11
Роль сверхтонких взаимодействий в изотопических эффектах 14
Изотопические эффекты в процессах спин-решеточной релаксации
1.2. Механизмы спиновой релаксации электронов проводимости 22
Механизм Эллиотта-Яфета23
Механизм Дьяконова-Переля27
Механизм Бира-Аронова-Пикуса
Механизмы спиновой релаксации с участием сверхтонких
взаимодействий
1.3. Зависимости ширины линии ЭПР электронов проводимости от
температуры
2. Методика эксперимента40
2.1. Техника эксперимента 40
2.2. Описание исследованных образцов 44
Моноизотопный кремний-28,29 46
Кремний, легированный фосфором47
Кремний, легированный литием 47
3. Исследование особенностей структуры состояний электронов
локализованных на мелких донорах в моноизотопном кремнии 50
3.1. ЭПР спектроскопия лития в кремнии

Дополнительная сверхтонкая структура комплекса Li:O в
моноизотопном кремнии
3.2. Анизотропия донорного состояния электрона на фосфоре 61
3.3. Выводы к главе 3 69
4.Исследование механизмов спиновой релаксации электронов
проводимости в кремнии с различным изотопным составом
4.1. Вклад спин-орбитального взаимодействия при рассеянии на
примеси в скорость спиновой релаксации электронов проводимости 71
4.1.1. Ососбенности спектров ЭПР электронов проводимости в
кремнии легированном литием76
4.1.3. Ососбенности спектров ЭПР электронов проводимости в
кремнии легированном фосфором81
4.2. g-фактор электронов проводимости
4.2.1. Температурная зависимость g-фактора электронов
проводимости
4.2.2. Изменение электронного g-фактора под воздействием
микроволнового поля92
4.3 Вводы к главе 4 100
5. Определение вклада сверхтонкого взаимодействия в скорость
спиновой релаксации электронов проводимости 103
5.1. Выбор оптимальных условий эксперимента для определения
вклада СТВ в скорость спиновой релаксации электронов проводимости. 103
5.2. Расчет вклада СТВ по модели Першина-Привмана 104
5.2. Выводы к главе 5110
Список литературы 111

Список основных сокращений

- ЭПР электронный парамагнитный резонанс
- ДЭЯР двойной электрон-ядерный резонанс
- ЯМР ядерный магнитный резонанс
- СТВ сверхтонкое взаимодействие
- ССТВ суперсверхтонкое взаимодействие
- СРР спин-решеточная релаксация
- СВЧ сверхвысокая частота

Введение

Актуальность темы

Интерес к исследованию свойств моноизотопных монокристаллов кремния возник еще в 50-е годы прошлого столетия [1], когда были получены первые образцы кремния, обогащенного изотопом ²⁸Si чуть более 99.8%. Однако эти исследования, несмотря на то, что кремний до сих пор самый востребованный полупроводник в микроэлектронике, не продолжались практически до начала нового столетия.

В последние годы интенсивно исследовались изотопические эффекты, связанные с изменением массы, которые приводят к смещениям и перенормировкам спектра частот фононов в кристаллах и, как следствие, к изменению энергий электрон-фононных переходов и уширению электронных переходов [2]. Известно, что изотопический беспорядок масс в кристаллах вызывает локальные изменения энергетической щели в кристалле и приводит [3-5] к неоднородному уширению спектров поглощения мелких примесей, а также спектров фотолюминесценции связанных на мелкой примеси экситонов, переходов [6]. В спиновом резонансе электронов такие эффекты должны проявляться в процессах спин-решеточной релаксации вследствие взаимодействия спинов с фононами [7,8], и исследованы далеко не полностью.

Другой тип эффектов, вызванных изменением содержания изотопа ²⁹Si, обладающего ядерным спином связан со сверхтонким взаимодействием спина электрона со спином ядер I=1/2 изотопа ²⁹Si. Эти эффекты, прежде всего, приводят к неоднородному уширению спектров ЭПР и значительно снижают разрешающую способность метода, в результате чего скрываются детали спектра, что затрудняет их интерпретацию и расшифровку электронной структуры центров. В кремнии, несмотря на большую по

сравнению с $A^{3}B^{5}$ изученность дефектов, еще остается много нерешенных задач в исследованиях электронной структуры как глубоких, так и мелких центров. Обсуждаемые в литературе [9] модели квантовых компьютеров, с использованием кремния, обогащенного бесспиновым изотопом ²⁸Si, также стимулировали исследования свойств моноизотопных материалов.

Развитие спинтроники [10] стимулировало другую важную проблему, связанную с поведением электронов проводимости в изотопно-чистых кристаллах по сравнению с природными. Электронный спиновый резонанс позволяет изучать процессы спиновой релаксации электронов проводимости, связанные с индуцированным рассеянием на донорах и фононах изменением спин-орбитального взаимодействия. Эти эффекты важны при высоких концентрациях доноров и высоких температурах. При малых концентрациях доноров должны проявляться спиновые изотопические эффекты, связанные с рассеянием электрона на магнитных ядрах изотопа ²⁹Si за счет сверхтонкого Эти Ферми-контактного) взаимодействия. эффекты (в основном экспериментально не исследованы в кремнии, а теоретические модели [11,12] не точно описывают эти вклады. Для того чтобы определить роль взаимодействий сверхтонких В спиновой релаксации электронов проводимости, необходимо точно учитывать спин-орбитальные (примесный и решеточный) вклады. Однако механизмы Эллиота-Яфета, применяемые для этих целей, лишь качественно объясняют поведение скоростей спиновой релаксации, но количественное расхождение достаточно велико. Причины расхождений экспериментальных оценок с теоретическими можно понять при тщательном исследовании поведения отклонений g-фактора электронов проводимости в кристалле от g₀ для свободного электрона в зависимости от химической природы донора, его концентрации и температуры. Анализ этих данных позволит откорректировать теоретические модели, учитывающие примесные и решеточные спин-орбитальные вклады.

Цели и основные задачи работы

Цель работы:

изучение процессов спиновой релаксации электронов с различной степенью локализации в кремнии с изменённым изотопным составом.

Задачи работы:

- Исследование особенностей спектров спинового резонанса электронов локализованных на мелких донорах фосфора и лития в кремнии, обогащенном изотопами ²⁸Si (более 99.99%) и ²⁹Si (более 99.9%).
- 2. Изучение поведения спинов электронов проводимости и процессов спиновой релаксации электронов проводимости при рассеянии их на примесях, фононах и магнитных ядрах изотопа ²⁹Si.
- 3. Определение вклада сверхтонкого взаимодействия в скорость спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии.

Научная новизна работы

В моноизотопном кремнии ²⁸Si впервые получены и исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса изолированного донорного центра лития и комплекса LiO. Показано, что обогащение кремния бесспиновым изотопом приводит к существенному сужению резонансных линий, позволяющему наблюдать тонкую и сверхтонкую структуру спектров.

Впервые показано, что зависимости g-фактора от температуры в моноизотопном кремнии n-типа отражает степень локализации электрона на доноре. Характер температурной зависимости g-фактора электронов в зоне проводимости определяется модуляцией решеточного спин-орбитального взаимодействия фононами.

Впервые получена зависимость вклада сверхтонкого взаимодействия в ширину линии спектра электронного парамагнитного резонанса электронов проводимости в кремнии от концентрации магнитных ядер. Определена величина вклада сверхтонкого взаимодействия в скорость спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии.

Практическая ценность работы

Результаты, полученные в данной работе, способствуют более детальному пониманию процессов спиновой релаксации как локализованных, так и свободных электронов в кремнии и могут быть полезны при конструировании приборов спинтроники.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- 1. Изотопическое обогащение кремния приводит к значительному сужению линий электронного парамагнитного резонанса лития в кремнии от $\Delta B_{pp}=0.141\pm0.001$ мТл для природного кремния до $\Delta B_{pp}=0.013\pm0.001$ мТл для отдельных компонент спектра в моноизотопном кремнии ²⁸Si, что даёт возможность более детального исследования тонкой и сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса доноров в кремнии.
- 2. Поведение температурной зависимости g-фактора в кремнии птипа более точно отражает степень зарядовой делокализации электрона, по сравнению с данными проводимости и эффекта Холла. Температурная зависимость g-фактора электронов проводимости в с-зоне определяется модуляцией решеточного спин-орбитального взаимодействия фононами.
- 3. Вклад взаимодействия сверхтонкого В ширину ЛИНИИ электронного парамагнитного резонанса электронов проводимости в кремнии составляет: 0.007±0.001 мТл для природного образца кремния и 0.018±0.001 мТл для моноизотопного кремния-29. При низких концентрациях магнитных ядер ²⁹Si вклад сверхтонкого взаимодействия зависит от доли магнитных ядер в степени 1/3 и Першина-Привмана, согласуется С моделью при высоких концентрациях зависимость описывается степенью 2/3.

Личный вклад автора

Автором внесен определяющий вклад в получение основных экспериментальных результатов от приготовления образцов и проведения измерений до анализа экспериментальных результатов с применением специальных программ по расчёту параметров спектров ЭПР методом спинового гамильтониана. Планирование экспериментов, обсуждение и анализ результатов проводились совместно с научным руководителем работы проф. А.А. Ежевским.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались международной на «Euromar-2008» (г. Санкт-Петербург, 2008 25 конференции г.), Международной конференции «Дефекты в полупроводниках / ICDS-25» (г. Санкт-Петербург, 2009 г.), 30 международной конференции «ICPS-30» (г. Сеул, 2010 г.) VII международной конференции «Кремний 2010» (г. Нижний 2010 г.). XI, XIII, XV Новгород, симпозиумах «Нанофизика И наноэлектроника» (г. Нижний Новгород, 2007, 2009, 2011 г.), 5, 6, 7 Зимних молодежных школах-конференциях «Магнитный резонанс И его приложения» (г. Санкт-Петербург, 2008, 2009, 2010 г.), Всероссийской молодежной конференциях по физике полупроводников И полупроводниковой опто- и наноэлектронике (г. Санкт-Петербург, 2009 г.), XII Международных молодёжных научных школах «Актуальные XI. проблемы магнитного резонанса и его приложений» (г. Казань, 2007, 2009 г.), XV Нижегородской сессии молодых учёных (г. Нижний Новгород, 2010),

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликованы 41 научных работ: 8 статей, входящих в перечень ВАК, и 33 публикации в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения и пяти глав. Объем диссертации составляет 119 страниц, содержащих 47 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 87 наименований.

1. Обзор литературы

1.1. Изотопические эффекты в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса – методика основанная на феномене резонансного поглощения электромагнитных волн парамагнитными центрами в магнитном поле. Явление ЭПР было открыто Завойским в 1944 году в Казанском университете. Метод электронного собой парамагнитного резонанса представляет мошнейший метол исследования парамагнитных центров, позволяющий получать информацию недоступную другим методам исследования. Для монокристаллов, содержащих парамагнитные ионы, с помощью ЭПР можно получить информацию об ориентации магнитных центров ПО отношению К кристаллографическим ближайшего осям, симметрии окружения парамагнитного иона, выяснить механизмы спин-спинового И спинрешёточного взаимодействия, определить число неэквивалентных магнитных центров в элементарной ячейке монокристалла, энергетическое расстояние между основным и возбуждённым уровнями и др.

Чтобы понять основные принципы ЭПР, рассмотрим этот эффект для свободного электрона. Электрон в общем случае характеризуется спиновым квантовым числом **S**, орбитальным квантовым числом **L**, и квантовым числом полного момента J=S+L. Поскольку у свободного электрона L=0, то J=S=1/2. Магнитный момент электрона μ определяется следующим выражением:

$$\boldsymbol{\mu} = -\mathbf{g} \ \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{B}} \mathbf{J}. \tag{1.1}$$

Здесь µ_в – магнетон Бора, а g-фактор Ланде, который в общем случае дается выражением:

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}.$$
(1.2)

Для свободного электрона g=2. Если поместить электрон в магнитное поле **B**, его энергия изменится на величину ΔE :

$$\Delta E = -\mu \mathbf{B}. \tag{1.3}$$

Из выражений (1.1) и (1.3) следует, что спин-гамильтониан для электрона во внешнем магнитном поле определяется соотношением:

$$\mathbf{H} = \mathbf{g} \ \mathbf{\mu}_{\mathbf{B}} \ \mathbf{B} \ \mathbf{J}. \tag{1.4}$$

Свободный электрон имеет два энергетических уровня характеризующихся квантовыми числами m_J =1/2 и m_J =-1/2. На рисунке 1 эти энергетические уровни показаны как функции внешнего магнитного поля.



Рис. 1.1. Энергетические уровни электрона с J = 1/2, как функции магнитного поля. Когда разность энергии равна hv, наблюдается явление электронного парамагнитного резонанса.

Когда электрон помещается в микроволновое поле, индуцируются переходы между состояниями с $m_J = 1/2$ и $m_J = -1/2$, если выполняется условие резонанса:

$$hv = g \mu_B B. \tag{1.5}$$

Если, благодаря термализации, заселенности уровней различаются, то будет наблюдаться поглощение фотонов.

Полупроводниковые кристаллы образуются благодаря формированию ковалентных связей, содержащих электронные пары с антипараллельными спинами. Это приводит к отсутствию парамагнетизма, и, следовательно, сигнал ЭПР не наблюдается. Большинство примесей в полупроводниках, однако, имеют электронную конфигурацию, полный спиновый момент которой отличен от нуля. Когда спин электронной системы не нулевой, возможно получение ЭПР-спектров. Анализ таких спектров проводится с использованием формализма эффективного спинового гамильтониана.

Волновые функции состояний электрона в кристалле формируются из комбинации волновых функций свободного электрона. Однако эти состояния часто не могут быть описаны хорошими квантовыми числами S, L и J. Это сильно усложняет точное описание ЭПР-спектров с помощью волновых функций. Тем не менее, точное описание может быть достигнуто при введении, так называемого, «эффективного спина». В этом рассмотрении предполагается, что электрон имеет хорошо отделенную систему основных энергетических уровней. Если отщепление достаточно большое, то только эти энергетические уровни заняты, и все переходы магнитного резонанса осуществляются в пределах этой системы.

Если число энергетических уровней представимо в виде $2S_{eff}$ + 1, то можно считать что эти уровни принадлежат состоянию, характеризуемому эффективным спином S_{eff} . Магнитный момент, связанный с этим спином, теперь не может определяться с помощью g-фактора Ланде, для этого вводится эффективный g тензор: g_{eff} . Гамильтониан, который называется эффективным спин-Гамильтонианом, задается выражением:

$$\mathbf{H} = \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{B}} \, \mathbf{B} \, \mathbf{g}_{\mathrm{eff}} \, \mathbf{S}_{\mathrm{eff}} + \mathbf{H}_{\mathrm{a}}. \tag{1.6}$$

Слагаемое H_a содержит все остальные взаимодействия, такие как взаимодействия с кристаллическим полем, упругими напряжениями и взаимодействие с ядерными магнитными моментами. В общем виде это слагаемое записывается как:

$$H_{a} = \Sigma T^{\alpha\beta} K_{\alpha} K_{\beta} + \Sigma T^{\alpha\beta\gamma\delta} K_{\alpha} K_{\beta} K_{\gamma} K_{\delta} + \dots$$
(1.7)

Здесь К один из параметров системы S, B, или I (I – ядерный спин). Наиболее общие слагаемые в H_a ядерный Зеемановский член – $g_N \mu_N B I$, сверхтонкое взаимодействие SAI, ядерное квадрупольное взаимодействие IQI, кристаллическое поле или упругие напряжения SDS, и кубическое кристаллическое поле $\frac{a}{6}(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$, где индекс в S_{eff} опущен.

Вместе с эффективным спиновым гамильтонианом ЭПР-спектры могут быть набором констант образующих тензоры. описаны Олна ИЗ характеристик парамагнитного центра, его симметрия, отражена в симметрии Для химической идентификации центра очень g-тензора. полезным оказывается значение g_N. Каждый химический элемент и изотоп обладают присущим только ему значением g_N, которое измеряется экспериментально с относительной точностью менее 1%. Для более глубокого изучения микроструктуры центра необходим детальный анализ тензоров, среди которых тензор сверхтонкой структуры особенно важен.

Роль сверхтонких взаимодействий в изотопических эффектах

Природный кремний (Si) содержит три стабильных изотопа: ²⁸Si 92.23%, ²⁹Si 4.67%, ³⁰Si 3.10 %. Хорошо известно влияние изотопного состава кремния на его теплопроводность. В данной главе описываются исследования, посвященные изотопическим эффектам в методе ЭПР. Так, еще в ранней работе Феера [13] для кремния легированного фосфором получено сужение линий спектра ЭПР элетрона локализованого на примеси

фосфора от 0,27 мТ до 0,022 мТ при переходе от природного к моноизотопному кремнию (²⁸Si-99,88at%).

С точки зрения теории ЭПР, уменьшение содержания в кремнии изотопов с массовыми числами 29 и 30 должно приводить к изотопическим эффектам двух основных типов. Так, уменьшение концентрации изотопа с ненулевым ядерным спином (²⁹Si, I=1/2) вызывает сужение линии поглощения, так как уменьшается суперсверхтонкое взаимодействие между электронными и ядерными спинами [14]. 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 [14] релаксационному уширению линии ЭПР с ростом температуры. Таким образом, ширина линии ЭПР может быть представлена как сумма:

$$(\Delta B)^{n} = (\Delta B_{sh})^{n} + (\Delta B_{rel})^{n} + (\Delta B_{res})^{n}$$
(1.8)

где ΔB_{sh} - вклад в ширину линии от суперсверхтонкого взаимодействия (неоднородное уширение), ΔB_{rel} - вклад спин-решеточной релаксации (однородное уширение) и ΔB_{res} - определяет остальные вклады, такие как электронные спин-спиновые и взаимодействия с упругими полями. Показатель степени п может принимать любые значения в интервале от 1 до 2 в зависимости от формы линии. Если все вклады в выражении (1.8) описываются функцией Лоренца, то n=1. В случае гауссовых вкладов показатель n=2.

Эффекты первого типа, связаны с распределением плотности неспаренных электронов парамагнитных центров в кристалле по лигандным атомам кремния, имеющем в своём составе изотоп ²⁹Si. Такой перенос электронов приводит к появлению электронной плотности на ядрах ²⁹Si. В основном, в результате Ферми-контактного взаимодействия между

электронным и ядерным спинами, происходит изменение резонансной частоты ЭПР для данного парамагнитного центра. Магнитные ядра ²⁹Si, находящиеся в первых координационных сферах относительно парамагнитного центра в кристалле, могут приводить к существенным сдвигам частот, тогда могут наблюдаться отщеплённые резонансные линии. Если такие линии в спектре не разрешаются, то сверхтонкое взаимодействие на лигандах приводит к уширению основной линии ЭПР.

Согласно [15,16]

$$(\delta B_{sh})^2 = \frac{4}{6ln^2} \sum_{k,i} \alpha_k I_{k,i} (I_{k,i} + 1) a_{k,i}^2$$
(1.9)

Здесь $a_{k,i}$ – константа сверхтонкого взаимодействия, выраженная в единицах магнитного поля, α_k – относительное содержание изотопа ²⁹Si, *I* – ядерный спин (*I*=1/2), индексы *k,i* нумеруют координационные сферы и атомы кремния внутри каждой координационной сферы соответственно. Из соотношения (1.9) видно, что при уменьшении величины относительного содержания изотопа ²⁹Si ширина линии ЭПР уменьшается пропорционально $\alpha_k^{1/2}$. Выражение (1.9) остается справедливым только для больших концентраций магнитных ядер, когда распределение сдвигов поля с хорошей точностью описывается гауссовым распределением.

В работе [17] проиллюстрировано влияние изотопного состава на ширину линии ЭПР в кремнии легированном фосфором. Так для получения спектров ЭПР с высоким разрешением использовался моноизотопный кремний, обогащённый изотопом ²⁸Si. Отсутствие изотопа ²⁹Si позволило минимизировать вклад сверхтонкого взаимодействия с неразрешённой структурой спектра. Так для кремния природного изотопного состава ширина линии ЭПР составила ΔB ~0.3 mT, а для моноизотопного кремния-28 ΔB ~0.045 mT. Спектры представлены на рис. 1.2.



Рис.1.2 Спектры ЭПР фосфора в кремнии. (а) кремний природного изотопного состава (²⁹Si - 4,7at%), (b) моноизотопный кремний-28 (²⁹Si - 0.09at%).

Как было отмечено выше, корневая зависимость ширины линии от содержания изотопов справедлива в случае больших концентраций магнитных ядер. В работе [19] детально исследуется зависимость величины ССТВ от концентрации магнитных ядер изотопа ²⁹Si для случая мелкой и глубокой примеси в кремнии. Так для глубоких примесных центров железа и хрома, а так же вакансий в кремнии был проанализирован вклад ССТВ с помощью численного моделирования формы линии ЭПР и теоретического расчёта моментов резонансной линии. Центры железа и хрома во многом похожи, большая спиновой часть 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 [20,21]. Оба парамагнитных иона являются центрами внедрения в кремнии [22]. Проведённый анализ показал линейный характер зависимости ширины линии для вакансий и примесей железа и хрома, в случае малых концентраций магнитных ядер и корневой вид зависимости для больших концентраций. Ha рисунке 1.3 представлены результаты

исследования. В интервале малых концентраций от 0.06% до 5% ширина линии возрастает линейно с увеличением концентрации магнитных ядер изотопа ²⁹Si, а в интервале больших концентраций (> 40%) зависимость приобретает корневой характер. При этом по мере увеличения концентрации магнитных ядер форма линии переходила от линии формы Лоренца к линии формы Гаусса.



Рис. 1.3. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектров ЭПР вакансии V⁻, железа Fe⁺ и хрома Cr⁺ от концентрации магнитных ядер ²⁹Si.

Для мелкого донора фосфора в кремнии переход от корневого характера зависимости ширины линии ЭПР к линейной с уменьшением концентрации магнитных ядер так же справедлив рис. 1.4. Однако, донорный электрон фосфора сильно делокализован и его спиновая плотность распределена по большому количеству ядер в решетке. Таким образом, как показано в работах [19, 23] корневая зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектра 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. 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.



Рис. 1.4. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектра ЭПР для донорного центра фосфора и иона железа Fe⁺ в кремнии от концентрации магнитных ядер ²⁹Si [23].

Изотопические эффекты в процессах спин-решеточной релаксации

Другой изотопический 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:

$$t_1 = t_s + t_{ph} \tag{1.10}$$

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 (1.10). Тогда спиновая релаксация будет определяться в основном рамановскими процессами с участием фононов [24-26], скорости релаксации которых, $1/t_1 = \gamma \cdot \delta B_r$ (γ - гиромагнитное отношение для электрона) зависят от температуры по закону T^7 в области низких температур и T^2 – выше температуры кипения жидкого азота. Напротив, в кристаллах с большим содержанием дефектов, в том числе и различных изотопов, времена фононов дефектах релаксации из-за рассеяния на существенно увеличиваются, и зависимость ширины линии ЭПР от температуры может подавляться.

В работе [27] исследовано влияние изотопного состава кремния на процессы спин-решеточной и спин-спиновой релаксации на примере таких парамагнитных центров как оборванные связи и примесь хрома. Вклад в ширну линии ЭПР оборванных связей и ионов хрома в кремнии, связанный с суперсверхтонким взаимодействием, уменьшается при переходе к моноизотопному кремнию. Так же для оборванных связей в кремнии время спин-решеточной релаксации при комнатной температуре уменьшается, что уменьшении свидетельствует 0 существенном рассеяния фононов, ответственных за спиновую релаксацию, обусловленном изменениями в изотопном распределении.

Для описания влияния изотопного состава на зависимость скорости релаксации от температуры в кремнии легированном хромом (рис. 1.5) была рассмотрена модель с участием параллельного канала релаксации через другую подсистему спинов посредством диполь-дипольного взаимодействия. В случае моноизотопного кремния, согласно модели, зависимость во всём исследованном температурном интервале будет определяться релаксационными процессами Блюма-Орбаха, без учёта параллельного

канала релаксации. Так 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.



Рис. 1.5. Зависимость T₁⁻¹(T) для ионов хрома в природном и моноизотопном кремнии. Концентрация ионов хрома в природном образце кремния 5 · 10¹⁵ см⁻³ в моноизотопном-1,5 · 10¹⁶ см⁻³.

В случае кремния с природной композицией изотопов скорость релаксации при высоких температурах определяется в основном скоростью фононов квазидиффузии, переноса режиме с связана В чем И пропорциональность скорости СРР первой степени температуры. При низких температурах становится эффективным параллельный канал релаксации взаимодействие. Это через дипольное приводит К изменению низкотемпературной части зависимости скорости спин-решеточной релаксации в природном кремнии по сравнению со случаем моноизотопного кремния.

Таким образом, изотопические эффекты в спиновой релаксации локализованных электронов проявляются в двух основных эффектах. Уменьшение концентрации изотопа с ненулевым ядерным спином (²⁹Si,

I=1/2) вызывает сужение линии спектра ЭПР, так как уменьшается суперсверхтонкое взаимодействие между электронными и ядерными спинами. В высокочистых и структурно совершенных монокристаллах следует ожидать существенного уменьшения фононного вклада в скорость спиновой релаксации, а в кристаллах с большим содержанием дефектов, в том числе и различных изотопов, времена релаксации из-за рассеяния фононов на дефектах существенно увеличиваются.

1.2. Механизмы спиновой релаксации электронов проводимости

Процессы, приводящие спиновую систему в равновесие, называются спиновой релаксацией (и спиновой дефазировкой) и имеют большое спинтроники. Тот факт, что неравновесное состояние значение для электронного спина В металлах полупроводниках И сохраняется относительно долго (порядка наносекунд, что значительно больше времени релаксации импульса), позволяет использовать спин электрона в качестве носителя информации. Так за время релаксации спина τ_s электрон проходит макроскопические расстояния до детектора, где закодированная информация может быть считана. Такие свойства делают спинтронику привлекательной областью для технологии приборов.

Фабианом в работе [10] были сформулированы три основные задачи спинтроники:

- получение эффективной спиновой инжекции,

- больших времен релаксации спинов,

- эффективного детектирования спинов.

В данной работе детально рассматриваются процессы спиновой релаксации носителей. Остановимся на них поподробнее.

В металлах и полупроводниках были обнаружены четыре наиболее существенных механизма спиновой релаксации электронов проводимости:

– Эллиотта-Яфета [28,29];

– Дьяконова-Переля [30];

– Бира-Аронова-Пикуса [31];

– механизм, связанный со сверхтонким взаимодействием электрона со спинами ядер, обладающих магнитным моментом.

Механизм Эллиотта-Яфета

Эллиотт [28] первым в 1954 году представил, что спин электрона проводимости может релаксировать посредством рассеяния импульса на фононах или на примеси, если решёточные ионы индуцируют спинорбитальное взаимодействие в волновой функции электрона:

$$V_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \cdot \nabla V_{sc} \times \mathbf{\hat{p}} \cdot \mathbf{\hat{\sigma}}, \qquad (1.11)$$

где m – масса свободного электрона, V_{sc} – скалярный (независимый от спина) потенциал периодической решетки, $\hat{\mathbf{p}} \equiv -i\hbar\nabla$ линейный оператор момента, $\hat{\mathbf{\sigma}}$ -матрицы Паули. Спин-орбитальное взаимодействие можно ввести в уравнение Шрёдингера для электрона в решётке с периодическим потенциалом:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V\right] \cdot \Psi = E\Psi \tag{1.12}$$

где $\Psi = U_k \cdot e^{ikr}$ -функция Блоха, если записать уравнение Дирака:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left(\nabla \vec{V} \cdot \vec{p}\right) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left(\nabla \vec{V} \times \vec{p}\right) \cdot \vec{\sigma}\right] \cdot \Psi = \gamma \Psi$$
(1.13)

и пренебречь 3-им и 4-ым членами. Тогда последний член описывает спин-орбитальное взаимодействие (1.11).

В этом случае блоховская волновая функция больше не является собственным состоянием $\hat{\sigma}_z$, а является комбинацией Паули spin-up $|\uparrow\rangle$ и spin-down $|\downarrow\rangle$ состояний (спин-вверх, спин-вниз).

Для случая кристаллов с центром симметрии

$$\Psi_{\mathbf{k}n\uparrow}(\mathbf{r}) = \left[a_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})|\uparrow\rangle + b_{\mathbf{k}n}(\mathbf{r})|\downarrow\rangle\right] \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \qquad (1.14)$$

$$\Psi_{\mathbf{k}n\downarrow}(\mathbf{r}) = \left[a_{-\mathbf{k}n}^{*}(\mathbf{r})\big|\downarrow\rangle - b_{-\mathbf{k}n}^{*}(\mathbf{r})\big|\uparrow\rangle\right] \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \qquad (1.15)$$

где $|b| \approx \lambda_{so} / \Delta E \ll 1$. Здесь ΔE — это энергетическое расстояние между рассматриваемым зонным состоянием и состоянием (при таком же моменте) в ближайшей зоне, а λ_{so} — амплитуда матричного элемента V_{so} между двумя состояниями [10].

Само по себе спин-орбитальное взаимодействие не вызывает спиновую релаксацию, но в комбинации с рассеянием импульса электрона приводит к релаксации. Рассеяние электрона обычно вызвано ионизированной примесью при низких температурах и фононами при высоких *T*. Кроме того, есть ещё один spin-flip механизм, который включает фононы. Фононы модулируют спин-орбитальное взаимодействие и напрямую взаимодействуют со спинами (т.е. с $|\uparrow\rangle u|\downarrow\rangle$ состояниями). Этот процесс был впервые рассмотрен Яфетом [29] и должен быть учтен при низких температурах, когда величина вклада сравнима с величиной вклада процесса Эллиотта [28].

Скорость спиновой релаксации в механизме Эллиотта-Яфета, для случая, когда электрон рассеивается на фононах, может быть выражена через функцию Элиашберга $\alpha_s^2 F(\Omega)$

$$\frac{1}{\tau_s} = 8\pi T \int_{o}^{\infty} d\Omega \alpha_s^2 F(\Omega) \partial N(\Omega) / \partial t , \qquad (1.16)$$

где $N(\Omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\Omega}{k_BT}\right) - 1 \right]^{-1}$ - функция распределения для фононов.

Функция $\alpha_s^2 F(\Omega)$ даёт вклад фононов с частотой Ω в электрон-фононное взаимодействие с переворачиванием спина:

$$\alpha^{2}F(\Omega) = \frac{g_{s}}{\alpha \cdot M \cdot \Omega} \sum_{\nu} \left\langle \left\langle g_{\mathbf{k}n\uparrow,\mathbf{k}'n\downarrow}^{\nu} \delta(\omega_{\mathbf{q}\nu} - \Omega) \right\rangle_{\mathbf{k}n} \right\rangle_{\mathbf{k}'n'}, \qquad (1.17)$$

где g_s – число электронных состояний на уровне Ферми, приходящееся на один спин и атом, M – масса иона, ω_{qv} – частота фонона с импульсом q = k– k', v – индекс (номер ветви), а g_k – матричный элемент процесса переворота спина:

$$g_{\mathbf{k}n\uparrow,\mathbf{k}'n'\downarrow}^{\nu} \equiv \left| \mathbf{u}_{\mathbf{q}\nu} \cdot \left(\Psi_{\mathbf{k}n\uparrow}, \nabla V \Psi_{\mathbf{k}'n'\downarrow} \right) \right|^2, \qquad (1.18)$$

где u_{qv} – поляризация фонона с моментом **q**.

Таким образом, важной особенностью механизма Эллиотта-Яфета является релаксация спина через изменение импульса при учете спинорбитального взаимодействия. Т.е., величина $1/\tau_s$ пропорциональна $1/\tau$ – скорости рассеяния импульса.

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{\langle b^2 \rangle}{\tau_p} \tag{1.19}$$

или

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{(\Delta g)^2}{\tau_p},\tag{1.20}$$

Матричный элемент в (1.18) зависит от k и k', поэтому как было показано Яфетом [29], в полупроводниках нужно рассматривать два различных случая: а). Минимум зоны проводимости находится в точке k=0 или k=K_n/2 (A₃B₅, Ge) и б). Минимум зоны проводимости не находится в точке k=0 или k=K_n/2 (Si, Bi).

В первом случае (а) матричный элемент пропорционален AKq², где q=k'-k-K_n, A~C $\delta g(\hbar^2/mE_G)$, $\delta g \sim (\epsilon_p^2/mE_G)\Delta/(\Delta + E_G)$, C- деформационный потенциал, δg - отклонение g- фактора от $g_0 = 2.0023$ (g-фактор свободного электрона) 3 за счет спин-орбитального взаимодействия, Δ - спин-орбитальное расщепление ближайшей зоны. С учетом рассеяния электрона на фононах:

$$1/\tau = \frac{2}{\pi^{3/2}\hbar} \frac{C^2}{\rho u^2} \left(\frac{2m * kT}{\hbar^2}\right)^{3/2}$$
(1.21)

для скорости спиновой релаксации можно записать:

$$1/\tau_{s} = \frac{2}{\pi^{3/2}\hbar} \frac{B^{2}}{\rho u^{2}} \left(\frac{2m * kT}{\hbar^{2}}\right)^{7/2}$$
(1.22)

Для полупроводников $A^{3}B^{5}$ часто используемая формула для спиновой релаксации электронов проводимости с энергией E_{k} может быть записана как [32]:

$$\frac{1}{\tau_s(E_{\mathbf{k}})} \propto \left(\frac{\Delta_{so}}{E_g + \Delta_{so}}\right)^2 \cdot \left(\frac{E_{\mathbf{k}}}{E_g}\right)^2 \cdot \frac{1}{\tau_p(E_{\mathbf{k}})},\tag{1.23}$$

где Δ_{so} – расщепление валентной зоны, $\tau(E_k)$ время рассеяния момента для энергии E_k ; $E_k = E_F$ для вырожденного полупроводника и $E_k = k_B T$ для невырожденного.

Во втором случае (б) матричный элемент пропорционален B(k'-k)², где В~Сабд, тогда выражение для скорости спиновой релаксации запишется как:

$$1/\tau_{s} = \frac{2}{\pi^{3/2}\hbar} \frac{B^{2}}{\rho u^{2}} \left(\frac{2m * kT}{\hbar^{2}}\right)^{5/2}$$
(1.24)

Для металлов и вырожденных полупроводников температурная зависимость $1/\tau_s$ совпадает с температурной зависимостью $1/\tau_p$. Это означает, что при низких температурах величина $1/\tau_s$ является константой и линейно увеличивается с температурой при более высоких температурах. Для невырожденных полупроводников

$$\frac{1}{\tau_s(T)} \sim \frac{T^n}{\tau_p(T)}$$
(1.25)

где n- принимает значения 1 или 2.

В другом практически важном случае рассеяния на заряженной примеси ($\tau_p \sim T^{3/2}$)

$$\frac{1}{\tau_s} \sim T^{1/2} \tag{1.26}$$

Механизм Дьяконова-Переля

Существенный механизм спиновой релаксации, вызванной вкладом спин-орбитального взаимодействия, возникает в системах, в которых отсутствует центр инверсионной симметрии. В таких системах состояния «spin-up» и «spin-down» не вырождены, $E_{\mathbf{k}\uparrow} \neq E_{\mathbf{k}\downarrow}$, однако, согласно теореме Крамерса всё ещё выполняется условие $E_{\mathbf{k}\uparrow} = E_{\mathbf{k}\downarrow}$. Т.е. под действием спин-орбитального взаимодействия в отсутствие центра симметрии эти состояния расщепляются, и это расщепление может быть описано введением собственного **k**-зависимого магнитного поля $\mathbf{B}_i(\mathbf{k})$, вокруг которого электронные спины прецессируют с ларморовской частотой:

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) = \frac{e}{m} \cdot \mathbf{B}_i(\mathbf{k}) = \gamma \cdot \mathbf{B}_i(\mathbf{k}).$$
(1.28)

Соответствующий Гамильтониан, описывающий прецессию электрона в зоне проводимости, можно записать как:

$$H(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}\hbar\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\Omega}(\mathbf{k}), \qquad (1.29)$$

где σ – матрицы Паули. Эта прецессия совместно с процессом рассеяния импульса приводит к релаксации спина. Важно отметить, однако, что аналогия с реальной ларморовской прецессией неполная, т.к. внешнее магнитное поле индуцирует макроскопическую поляризацию и отсюда - намагниченность, в то время как $H(\mathbf{k})$ производит равное количество спинов ир и down.

Рассматривают два предельных случая:

1) $\tau_{p} \cdot \Omega_{av} \ge 1$ и 2) $\tau_{p} \cdot \Omega_{av} \le 1$, где величина Ω_{av} – среднее значение. В случае 1 электронный спин за τ_{p} успевает сделать целый оборот вокруг **B**_i(**k**) и тогда $1/\tau_{s} \approx \Delta \Omega$. Наибольший интерес в механизме Дьяконова-Переля представляет случай 2, когда за τ_{p} фаза меняется на $\delta \phi = \Omega_{av} \cdot \tau_{p}$, т.е. на один шаг, прежде чем испытать другое поле и повернуться с другой скоростью в

другом направлении. Таким образом, фаза спина будет случайно меняться: через время t, за которое будет совершено t/τ_p шагов, фаза

$$\phi(t) = \delta\phi \cdot \sqrt{\frac{t}{\tau_p}} \,. \tag{1.30}$$

Определяя τ_s как время, за которое $\phi(t) = 1$, получаем, что $\delta \phi \cdot \sqrt{\frac{\tau_s}{\tau_p}} = 1$.

Тогда

$$\frac{1}{\tau_s} = \Omega_{av}^2 \cdot \tau_p \,. \tag{1.31}$$

Поскольку увеличение интенсивности рассеяния делает механизм Эллиотта-Яфета более эффективным, то в то же время это приводит к уменьшению эффективности механизма Дьяконова-Переля. Механизм Дьяконова-Переля становится более важным при увеличении E_g и T.

В полупроводниках А³В⁵ величина

$$\mathbf{\Omega}(\mathbf{k}) = \alpha \cdot \hbar^2 \left(2m_c^3 E_g \right)^{-1/2} \cdot \kappa , \qquad (1.32)$$

где $\kappa = [k_x(k_y^2 - k_z^2), k_y(k_z^2 - k_x^2), k_z(k_x^2 - k_y^2)]$ – компоненты решеточного волнового вектора вдоль главных осей кристалла; α – безразмерный параметр, характеризующий спин-орбитальное взаимодействие, тогда

$$\frac{1}{\tau_s} \sim \tau_p \cdot \alpha^2 \frac{E_k^3}{\hbar^2 \cdot E_g}.$$
(1.33)

Для невырожденных полупроводников

$$\frac{1}{\tau_s} \sim \tau_p \alpha^2 \frac{(k_B T)^3}{\hbar^2 \cdot E_g}.$$
(1.34)

Можно найти отношение τ_s для рассмотренных двух различных механизмов [30]:

$$\frac{\tau_{s\mathcal{I}-\Pi}}{\tau_{s\mathcal{I}-\mathcal{H}}} = 0.4 \frac{\hbar^2}{\tau_p^2 \cdot k_B T \cdot E_g} \left(\frac{m_{vc}}{m_c}\right)^2 \left(\frac{1-\frac{\eta}{2}}{1-\frac{\eta}{3}}\right)^2.$$
(1.35)

Механизм Бира-Аронова-Пикуса

В полупроводниках *p*-типа спиновая релаксация электронов проводимости может происходить посредством рассеяния электрона на дырке, сопровождающегося их обменным взаимодействием. Соответствующий Гамильтониан можно записать:

$$H = A \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{J} \cdot \delta(\mathbf{r}), \qquad (1.36)$$

где А пропорционален обменному интегралу между состояниями зоны проводимости и валентной зоны; **J** – оператор углового момента дырок; **S** – спиновый оператор электронов; **r** – относительное расстояние электрондырка.

Наиболее часто употребляемое выражение для времени релаксации:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2}{\tau_o} \cdot N_a \cdot a_B^3 \cdot \frac{v_k}{v_B} \left[\frac{p}{N_a} |\psi(0)|^4 + \frac{5}{3} \frac{N_a - p}{N_a} \right], \tag{1.37}$$

где a_B – Боровский размер экситона, равный $\frac{\hbar^2 \cdot \varepsilon}{e^2 m_c}$; p – плотность свободных дырок; τ_o – параметр обменного расщепления $\left(\frac{\hbar}{\tau_o} = \frac{3\pi}{64} \Delta_{ex}^2 / E_B\right)$; E_B – боровская энергия экситона, равная $\frac{\hbar^2}{2m_c a_B^2}$; Δ_{ex} – обменное расщепление основного состояния экситона; $v_B = \frac{\hbar}{m_c \cdot a_B}$; $|\psi(0)|^2$ – фактор Зоммерфельда,

равный
$$\frac{2\pi}{k} \left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi}{k}\right) \right]^{-1}$$
, а $\kappa = \frac{E_k}{E_B}$

Для вырожденных дырок и для скорости электронов *v*_k больше скорости дырок на уровне Ферми

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{3}{\tau_o} p \cdot a_B^3 \cdot \frac{v_k}{v_B} \cdot \frac{k_B T}{E_{Fh}},$$
(1.38)

где E_{Fh} – дырочная энергия Ферми, а $|\Psi(o)|^2 \approx 1$ для полностью экранированного потенциала.

Этот механизм существенен и доминирует по сравнению с другими механизмами в сильно легированных образцах *p*-типа и при низких температурах *T*.

Механизмы спиновой релаксации с участием сверхтонких взаимодействий

В последнее время огромное внимание уделяется механизму, связанному со сверхтонким взаимодействием электронов проводимости с ядерными спинами, наибольший вклад. В которое дает Ферми-контактное взаимодействие, определяемое ненулевой электрона плотностью проводимости на ядрах. Впервые сведения о том, что электрон проводимости создает конечную плотность на ядре в кристалле, появились в результате измерения смещений частот ядерного магнитного резонанса в металлах по сравнению с неметаллическим состоянием вещества. Такое смещение частот известно под названием сдвига Найта [32]. Измерения найтовских сдвигов позволило определить отношения электронной плотности на ядре в металле $\left|\phi_{k_{F}}(R_{i})\right|^{2}$ к электронной плотности для свободного атома $\left|\phi_{A}(R_{i})\right|^{2}$ для ряда металлов: 0.46 для лития, 0.6 для натрия.

Спин электрона в орбитальном состоянии $\psi(\mathbf{r})$ находится под воздействием магнитного поля

$$\mathbf{B}_{n} = \frac{2\mu_{o}}{3} \frac{g_{o}}{g} \sum_{i} \hbar \cdot \gamma_{n,i} \cdot \mathbf{I}_{i} \cdot |\psi(\mathbf{R}_{i})|^{2}.$$
(1.39)

где μ_0 – магнитная проницаемость вакуума, \mathbf{R}_i – положение *i* ядра, \mathbf{S} и \mathbf{I}_i – электронный и ядерный спиновые операторы соответственно, выраженные в единицах \hbar , а $\gamma_{n,i}$ – ядерное гиромагнитное отношение g_0 – *g*-фактор свободного электрона g- эффективный g-фактор.

Гамильтониан взаимодействия электронного спина с ядерным описывается Ферми-контактным взаимодействием:

$$\hat{H} = -\frac{8\pi}{3} \cdot g \cdot \mu_B \cdot g_N \cdot \mu_n \cdot S \cdot I \cdot \delta(r).$$
(1.40)

Он может быть получен на основе классической электромагнитной теории: поведение электрона в магнитном поле H описывается путём замены р на $(p + \frac{e}{c}A)$, где A – векторный потенциал, определяемый как $div\vec{A} = 0$, $rot\vec{A} = \vec{H}$.

Магнитный диполь $\vec{\mu}$ создаёт в точке на расстоянии \vec{r} магнитное поле

$$\vec{A} = \frac{\left[\vec{\mu} \cdot \vec{r}\right]}{r^3} = rot\left(\frac{\vec{\mu}}{r}\right),\tag{1.41}$$

тогда

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + 2\beta \cdot s \cdot rotA, \qquad (1.42)$$

где β – магнетон Бора, *s* – зеемановское расщепление.

В первом приближении оставляют только члены, линейные по А:

$$\hat{H} = \frac{e}{2mc} \left(\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p} \right) + 2\beta \cdot s \cdot rot \vec{A}$$
(1.43)

или

$$\hat{H} = 2\beta \frac{\vec{l} \cdot \vec{\mu}}{r^3} + 2\beta \cdot s \cdot rotrot\left(\frac{\mu}{r}\right), \qquad (1.44)$$

где $\hbar \cdot l = [r \cdot p]$. Зависящую от спина часть:

$$\hat{H}_{1}^{s} = 2\beta \cdot s \cdot \left[\nabla\left(\nabla\frac{\mu}{r}\right)\right] = 2\beta\left[\left(s \cdot \vec{\nabla}\right)\left(\mu \cdot \vec{\nabla}\right) - (s \cdot \mu)\nabla^{2}\right] \cdot \frac{1}{r}$$
(1.45)

удобно переписать в виде:

Для $r \neq 0$ член II = 0 (из уравнения Лапласа), а член I описывает дипольдипольное взаимодействие:

$$2\beta [3(s \cdot r)(\mu \cdot r)/r^5 - s \cdot \mu/r^3]; \qquad (1.47)$$

при $r \rightarrow 0$ второй член (II) равен

$$\frac{16}{3}\pi\beta \cdot (s \cdot \mu) \cdot \delta(r) \tag{1.48}$$

и при интегрировании

$$W_m^s = \left(\Psi_e \Big| H_1^s \Big| \Psi_e \right) = \int \Psi_e \Big| H_1^s \Big| \Psi_e d\Omega = \frac{16}{3} \pi \beta (s \cdot \mu) \Big| \Psi_e (0) \Big|^2.$$
(1.49)

Таким образом, Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром можно записать в виде:

$$\hat{H} = 2\beta \cdot \gamma \cdot H \cdot I \cdot \left[\frac{l}{r^3} - \frac{s}{r^3} + 3\frac{\vec{r}(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^5} + \frac{8}{3}\pi \cdot s \cdot \delta(r) \right].$$
(1.50)

$$\hat{H}_{HF} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \tag{1.51}$$

$$\vec{A} = a \cdot \vec{I} + \vec{B} , \qquad (1.52)$$

где
$$a = \frac{16}{3}\pi \cdot \beta \cdot \gamma \cdot h \cdot |\Psi(0)|^2$$
 - для s – электрона; $B = 2\beta \cdot \gamma \cdot \hbar \left\langle \Psi | \frac{1}{r^3} | \Psi \right\rangle \frac{l(l+1)}{j(j+1)}$,

$$l \neq 0$$
; a $\left|\frac{1}{r^{3}}\right| = \left|\frac{3x_{i}x_{j}}{r^{5}} - \frac{\delta_{ij}}{r^{3}}\right|$ при $x_{i}, x_{j} = x, y, z$

Расчет вклада СТВ по моделям Андерсона и Першина-Привмана.

Попытка определения вклада СТВ в спиновую релаксацию электронов проводимости была сделана еще в 1973 году Дьяконовым и Перелем, в работе [33], для случая оптически поляризованных электронов в твердых растворах GaAlAs [34], где все ядра основной решетки обладают спинами, а экспериментов [34], заброшенные электроны В условиях В зону проводимости циркулярно поляризованным светом, быстро захватываются на мелкие донорные центры, в которых область локализации электрона охватывает большое (~10⁵) число ядер решетки. Спиновая релаксация таких локализованных электронов определяется действием случайных локальных магнитных полей, причиной существования которых может быть, в данном случае, сверхтонкое взаимодействие с ядрами решетки:

$$\overline{H_c^2} = (\mu_B g)^{-2} \sum_n A_n^2 I_n (I_n + 1)$$
(1.53)

Более подробное описание такой задачи можно найти в [11].

Вероятность переворота спина в единицу времени определяется как:

$$W = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_0 g}{\hbar} \right)^2 \operatorname{Re} \int_0^\infty \exp(-i\Omega\tau) < H_{c^-}(0) H_{c^+}(\tau) > d\tau$$
(1.54)

где $\Omega = \mu_0 g H_0 / \hbar$ - частота прецессии спина электрона во внешнем поле. Используя для определения корреляционной функции модель Марковского процесса [35]:

$$< H_{c-}(0)H_{c+}(\tau) >= \frac{2}{3}\overline{H_c^2} \exp(-\gamma_c \tau)$$
 (1.55)

где $\gamma_c = 1/\tau_c$ - обратное время корреляции случайного поля и интегрируя 1.54 с учетом 1.55 и определяя время спиновой релаксации как $\tau_s = (2W)^{-1}$, можно получить:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\omega_l^2 \gamma_c}{\gamma_c^2 + \Omega^2}$$
(1.56)

где ω_l – частота прецессии спина электрона в локальном поле. Если применить этот результат к электронам проводимости, то можно положить $\Omega=0$, ($\gamma_c >> \Omega$ из-за огромной скорости электронов) тогда для скорости спиновой релаксации получим:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\omega_l^2}{\gamma_c} = \frac{2}{3} \cdot \omega_l^2 \tau_c$$
(1.57)

Выражение (1.57) соответствует динамическому усреднению локальных полей за счёт движения электронов проводимости, что приводит к разрушению тонкой и сверхтонкой структуры.

Другой способ определения вклада СТВ в спиновую релаксацию электронов проводимости был предложен Першиным и Привманом [12]. В его основе лежит полуклассическая модель движения электрона с эффективной массой m^* и спином $S=\frac{1}{2}$ в полупроводнике. В процессе движения электрон испытывает сверхтонкое взаимодействие с ядрами $I=\frac{1}{2}$:

$$\hat{H} = \vec{\sigma} \sum_{i} A_{i}(t) \cdot \vec{I}_{i}, \qquad (1.58)$$

где $\vec{\sigma}$ - матрица Паули; $A_i = \frac{8\pi}{3}g_0 \cdot \mu_B \cdot \mu_i |\Psi(r_i, t)|^2$ - изотропная константа сверхтонкого взаимодействия, обусловленного Ферми-контактным взаимодействием, μ_i – магнитный момент *i*-го ядра в позиции r_i . Считается, что A_i постоянно в течение интервала времени взаимодействия t_i , $t_i + \delta t_i$ и равно нулю вне интервала (а также, что $t_i + \delta t_i < t_{i+1}$).

Для нахождения времени релаксации спина электрона за счет взаимодействия со спинами ядер кристаллической решетки в работе [12] рассматривается эволюция спиновой матрицы плотности $\rho(t)$ с помощью уравнения:

$$\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \left[H, \rho \right]$$

решение которого, записывается как:

$$\rho(t_i + \delta t_i) = e^{-(i/\hbar)\hat{H}_i\delta t_i} \cdot \rho(t_i) \cdot e^{(i/\hbar)\hat{H}_i\delta t_i}, \qquad (1.59)$$

где $\rho(t_i) = \rho_e^{i-1} \times \rho_i$, $\rho_e^{i-1} = \begin{pmatrix} \rho_{00}^{i-1} & \rho_{01}^{i-1} \\ \rho_{10}^{i-1} & \rho_{11}^{i-1} \end{pmatrix}$ матрица спиновой плотности для

электронного спина.

Для ядерного спина

$$\rho_{i} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + p_{i}^{z} & p_{i}^{x} - ip_{i}^{y} \\ p_{i}^{x} + ip_{i}^{y} & 1 - p_{i}^{z} \end{pmatrix},$$
(1.60)

где *p_i* – вектор поляризации ядерного спина.

В результате преобразований в работе [12] было получено:

$$\rho_{00}^{i} = \rho_{00}^{i-1} \cos^{2}(2a_{i}) + \frac{1}{2} \left(1 + p_{i}^{z}\right) \sin^{2}(2a_{i}) + \frac{\sin(4a_{i})}{2} \left(p_{i}^{x} \cdot I_{n} \cdot \rho_{10}^{i-1} - p_{i}^{y} \cdot R_{e} \cdot \rho_{10}^{i-1}\right) \quad (1.61)$$

$$\rho_{10}^{i} = \rho_{10}^{i-1} \left(\cos^{2}(2a_{i}) + ip_{i}^{z} \frac{\sin(4a_{i})}{2} \right) + i \left(p_{i}^{x} + ip_{i}^{y} \right) \cdot \sin(2a_{i}) \left(\frac{e^{-i2a_{i}}}{2} - \rho_{00}^{i-1} \cos(2a_{i}) \right),$$
(1.62)

(1.62)

$$\rho_{11}^{i} = 1 - \rho_{00}^{i}, \ \rho_{01}^{i} = \left(\rho_{10}^{i}\right)^{*} \tag{1.63}$$

где

$$a_i = \frac{\overline{A}_i \delta t_i}{\hbar} \tag{1.64}$$

Спиновая поляризация характеризуется вектором S_i с компонентами $S_i^x = 2 \operatorname{Re}(\rho_{10}^i), S_i^y = 2 \operatorname{Im}(\rho_{10}^i), S_i^z = 2(\rho_{00}^{i-1}).$ С учетом выражений (1.61) и (1.62), для вектора спиновой поляризации можно записать:

$$\vec{S}_i = \vec{P}_i \sin^2(2a_i) + \vec{S}_{i-1} \cos^2(2a_i) + \sin(2a_i) \cos(2a_i) \vec{P}_i \times \vec{S}_{i-1}.$$

Если предположить, что ядерные спины однородно поляризованы (**P**_i=**P**), можно ввести векторы продольной и поперечной электронной спиновой поляризации по отношению к поляризации ядер:

$$\vec{S}_i = \vec{S}_i^{\parallel} + \vec{S}_i^{\perp}$$

Тогда эволюция вектора поляризации выразится как:

$$\vec{S}_{i} = \vec{P}(1 - \cos^{2i}(2\overline{a})) + \vec{S}_{0}^{\parallel} \cos^{2i}(2\overline{a}) = \vec{P} + \cos^{2i}(2\overline{a})(\vec{S}_{0}^{\parallel} - \vec{P}) = \vec{P} + e^{-t/T_{\parallel}}(\vec{S}_{0}^{\parallel} - \vec{P})$$

где

$$T_{\parallel} = \frac{\Delta t}{2\ln(\cos(2\overline{a}))} \tag{1.65}$$

продольной спиновой релаксации. Для есть время случая неполяризованных ядерных спинов авторами был проведен численный который экспоненциальный продольной расчет, дал также спад намагниченности электронных спинов в зависимости от времени релаксации (1.65).

В главе 5 представлены результаты экспериментального расчёты вклада сверхтонкого взаимодействия в скорость спиновой релаксации электронов проводимости и оценки параметров теории по модели Першина-Привмана (1.65).

1.3. Зависимости ширины линии ЭПР электронов проводимости от температуры

Исследования процессов спиновой релаксациии электронов проводимости методом ЭПР проводились в работе [35]. В работе [35] говорится, что метод ЭПР не позволяет отличить электроны, возбужденные в зону проводимости, от электронов находящихся на донорных уровнях, но так же учавствующих в проводимости. Поэтому в работе [35] исследования проводились при температурах T ≥150 K, когда большая часть электронов находилась в зоне проводимости для исследованных значений концентраций донорной примеси. С другой стороны, инжекция спинов наблюдается только для электронов проводимости. Впервые спиновая инжекция в кремний была получена и измерена в работе [36,37] в чистом кремнии с удельным сопротивлением 2000 Омсм. Авторы получили информацию о процессах спиновой релаксации электронов при температурах T≤150 K. B [36, 38] измерения проводились с использованием образцав кремния толщиной 350 мкм с невырожденным электронным газом.

Сверхтонкие взаимодействия чувствительны к изменению степени локализации электрона на мелком доноре и значительно подавляются, когда электрон становится подвижным при повышении температуры за счет прыжков, движения по примесной зоне или возбуждений В 30HV проводимости. Поэтому спектры ЭПР электронов проводимости в отличие от электронов, локализованных на мелких И глубоких уровнях В полупроводниках, существенно менее чувствительны к неоднородным механизмам уширения. Наиболее эффективным механизмом спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии является механизм Эллиота-Яфета, так как кристалл кремния обладает центром инверсии[28,29], в отличие от полупроводников типа $A^{3}B^{5}$ для которых наиболее эффективен механизм Дьяконова-Переля. В процессах Эллиота-Яфета спиновая
релаксация обусловлена рассеянием электронов на примеси и фононах. При низких концентрациях примеси и высоких концентрациях ядерных спинов изотопа ²⁹Si могут проявляться процессы релаксации обусловленные сверхтонким взаимодействием [33].

Согласно Эллиотту [28] при учете спин-орбитального взаимодействия состояния электронов описываются волновыми функциями смешанного типа, в которых присутствуют обе ориентации спина. Поэтому к спиновой релаксации могут приводить взаимодействия, не зависящие от спина. В своей модели Эллиотт рассматривал рассеяние электрона на фононах и примесях, которое приводит к релаксации импульса электрона, и, как следствие, к спиновой релаксации, скорость которой $1/\tau_s$ пропорциональна скорости рассеяния импульса $1/\tau_p$:

$$\frac{1}{\tau_s} \propto \frac{\left\langle b^2 \right\rangle}{\tau_p} \tag{1.53}$$

где $|b| \approx \lambda_{so} / \Delta E \ll 1$. Здесь ΔE — это энергетическое расстояние между рассматриваемым зонным состоянием и состоянием (при таком же моменте) в ближайшей зоне, а λ_{so} — амплитуда матричного элемента V_{so} между двумя состояниями. Это соотношение можно записать иначе:

$$\frac{1}{\tau_s} \approx \frac{(\Delta g)^2}{\tau_p}, \qquad (1.54)$$

где Δg – отклонение g – фактора от значения для свободного электрона 2.0023 за счет спин-орбитального взаимодействия ($\Delta g \sim \Delta_{so} / \Delta E_G$, где Δ_{SO} – спин – орбитальное расщепление, а ΔE_G – ширина запрещенной зоны).

В работе [39] была проведена экспериментальная проверка соотношения Эллиотта в чистых металлах, в результате чего был определен эмпирический фактор 10 в формуле (1.54):

$$\frac{1}{\tau_s} \approx 10 \frac{(\Delta g)^2}{\tau_p}, \qquad (1.55)$$

37

В модели Яфета [29] спиновая релаксация возникает за счет модуляции фононами спин-орбитального взаимодействия. В этом случае, как было показано в [29], потенциал возмущения зависит от спина, и матричные элементы переходов с переворотом спина становятся зависящими от структуры зон. Поэтому для соединений A₃B₅, Ge и кремния выражения для скорости спиновой релаксации различаются. В частности для кремния Яфет получил следующее выражение для скорости релаксации:

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{2B^2}{\pi^{3/2} \hbar \rho u^2} \left(\frac{2m^* kT}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}},$$
(1.56)

где $B \sim Ca\delta g$, (C - деформационный потенциал, <math>a – величина порядка постоянной решетки), $\delta g \propto \left(\frac{P^2}{m^* E_G}\right) \left(\frac{\Delta}{\Delta + E_G}\right)$, P – межзонный матричный элемент импульса, Δ – параметр спин-орбитального взаимодействия, E_G – расстояние между зонами., m^* – эффективная масса электрона, ρ – плотность кристалла, u – скорость звука.

При выводе выражения (1.56) Яфет рассматривал скорость τ_p^{-1} релаксации импульса электрона внутри долины при рассеянии только на акустических фононах:

$$\frac{1}{\tau_p} = \frac{2C^2}{\pi^{3/2}\hbar\rho u^2} \left(\frac{2m^*kT}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}.$$
(1.57)

Такой подход справедлив только при малых концентрациях примеси и низких температурах, и что при учете междолинного рассеяния с участием фононов показатель степени в (1.56) увеличивается до 3. Попытки сравнения экспериментальных значений скоростей спиновой релаксации с выражением Эллиотта-Яфета были сделаны в работах [40,41] для кремния легированного фосфором и мышьяком. Было показано расхождение, как абсолютных значений, так и показателя степени температурной зависимости для кремния с большим содержанием примеси.

В работе [42] представлено детальное теоретическое исследование времени спин-решёточной релаксации в объёмном кремнии в рамках механизма Эллиотта-Яфета. Авторы ввели модель, включающую спинорбитальное взаимодействие для расчёта электронных состояний И взаимодействие электронов с фононами необходимое для вычисления времени спиновой релаксации электронов проводимости. Так как нет единого механизма рассеяния описывающего весь температурный интервал, авторы рассматривают индивидуальные вклады от рассеяния электронов как на акустических и оптических фононах, так и внутридолинного и междолинного рассеяния с переворотом спина. При температурах $T \le 120$ K спиновая релаксация определяется внутридолинным рассеянием электронов на акустических фононах. Для температур Т ≥ 120 К преобладает междолинное рассеяние на акустических фононах. Рассчитанная авторами зависимость скорости спиновой релаксации от температуры, численно согласующаяся с экспериментальными данными, представленными в [36,41], хорошо описывается как $T_1 \sim T^3$ в интервале температур T = 50 300 K.

Таким образом, в кремнии, несмотря на хорошую изученность дефектов, еще остается много нерешенных задач в исследованиях электронной структуры как глубоких, так и мелких центров. Использование кремния, ²⁸Si, обогащенного бесспиновым изотопом позволяет повысить разрешающую способность метода ЭПР и детально исследовать структуру состояний электронов локализованных на мелких донорах в моноизотопном кремнии-28. Экспериментальные исследования спиновых изотопических эффектов, связанных с рассеянием электронов проводимости на магнитных ядрах изотопа ²⁹Si за счёт сверхтонкого взаимодействия в кремнии не проводились, а теоретические модели не точно описывают эти вклады. Анализ поведения ширины ЛИНИИ ЭПР И g-фактора электронов проводимости в зависимости от химической природы донора, концентрации откорректировать И температуры позволит теоретические модели, учитывающие примесные и решеточные спин-орбитальные вклады.

39

2. Методика эксперимента

2.1. Техника эксперимента

Принцип действия спектрометра ЭПР основан на использовании эффекта поглощения парамагнитным веществом энергии микроволнового электромагнитного поля, возникающего при одновременном воздействии на исследуемое тело поляризующего магнитного и микроволнового электромагнитного полей (рис. 2.1 а).



Рис. 2.1. а – переход, связанный с поглощением электромагнитной энергии; б – изменение спинового состояния как функция прикладываемых магнитных полей

Наиболее ощутимый резонансный характер получит поглощение, если направление поляризующего магнитного поля будет перпендикулярно магнитной составляющей вектора микроволнового поля.

Исследуемый образец помещается в рабочий резонатор, находящийся в зазоре электромагнита. Генерируемое СВЧ излучение поступает в рабочий объем резонатора рис.2.2.



Рис. 2.2. Схематическое построение резонатора - TE₁₁₂, в пучностях стоячей волны СВЧ магнитного поля располагается трубочка с образцом.

В свою очередь резонатор расположен в зазоре электромагнита так, что вектор магнитной составляющей СВЧ перпендикулярен вектору постоянного магнитного поля электромагнита. Коэффициент отражения резонатора выбирается близким к нулю. Для отражательной схемы, это соответствует минимальной мощности СВЧ отражённой от резонатора, то есть максимальному сигналу ЭПР. Отражённая мощность при этом, поступает в детектор СВЧ рис. 2.3.

В момент резонанса, за счёт поглощения мощности СВЧ образцом, уменьшается добротность резонатора. Это, в свою очередь, приводит к увеличению бкоэффициента отражения и соответственно изменению величины сигнала на выходе детектора. Продетектированный сигнал усиливается предварительным усилителем, поступая в консоль ЭПР спектрометра. Применение ВЧ модуляции магнитного поля приводит к тому, что записывается не линия поглощения P(H)(зависимость поглощаемой мощности образцом от магнитного поля), а ее первая производная.



Рис. 2.3. Блок - схема микроволнового моста ЭПР спектрометра; Агенератор СВЧ излучения на основе диода Ганна, В- регулируемый аттенюатор, С- циркулятор, D-резонатор, Е- синхронный детектор, Fрегулируемый фазовращатель, G- выходной сигнал поступающий на консоль ЭПР спектрометра.

Поэтому вместо колоколообразной кривой (рис. 2.4) будет записана первая производная от такого типа зависимости как:

$$Y'(H) = K_1 \frac{dP(H)}{dH} = K_2 \frac{d}{dH} \left(\frac{1}{1 + \alpha_1 (H - H_0)^2} \right)$$
(2.1)

ИЛИ

$$Y'(H) = K_1 \frac{dP(H)}{dH} = K_2 \frac{d}{dH} \Big[Exp(-\alpha_2 (H - H_0)^2) \Big],$$
(2.2)

где *K*₁ и *K*₂ коэффициенты, зависящие от параметров образца и настройки спектрометра. В общем случае линия представляет собой свёртку Лоренцевой линии и линии Гаусса.



Рис. 2.4. Первая производная линии поглощения ЭПР.

Также стоит отметить, что величина внешнего магнитного поля не является определяющей характеристикой для объекта исследования, так как спектр ЭПР может быть получен при нескольких частотах. Тогда как g-фактор,

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} \tag{2.3}$$

не зависит от частоты микроволнового поля и является уникальной характеристикой спектра. Видно, что большому значению g-фактора соответствует малое магнитное поле и наоборот. В таблице 2.1 приведены величины магнитного поля и частоты, при g = 2. Приведённые диапазоны полей реализуются в спектрометрах ЭПР на сегодняшний день.

Таблица 2.1

Диапазон микроволного поля	Частота, ГГц	В _{res} , Гаусс
L	1.1	392
S	3	1070
Х	9.75	3480
Q	34	12000
W	94	34000

Спектры ЭПР измерялись на спектрометре гомодинного усиления Xдиапазона BRUKER-EMXplus–10/12 с гелиевым криостатом и системой контроля температуры (3.8–300 K) ER 4112 HV. Источником CBЧ излучения в данном спетрометре является микроволновый мост на основе диода ганна с жёсткой стабилизацией частоты. Основные характеристики спектрометра:

- диапазон магнитных полей 0-1,45 Тл;
- абсолютная чувствительностью 1,6 х 10⁹ спинов/Гс;
- максимальной СВЧ мощностью 600мВт;
- стабильность 10⁻⁸;
- максимальная амплитуда модуляции 20 Гс,
- добротностью резонатора > 15 000;
- точность измерения поля лучше, чем 800 мГс во всем диапазоне.

Такие параметры прибора гарантируют условия эксперимента, при которых параметры спектров ЭПР исследованных образцов измеряются с высокой точностью. Так стабильность частоты и точность измерения поля гарантируют точность в определении ширины линии на уровне сотой доли Гаусса. При исследовании угловых зависимостей использовался гониометр от ЭПР спектрометра РЭ-1306 с точностью определения угла в 1°. Из рис. 2.3 видно, что исследуемый образец помешался в резонатор в специальной кварцевой ампуле. Для того чтобы при снятии угловых зависимостей образец ампулой вращался вместе с И находился строго вертикально (перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля) применялась специальная система фиксации образца с помощью фторопластовой фомки внутри ампулы. Внутренний диаметр ампулы (3 мм) накладывал ограничения на размер образца.

2.2. Описание исследованных образцов

В работе исследования проводились на образцах кремния с различным изотопным составом, различным содержанием примеси, различной химической природой примеси. В таблице 2.2 приведены все характеристики исследованных образцов.

Таблица 2.2 Параметры образцов

N⁰	Тип исходного монокристалла или подложки	донорная примесь	п, см ⁻³	Изотопный состав.	Тип измеряемых образцов	
1	n, 0.116	Р	8,0x10 ¹⁶	Природный состав	Монокрист. Порошок	
2	n, 0.0026	Р	9,0x10 ¹⁷	Природный состав	Монокрист. Порошок	
3	р, 40	Р	1,5x10 ¹⁸	²⁸ Si	Монокрист. Эпитаксиальная пленка, облученная ионами Р ⁺	
4	p, 40	Р	3,3x10 ¹⁸	Природный состав	(40 КэВ, D=2·10 ¹⁴ см ⁻²) отжиг 1000°С, 1ч	
5	n, 0.10.05	As	8,4x10 ¹⁸	Природный состав	Монокрист. Порошок	
6	р, 40	Р	9,1x10 ¹⁸	Природный состав	Монокрист. Эпитаксиальная пленка, облученная ионами Р ⁺ (40 КэВ D=2:10 ¹⁵ см ⁻²)	
7	р, 40	Р	1,1x10 ¹⁹	²⁸ Si 99.99%	отжиг 1000°С, 1ч	
8	р, 2000	Ν	~10 ¹⁸	Природный состав	Слой облученный ионами N ⁺ (40 КэВ, D=5·10 ¹⁷ см ⁻²)	
9	р, 150	Li	3.7x10 ¹⁸	Природный состав	Монокрист. Диффузия из. Металич. Li 250° C, 1ч	
10	р, 150	Li	~10 ¹⁸	²⁸ Si 99.99%	Монокрист. Диффузия из. Металич. Li 250° С. 1ч	
11	p,	Li	~10 ¹⁶	²⁸ Si	Монокрист. Диффузия из. Металич. Li	
12	n,	Li	~10 ¹⁸	²⁹ Si	400° С, 0,5ч. Отжиг 600° С, 2ч. Монокрист. Диффузия из. Металич. Li	
13	n,	Р	~10 ¹⁸	²⁹ Si	Монокрист. Облученный ионами	
	150			99.9%	Р (40 КэВ, D=2,5·10 ¹⁴ см ⁻²) отжиг 1000°С, 1ч	
14	n 15	Р	3x10 ¹⁴	Природный состав	Монокрист	
15	n 100	Р	5x10 ¹³	Природный состав	Монокрист Чохральский	
16	n 150	Р	$4x10^{13}$	Природный состав	Монокрист БЗП	
17	n 1	Р	6x10 ¹⁵	Природный состав	Монокрист Чохральский	

18	n 1	Li	2x10 ¹⁸	Природный	Монокрист. Диффузия из. Металич. Li 250° C, 1ч
19	n, ∼0.1	Sb	~8x10 ¹⁸	Природный состав	Монокрист. Порошок

В облучённых образцах кремния концентрация примеси определялась из спектров ЭПР при T=100К относительно калиброванных эталонных образцов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и MgO:Mn²⁺.

Моноизотопный кремний-28,29

Образцы изотопнообогащённого кремния были выращены в институте химии высокочитых веществ РАН им. Г.Г. Девятых. Так для получения высокочистого кремния с обогащением 99,99% (по изотопу ²⁸Si) и 99,9% (по изотопу ²⁹Si) в ИХВВ РАН была разработана методика получения монокристаллического изотопнообогащенного кремния-28 и кремния-29, которая включает: получение поликристаллического кремния по реакции термического разложения изотопнообогащенного по кремнию моносилана, очистку поликристалла и выращивание монокристалла методом бестигельной зонной плавки [43,44].

Зонная очистка и выращивание монокристаллов кремния-28 и кремния-29 проводились с использованием прецизионной специализированной установки для бестигельной зонной плавки FZ 350/15 фирмы «Стеремат Электроверме» (Германия).

В полученных монокристаллах изотопнообогащенного кремния-28 с содержанием основного изотопа 99,99% и монокристалл кремния-29 с содержанием основного изотопа 99,9%. отсутствовали двойники, малоугловые границы, разориентированные области, что подтверждено исследованиями кристаллов методом рентгеновской дифракции. Содержание примеси углерода в полученном монокристалле кремния-28 составило 7х10¹⁵ ат/см³, кислорода -1х10¹⁶ ат/см³. Кристалл имел электронный тип

проводимости. Содержание примеси углерода в монокристалле кремния-29 составило менее $8,5 \times 10^{15}$ ат/см³, кислорода -1, 8×10^{16} ат/см.³

Кремний, легированный фосфором

Легирование мелкой донорной примесью фосфора с концентрациями от 10¹⁶ до 10¹⁹ион/см² производилось имплантацией ионов с энергией до 40 кэВ и током ионов до 0,5 мА с погрешностью набора дозы менее 10%.

Для имплантации ионов использовались ионные ускорители в НИФТИ ННГУ: ионный ускоритель ИЛУ-3, позволяющий производить имплантацию ионов с энергией до 40 кэВ и током ионов до 0,5 мА (погрешность набора дозы менее 10%), и ионный ускоритель ИЛУ-200, предназначенный для имплантации ионов с энергией до 100 кэВ и током ионов до 0,3 мА (с погрешность набора дозы менее 5%).

Имплантация проводилась при комнатной температуре. Разогрев образцов при облучении током ионов не превышал 10°C, что достигалось применением малых токов, не превышающих 5-10мкА/см².

После имплантации ионов фосфора образцы подвергались высокотемпературному отжигу при 1000°С в течение 1 часа. Отжиг проводился в кварцевой ампуле в потоке осушенного газа азота. Для предотвращения замещения изотопов в изотопночистых образцах кремния другими изотопами кремния, содержащимися в кварце, образцы помещались в графитовый контейнер, который помещался внутрь кварцевой ампулы и защищал образцы от контакта с кварцевым стеклом.

Кремний, легированный литием.

Для легирования кремния донорной примесью лития применялся метод диффузии. Диффузия лития в кремнии проводилась в кварцевой ампуле при температуре 250°С в течение 1 часа. Перед диффузией поверхность образца натиралась кусочком металлического лития. После диффузии оставшийся на поверхности металлический литий удалялся промывкой образца В плавиковой кислоте. В результате такой процедуры, концентрация лития в образце составляла порядка ~10¹⁸ см⁻³. Для того, чтобы получить меньшую концентрацию лития в образце (~1·10¹⁶ cm⁻³) диффузия лития проводилась в два этапа, как описано в работе [45]. На первом этапе (0.5h, 400°C) литий, введенный в кремний, имел высокую концентрацию и неоднородное распределение. После этого поверхность образца очищалась от остатков металлического лития и в результате последующего отжига (600°C, 2h) литий был однородно распределен с концентрацией ~ 10^{16} cm⁻³.

обработке результатов эксперимента для расчётов При угловых использовался зависимостей положения линий пакет математических программ, разработанный В институте Ван дер Ваальса-Зеемана Амстердамского университета с применением коммерческой библиотеки численного анализа IMSL. Пакет позволяет по угловым зависимостям определить симметрию центра. Задача решается в несколько этапов. На первом этапе выбирается спиновый гамильтониан и составляется матрица спинового гамильтониана в соответствии со значением эффективного спина, симметрией центра, ядерных спинов для учёта сверхтонких взаимодействий. Далее находятся собственные значения матрицы гамильтониана и таким образом определяются энергетические уровни парамагнитной системы в зависимости от величины и направления магнитного поля и значений спектроскопических параметров спинового гамильтониана. На данном этапе наибольшую сложность представляет определение тех уровней, между которыми осуществляется переход под действием электромагнитного возмущения и соответствующих определённым ориентациям парамагнитного центра в кристалле, для установки соответствия между экспериментально наблюдаемыми линиями в спектре и рассчитываемыми переходами. На

48

следующем этапе происходит оптимизация рассчитываемых параметров спинового гамильтониана. На практике решалась обратная задача, то есть по определённым из эксперимента параметрам спинового гамильтониана рассчитывались энергии переходов и значения магнитных полей, при которых наблюдались резонансы и строились угловые зависимости.

3. Исследование особенностей структуры состояний электронов локализованных на мелких донорах в моноизотопном кремнии методом ЭПР

Основными методами исследования примесей и дефектов в кремнии с естественным изотопным составом, являются методы ЭПР и оптической спектроскопии. К оптическим методам прежде всего относятся абсорбционная низкотемпературная спектроскопия [46] И фотолюминесценция [47,48]. В настоящее время уже хорошо известно, что моноизотопном кремнии ширина линий оптических переходов существенно уменьшается. Так, ширина линий оптического поглощения фосфора в моноизотопном кремнии уменьшается в 5 раз по сравнению с рекордным результатом для бездислокационного натурального кремния [49]. В спектрах фотолюминесценции экситонов, связанных на примесях в моноизотопном кремнии, ширина излучательных переходов уменьшается более чем на порядок величины [50] по сравнению с кремнием с природным изотопным составом. Существенное сужение линий ЭПР электронов, локализованных на фосфоре в образцах монокристаллического кремния-28 (99.88% ²⁸Si), впервые было обнаружено Феером с группой исследователей фирмы Бэлл (США) [51]. На основе анализа спектров двойного электронно-ядерного резонанса на донорах фосфора в кремнии в [52] был сделан вывод, что сужение спектров ЭПР при обогащении кремния иотопом ²⁸Si связано с уменьшением вклада сверхтонкого взаимодействия донорного электрона со спинами ядер ²⁹Si, входящих в решетку кремния. В [17] было показано, что использование кремния, обогащенного изотопом, не имеющим ядерного ²⁸Si) ИЗОТОПОМ позволяет существенно (например спина увеличить разрешение в спектрах ЭПР, что открывает новые и уникальные

возможности для изучения структуры и электронных свойств парамагнитных дефектных и примесных центров в изотопно-обогащенных кристаллах.

Исследования состояний мелких доноров в кремнии методом спинового резонанса впервые были проведены Флетчером [53,54]. Для центров, образованных элементами V группы, было найдено, что спектры состоят из 2*I*+1 линий сверхтонкой структуры, образованной за счет взаимодействия спина S электрона, локализованного на доноре, со спином I ядра донора. Известно, также, что ширина линии отдельной компоненты определяется в основном сверхтонким взаимодействием с ядрами атомов лигандов ²⁹Si и составляет в кремнии с природной композицией изотопов величину порядка 2-2.5 Гаусс. Такая картина наблюдается при низких концентрациях доноров, когда их волновые функции не перекрываются. Ситуация резко меняется при приближении концентрации к критической концентрации доноров n_c, соответствующей переходу металл-неметалл. В этом случае сверхтонкая структура разрушается из-за движения электронов от донора к донору. Такое подавление тонкой и сверхтонкой структуры за счет движения спинов было впервые рассмотрено Андерсоном в [11] и описано Абрагамом [55] для спиновых систем в жидкостях и газах. В полупроводниках этот режим соответствует возникновению прыжковой проводимости. В этом случае вместо 2*I*+1 линий наблюдается одиночная линия в центре спектра, которая к тому же сужается из-за подавления неразрешенной суперсверхтонкой структуры, создаваемой ядрами ²⁹Si. Для обоих, описанных выше случаев характерно, что спектр ЭПР является изотропным.

Основное состояние электрона на мелком доноре в кремнии согласно [56] описывается в приближении метода эффективной массы линейной комбинацией шести волновых функций, соответствующих минимумам зоны проводимости, лежащим в направлениях типа [100] в кремнии:

$$\Psi(r) = \sum_{j} \alpha_{j} \chi_{j}(r)$$
$$\chi_{j}(r) = F_{j}(r) u_{j}(r) \exp(ik_{0}^{j}r)$$
(3.1)

51

где $u_j(r)\exp(ik_0{}^j r)$ блоховская функция, соответствующая *j*-ому минимуму зоны проводимости в точке $k_0{}^j$, а $F_j(r)$ - огибающая функция, являющаяся водородоподобной функцией *s*- типа. Шестикратное вырождение состояния донора, описываемое волновой функцией (3.1), снимается в поле кубической симметрии, и энергетические уровни расщепляются на синглет A_1 , дублет *E* и триплет T_2 . Для традиционных мелких доноров P, As, Sb, замещающих кремний в решетке, состояние A_1 является основным, поэтому g-фактор для этого состояния, который для одной долины характеризовался бы значением, зависящим от направления магнитного поля:

$$g^{2} = g_{\parallel}^{2} Cos^{2} \theta + g_{\perp}^{2} Sin^{2} \theta$$
(3.2)

с учетом усреднения по шести долинам становится изотропным:

$$g = \frac{1}{3}g_{\parallel} + \frac{2}{3}g_{\perp} \tag{3.3}$$

Для дублетного и триплетного состояний g-фактор должен быть анизотропным [45]. При одноосной деформации кристалла из-за изменения заполнения долин и смешивания дублетного состояния с основным наблюдается анизотропия g [57]. Случайные внутренние деформации, создаваемые дефектами, также должны приводить к анизотропии g. В данной главе исследуются анизотропные спектры ЭПР в образцах кремния легированных фосфором и литием.

3.1. ЭПР спектроскопия лития в кремнии

Литий в отличие от доноров V группы является примесью внедрения, располагаясь в тетраэдрическом междоузлии, и обладает инверсной системой уровней [58]. Его синглетный 1s(A₁) уровень лежит на 1.8 мэВ выше орбитально вырожденных уровней 1s(E)-дублета и 1s(T₂)-триплета. Эта особенность позволяет исследовать структуру этих состояний методом электронного парамагнитного резонанса.

Впервые ЭПР спектр лития в кремнии наблюдался в работе [59]. Авторам удалось получить одиночную резонансную линию с использование спектрометра Х-диапазона. Ранние исследования Феера [1] кремния легированного литием показали наличие анизотропного спектра электрона локализованного на ядрах ⁷Li. Не смотря на то, что измерения проводились СВЧ 20 ГГц, разрешения сверхтонкой структуры на частотах не наблюдалось. В работе [45] при температуре ниже 2.5К наблюдались спектры ЭПР изолированных атомов лития в кремнии. В отсутствие внешней нагрузки спектры состояли из серии анизотропных линий с эффективными значениями g-фактора g≥2.000 для всех линий. По предположению, сделанному в этой работе, спектры имели сложный характер вследствие пятикратного орбитального вырождения основного состояния (E и T_2). В [45] ДЭЯР наблюдались спектры при приложении внешнего упругого напряжения к образцу кремния легированного литием. В работах [1, 45] исследования проводились на образцах кремния с природной композицией изотопов.

В природном кремнии по сравнению с полупроводниками типа A_3B_5 линии ЭПР заметно уже. Однако, не смотря на то, что доля магнитных ядер ²⁹Si значительно меньше, чем в A_3B_5 (²⁹Si 4.67%), уширения линий спектра ЭПР сверхтонким взаимодействием приводит к перекрытию линий тонкой и сверхтонкой структуры, что делает их неразрешёнными. Поэтому для более детального исследования структуры и электронных свойств доноров мы использовали кремний, обогащенный изотопом ²⁸Si не имеющий ядерного спина [60, 61].

Были исследованы спектры ЭПР четырех типов образцов кремния: два образца кремния обогащенного изотопом ²⁸Si с концентрацией лития ~ 10^{16} см⁻³ и ~ 10^{18} см⁻³, образец кремния обогащенного изотопом ²⁹Si, выращенного

методом бестигельной зонной плавки и образец кремния с природной композицией изотопов, с концентрацией лития порядка 10¹⁸ см⁻³.

При анализе угловых зависимостей спектров ЭПР были использованы методики, приведённые в работе [62], где приведены основные характеристики восьми типов симметрии парамагнитных центров в кремнии и угловые зависимости положения линий спектра ЭПР.

Моноизотопный кремний-29 и природный кремний легированный, литием с концентрацией ~10¹⁸ см⁻³

Для образца моноизотопного кремния-29 наблюдалась одиночная широкая линия (рис. 3.1) со значением g-фактора g=1.9976 \pm 0.0002 в интервале температур 4-15К. Измеренная ширина линии составила ΔB_{pp} =0.5 мТл.



Рис. 3.1. Спектр ЭПР в моноизотопном кремнии-29 и природном кремнии, легированном литием с концентрацией 10^{18} см⁻³ при температуре T=9 K и T=3,5 K.

Моноизотопный кремний-28 легированный, литием с концентрацией ~10¹⁶ см-3

В моноизотопном кремнии-28 с малой концентрацией лития при температурах 3,5-20К был получен тригональный спектр ЭПР с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 3.2) обусловленной взаимодействием неспаренного электрона на литии с ядерным спином ⁷Li.



Рис. 3.2. Спектр ЭПР в моноизотопном кремнии-28, легированном литием с концентрацией 10¹⁶ см⁻³ и при температуре T=14 К и направлении магнитного поля под углом 35° от оси [100].

Данному спектру соответствуют значения g-фактора $g_{\parallel [111]}=1.9973\pm0.0001$, $g_{\perp}=1..9988\pm0.0001$, аналогичные значениям g-фактора представленным в работе Феера [1] и принадлежат электрону, связанному на центре LiO. Для моделирования угловой зависимости положения линий использовался следующий Гамильтониан:

$$H = \ddot{g}\mu_B \ddot{B}S + S\ddot{A}I \tag{3.11}$$

где $\ddot{A} = a\ddot{1} + \ddot{b}$, a – изотропная часть константы сверхтонкого взаимодействия, b – анизотропная часть (пренебрежимо мала). Результаты

представлены на рис. 3.3. В (3.11) использовалась константа сверхтонкого взаимодействия *а*=0.845 МГц полученная в [1].



Рис. 3.3. Рассчитанные и экспериментальные угловые зависимости положения линий лития в моноизотопном кремнии с концентрацией лития 10^{16} см⁻³ (а).

Вид экспериментальных угловых зависимостей подтверждает предположения о структуре спектров. Тригональный спектр соответствует электрону, локализованному на связи LiO. В таком центре и литий и кислород находятся в ближайших тетраэдрических междоузлиях. Поэтому связь ориентирована вдоль направления [111], что обуславливает главную компоненту g-фактора вдоль тригональной оси.

Моноизотопный кремний-28, легированный литием с концентрацией ~10¹⁸ см⁻³

В моноизотопном кремнии-28 с высоким содержанием лития присутствуют два типа линий: спектр с тригональной симметрией g-фактора, аналогичный спектру образцов с малой концентрацией и значениями g-фактора g_{\parallel} = 1.9974±0.0001 и g_{\perp} = 1.9989±0.0001 и тетрагональной симмектрией g-фактора, состоящий из двух линий и значениями g-фактора $g_{\parallel [100]}$ = 1.9992±0.0001 and g_{\perp} = 1.9983±0.0001. Как видно на рис. 3.4 тетрагональная часть спектра обладает большей интенсивностью при этом разрешение сверхтонкой структуры спектра на наблюдается.



Рис. 3.4. Спектр ЭПР в моноизотопном кремнии-28, легированном литием с концентрацией 10¹⁸ см⁻³ и при температуре T=14 К и направлении магнитного поля под углом 35° от оси [100].

Для моделирования угловой зависимости положения линий использовался следующий Гамильтониан:

$$H = \ddot{g}\mu_B \ddot{B}\ddot{S} \tag{3.12}$$

Результат моделирования представлен на рис. 3.5.

57



Рис. 3.5. Рассчитанные и экспериментальные угловые зависимости положения линий лития в моноизотопном кремнии с концентрацией лития 10^{18} см⁻³.

Предположительно возникновение спектра с тетрагональной симметрией в образце с высоким содержанием лития связано с триплетным состоянием изолированного донорного центра лития в кремнии. В настоящее время этот вопрос изучается более подробно в работе [63], но не входит в материал данной диссертации.

Дополнительная сверхтонкая структура комплекса Li:О в моноизотопном кремнии

Спектр, представленный на рис. 3.4 и его угловая зависимость на рис 3.5, обнаруживает еще одну особенность. Как видно, высокополевая компонента спектра тригональной симметрии, которая должна состоять только из четырех линий (I=3/2 для ⁷Li) имеет дополнительное расщепление, удваивающее число линий. Такое расщепление возможно при дополнительном взаимодействии с ядерным спином I=1/2. Поскольку таким

ядерным спином из возможных примесных центров обладает водород (концентрация водорода на уровне ~ 10^{18} см⁻³), то, вероятно, что при высоких концентрациях лития в состав комплекса LiO входит водород, существенно не нарушая его тригональную симметрию. Можно оценить расстояние *r* до атома водорода из отношения плотности электрона, локализованного на литии, к его плотности в позиции атома водорода:

$$\frac{|\Psi(r)|^2}{|\Psi(0)|^2} = e^{-2r/a_{Li}} \tag{3.13}$$

где $|\Psi(0)|^2 = 3,3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ – плотность электрона на ядре лития [1], a_{Li} – атомный радиус лития, $|\Psi(r)|^2 = 4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ – плотность электрона на ядре водорода, определяется из эксперимента с использованием выражения:

$$A = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_N}{I} |\Psi(r)|^2$$
(3.14)
A = 2,80247(g/g_e)a

где a – полученная в эксперименте величина дополнительного расщепления сверхтонкой структуры (рис. 3.4), g – экспериментальное значение g-фактора электрона. Оценка показывает значение $r=1.06a_{Li}$, что подтверждает возможность того, что водород входит в состав комплекса LiO.

В более поздней работе [64] получены аналогичные угловые зависимости для кремния, обогащённого изотопом ²⁸Si и легированного литием. Авторы приходят к выводу, что угловые зависимости соответствуют центру LiO с моноклинной симметрией g-фактора. Наличие симметрии ниже тригональной, по мнению авторов [64], приводит к дополнительному расщеплению сверхтонкой структуры высокополевой части спектра (рис.3.6).

Понизить симметрию центра LiO от тригональной к моноклинной может его взаимодействие с третьим атомом. Взаимодействие может происходить с атомом лития, находящимся в соседнем междоузлии. Если предположить что в комплексе LiO участвует более одного атома лития, то взаимодействие электронов локализованных на этих атомах приводит к тому, что спин



Рис. 3.6. Дополнительное расщепление сверхтонкой структуры ЭПР спектров центров LiO при освещении приведённые в работе [78].

должен отличаться от S=1/2. Пример таких комплексов представлен в [62], FeFeB рассматривается комплекс суммарным спином S=5/2,где с обладающий моноклинной симметрией в кремнии. Взаимодействие между электронами, локализованными на ядрах лития, приведёт к существенному ЭПР. Так S≠1/2 соответствует центру, изменению спектра который описывается гамильтонианом отличным от гамильтониана для S=1/2, и, соответственно, другим спектром, положением линий спектра. Кроме этого при оценке по формуле (3.13) для случая лития $r=0.5a_{Li}$. Таким образом, наиболее вероятным атомом, с которым взаимодействует центр LiO, предполагается водород. Для точной проверки этого предположения нужно проводить дополнительные исследования с помощью ДЭЯР.

3.2. Анизотропия донорного состояния электрона на фосфоре

Для проведения исследований использовались эпитаксиальные слои кремния, природного изотопного состава (²⁸Si 92.23%, ²⁹Si 4.67%, ³⁰Si 3.10 %) и обогащенного изотопом Si-28 (²⁸Si 99.99%), выращенные на кремниевой подложке природного изотопного состава. Образцы облучались ионами фосфора (E=40keV, D= $2 \cdot 10^{14}$ cm⁻²,) и отжигались при 1000°C в потоке сухого азота после имплантации. Концентрации электронов проводимости, измеренные из спектров ЭПР при T=100К относительно калиброванных эталонных образцов CuSO₄·5H₂O и MgO:Mn²⁺ составили в обоих образцах (1.5÷3)·10¹⁸ см⁻³. Для измерений спектров значения использовался цилиндрический резонатор с модой ТЕ₀₁₁. В образцах кремния обоих типов, природного изотопного состава и обогащенного изотопом ²⁸Si, облученных ионами фосфора обнаружен анизотропный спектр ЭПР при Т=4К. Спектр состоял из трех линий (рис. 3.7), соответствующих различным компонентам g-фактора, g_x,g_y,g_z. Центральная линия спектра перекрывалась с изотропной линией, совпадающей по g-фактору с линией электронов проводимости в кремнии. Несимметричная форма линий спектра свидетельствовала о том, что спектр образован парамагнитными центрами, находящимися в случайно ориентированных кластерах с анизотропией g: $g_x=1.9999$, $g_y=1.99825$, g_z=1.997 и g_x=2.0039, g_y=1.9980, g_z=1.9951 в слоях природного по изотопному составу кремния и моноизотопного, соответственно. В ЭПР спектроскопии такая форма линии известна как "спектр порошка". Такие значения дфакторов были получены при ослаблении мощности в резонаторе до 40 dB при максимально достижимой мощности 200 мВт. Кроме этих спектров в образцах моноизотопного кремния наблюдался спектр ЭПР от электронов, локализованных на донорном атоме фосфора с характерной сверхтонкой структурой, образованной взаимодействием электрона со спином ядра фосфора (I=1/2).



Рис.3.7. Спектры ЭПР легированных фосфором эпитаксиальных слоёв кремния природного изотопного состава (а) и слоёв кремния, обогащенного изотопом Si-28 (b).

Линии этого спектра имели малую ширину линии (0.19G), по сравнению с известным значением ширины ~2-2.5 G в кремнии природного изотопного состава, из-за существенно меньшего вклада суперсверхтонкого взаимодействия спина донорного электрона со спином ядра ²⁹Si [23] в изотопнообогащенных слоях Si-28 (99.99%). Кроме того, он имел более низкую интенсивность по сравнению с другими спектрами.

Природа анизотропного спектра ЭПР, может быть связана с остаточными напряжениями в облученном слое. Напряжения могут быть

вызваны не полностью отожженными дефектами после имплантации фосфора (E=40keV, D= $2 \cdot 10^{14}$ cm⁻², T_{отж}=1000°C, 1ч.). Другой возможной причиной анизотропии могут быть сами атомы или кластеры фосфора. В моноизотопном кремнии анизотропный спектр более ярко проявляется. В природном кремнии высокополевая компонента спектра практически не видна.



Рис. 3.8. Спектры ЭПР в легированных фосфором эпитаксиальных слоях кремния природного изотопного состава, измеренные при различных температурах.

Были исследованы зависимости параметров анизотропии g_x - g_y и g_x - g_z от температуры и величины микроволнового поля при постоянной температуре (рис. 3.8-3.9). Оказалось, что анизотропия быстро уменьшается как с ростом температуры, так и величины микроволнового поля.



Рис. 3.9. Спектры ЭПР в легированных фосфором эпитаксиальных слоях кремния, обогащенного изотопом Si-28, записанные при различных мощностях микроволнового поля.

Зависимость положения линии от мощности микроволнового поля для моноизотопного кремния представлена на рис. 3.10. Аналогичное поведение параметра анизотропии от температуры наблюдалось в работе [65] для мышьяка в Ge. В работе [66] с ростом микроволновой мощности смещалась низкополевая боковая линия в спектре. Для образца моноизотопного кремния анизотропные линии не наблюдались уже при Т=10К, а в образце с природной концентрацией изотопов наблюдалось уменьшение анизотропии при 10К и ее исчезновение при T=20К (рис. 3.8). Большую анизотропию и ее более значительную чувствительность к температуре и СВЧ полю в моноизотопном кремнии по сравнению с природным можно объяснить, поразличием в рассеянии фононов, отводящих энергию видимому, OT разогретых полем электронов к решетке, на изотопическом беспорядке [67]. Механизм влияния теплового и микроволнового полей на анизотропию будет рассмотрен ниже.



Рис. 3.10. Зависимость значений компонент g-фактора g_x, g_y, g_z от мощности микроволнового поля для кремния обогащенного изотопом Si-28 при 4К. обозначения кривых соответствуют: ■ - g_x, ♦ - g_y и ▲ - g_z.

Одной из возможных причин анизотропии спектров доноров в кремнии и влияния на нее теплового и микроволнового полей, приводящих к ее разрушению, могут быть локальные упругие поля. Локальные упругие поля, дефектами, создаваемые вызывают долин-орбитального изменение взаимодействия нарушают И симметрию долин, что приводит К возникновению анизотропного спин-орбитального взаимодействия, дающего дополнительный вклад в g-фактор:

$$\vec{g} = g_e \vec{1} + 2\lambda \vec{\Lambda} \tag{3.4}$$

где
$$\Lambda_{ij} = -\sum_{n} \frac{V_{Gn}^2}{\Delta E_{Gn}}$$
, λ - константа спин-орбитального взаимодействия.

Тензор g в главных осях будет иметь компоненты g_x , g_y , g_z ; $g_x=g_0+\Delta g_x$; где g_0 – среднее значение и $\Delta g_x+\Delta g_y+\Delta g_z=0$.

Для хаотически ориентированных частиц форма спектра определяется суперпозицией спектров от частиц с разными ориентациями [68]:

$$F(H) = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{2\pi} d\phi \int_{0}^{\pi} F(H,\Theta,\phi) P(\Theta,\phi) Sin\Theta d\Theta, \qquad (3.5)$$

где $\frac{1}{4\pi}P(\Theta,\varphi)Sin\Theta d\Theta d\varphi$ - вероятность ориентации парамагнитной частицы в пределах телесного угла $d\Omega = Sin\Theta d\Theta d\varphi$, $F(H,\Theta,\varphi)$ - форма спектра для одной определенной ориентации парамагнитной частицы относительно кристаллографических осей. $P(\Theta,\varphi)$ - плотность вероятности различных ориентаций. Для хаотически ориентированных частиц она равна единице. Спектры, представленные на рис. 3.7 подобны «спектру порошка», когда анизотропия усредняется в результате хаотичной разориентации частиц.

Возможными причинами уменьшения анизотропии с ростом теплового и СВЧ электромагнитного полей может быть, либо уменьшение времени пребывания электрона на доноре, вследствие увеличения вероятности прыжка электрона с донора при увеличении температуры или электрической компоненты микроволнового поля, либо уменьшение времени жизни спинового состояния из-за релаксации, скорость которой увеличивается с ростом температуры и микроволновой мощности.

В [32] рассмотрена задача о движении протона от одной молекулы, на которой его ларморовская частота характеризовалась значением ω_1 к другой молекуле, где частота была ω_2 . Частота перескоков протона имела значение Ω . Было показано, что при Ω >> ω вместо двух линий в спектре с частотами ω_1 и ω_2 . (или ± $\delta/2$, при $|\omega_2|$.= $|\omega_2|$.= $\delta/2$) наблюдалась одиночная линия в центре спектра.

В силу того, что практически невозможно получить аналитическую зависимость параметра анизотропии от скорости перескоков электронов в нашем случае, воспользуемся результатом, который был получен на основе анализа с помощью корреляционных функций явления, известного в спектроскопии как «сужение резонансной линии за счет движения» [11]:

$$\Delta H = \gamma (\Delta H_0)^2 \tau_c$$
 или $\Delta H = \frac{\gamma (\Delta H_0)^2}{\omega}$ (3.7)

66

где ΔH ширина линии в динамической решетке, а ΔH_0 – в статической, τ_c – время корреляции, ω - частота случайных флуктуаций локальных полей за счет движения. Поскольку из (3.6) следует, что ширина линии и параметры анизотропии связаны между собой, то с изменением τ_c изменение параметра анизотропии будет приблизительно таким же, как и ширины линии. При этом следует учесть, что (3.7) справедливо только при выполнении условия, когда $\omega > \gamma \Delta H_0$.

Существует несколько механизмов изменения ω с температурой и микроволновой мощностью. Прежде всего, следует отметить, что в области концентраций вероятность прыжка предельно низких электрона с нейтрального донора на ионизированный, согласно [69], описывается экспоненциальной функцией температуры. Как было показано в работе [70] интервала концентраций донорной примеси в случае для фосфора 1.74·10¹⁸÷2.74·10¹⁸ см⁻³, когда проводимость уже происходит по примесной зоне, $\omega(T)$ при низких температурах имеет иной характер:

$$\omega(T) = \alpha T^{1/2} \tag{3.8}$$

и определяется рассеянием электрона на нейтральной примеси [71].

Энергия электромагнитного микроволнового поля может поглощаться электронами, участвующими в проводимости, повышая их энергию и температуру:

$$\frac{3}{2}nk_B(T_n - T_0) = P \cdot \tau$$
(3.9)

Здесь T_n – локальная температура электрона, T_0 – температура решетки, P – мощность микроволнового поля, τ - время релаксации энергии электрона. Таким образом, влияние электромагнитного микроволнового поля может быть сведено к изменению температуры. В результате, выражение для $\omega(T)$ будет включать величину микроволнового поля в первой степени, а не квадрат поля, как в случае других механизмов, включающих скорость спиновой релаксации. Кроме того, в зависимости $\Delta H(\omega)$ следует учесть, что вероятность ω может также включать величину ω_0 не зависящую от температуры, которая, например, может определяться обменным взаимодействием между донорами. Тогда:

$$H_{x} - H_{y} = \frac{\gamma (H_{x} - H_{y})_{o}^{2}}{\omega_{0} + \omega(T)}$$
(3.10)

С учетом этого было рассчитано изменение анизотропии H_x - H_y в зависимости от величины электрической компоненты микроволнового поля в резонаторе, приводящего к разогреву электронов, которое представлено на рис. 3.11.



Рис. 3.11. Изменение расстояния между компонентами в спектре ЭПР донорного электрона в кремнии, обогащенном изотопом ²⁸Si в зависимости от величины электрической компоненты микроволнового поля в резонаторе. Эксперимент: ■ – *Hz*-*Hx*, ▲ - *Hy*–*Hx*; расчёт по формуле (10): × - *Hz*-*Hx*, ● - *Hy*–*Hx*.

Таким образом, проведенный анализ анизотропного спектра ЭПР при низких температурах, для кремния, обогащенного изотопом Si-28 и природного, легированного фосфором, показал сильную зависимость gфакторов от температуры и СВЧ мощности. Предложенная модель, объясняющая зависимость анизотропии температуры OT И уровня микроволновой мощности основывается на изменении степени локализации электрона с увеличением частоты случайных флуктуаций локальных полей за счет движения с ростом температуры и микроволновой мощности. Это обусловлено тем, что анизотропия g имеет значительно большую чувствительность к изменению температуры и микроволновой мощности по сравнению со смещением в отсутствие анизотропии.

Упругие напряжения, вносимые примесями и дефектами в кристалле, могут приводить к анизотропии g-факторов спектров спинового резонанса электронов, локализованных на традиционных донорах, таких как фосфор в кремнии и мышьяк в германии [65]. В связи с этим природа анизотропного спектра ЭПР, связана с локализованными на донорах электронами, которые расположены в напряженных кластерах фосфора.

3.3. Выводы к главе 3

- В моноизотопном кремнии обогащенном изотопом ²⁸Si с малой концентрацией лития впервые наблюдается спектр ЭПР комплекса LiO с хорошо разрешённой сверхтонкой структурой ⁷Li при температурах 3,5-20К. При высокой концентрации лития в кремнии-28 тригональный спектр комплекса LiO наблюдается вместе с тетрагональным спектром, с неразрешенной сверхтонкой структурой. Усреднение сверхтонких взаимодействий происходит из-за участия электронов в прыжковой проводимости. Предполагается, что тетрагональная симметрия g-фактора при концентрации лития 10¹⁸ см⁻³ связана с изолированным донорным центром Li.
- Анизотропный спектр ЭПР в эпитаксиальных слоях моноизотопного кремния-28 и природного изотопного состава связан с электронами, локализованными на донорных центрах фосфора, находящихся в

кластерах фосфора. Сильная напряженных чувствительность анизотропии к температуре и микроволновой мощности связана с температурной зависимостью рассеяния электронов, участвующих в проводимости по примесной зоне, на нейтральной донорной примеси, уменьшающего время жизни спинового состояния и приводящего к анизотропии по механизму Андерсона. разрушению Большую более чувствительность анизотропию И ee значительную К температуре и СВЧ полю в моноизотопном кремнии по сравнению с природным можно объяснить, по-видимому, различием в рассеянии фононов, отводящих энергию от разогретых полем электронов к решетке, на изотопическом беспорядке. Высокая чувствительность спектров к электромагнитному микроволновому полю, приводящему к разогреву носителей, позволяет управлять спиновыми состояниями, что является актуальной задачей спинтроники.

4. Исследование механизмов спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии с различным изотопным составом

Сверхтонкие взаимодействия чувствительны к изменению степени локализации электрона на мелком доноре и значительно подавляются, когда электрон становится подвижным при повышении температуры за счет движения ПО примесной зоне ИЛИ возбуждений прыжков, В зону проводимости. Вклад сверхтонкого взаимодействия в спиновую релаксацию электронов проводимости может быть заметен при инжекции спинполяризованных носителей в чистые полупроводники. Поэтому, встаёт задача по определению этого вклада.

В данной части работы прослеживается изменение релаксационного вклада в ширину линии ЭПР электронов проводимости в кремнии, а также gфактора в зависимости от химической природы и концентрации мелкой донорной примеси в кремнии, температуры и величины микроволнового поля. Рассмотрены донорные центры с малым примесным спин-орбитальным вкладом, такие, как центры с участием лития и азота, а также с большим спин-орбитальным вкладом: P, As, Sb, Bi.

4.1. Вклад спин-орбитального взаимодействия при рассеянии на примеси в скорость спиновой релаксации электронов проводимости

Одна из целей диссертационной работы состояла в определении вклада сверхтонкого взаимодействия в ширину линии ЭПР электронов проводимости в кремнии. Для этого необходимо было найти условия, при

которых вклады других релаксационных механизмов уширения линии были минимальны. Исследования проводились на образцах кремния, как с природным содержанием изотопов, так и образцы кремния, обогащенного изотопом ²⁸Si и ²⁹Si. Проводилось легирование образцов кремния с различной концентрацией примеси от $4 \cdot 10^{13}$ см⁻³ до 10^{19} см⁻³ и различной химической природой примеси Li, N, P, As, Sb, Bi. Такой широкий диапазон концентраций и примесей позволил понять, какие механизмы релаксации важны, найти тот интервал температур и концентраций, в котором можно измерить вклад сверхтонкого взаимодействия с максимальной точностью.



Рис. 4.1. Температурные зависимости ширины линии ЭПР электронов проводимости в образцах кремния, легированных фосфором, литием, азотом; мышьяком.

В представленной работе процессы спиновой релаксации электронов проводимости исследовались из зависимостей ширины линии ЭПР от температуры $1/\tau_s = \gamma \Delta H(T)$. В кремнии при рассеянии электронов на акустических фононах скорости спиновой релаксации описываются
выражением (1.56). При этом для произвольного механизма рассеяния можно записать:

$$1/\tau_s \propto (\delta g)^2 T \frac{1}{\tau_p} \propto T^m \tag{4.1}$$

,где $1/\tau_p \sim T^n$, а *n* определяется действующим механизмом рассеяния.

На рис. 4.1 представлены зависимости ширины линии ЭПР электронов проводимости в кремни с различным содержанием изотопов, различным содержанием и химической природой легирующей примеси.

С ростом температуры, как видно из рисунка 4.1-4.4, наблюдается увеличение ширины линии и соответсвенно скорости спин-решеточной релаксации, что согласно механизмам Эллиотта-Яфета связано с рассеянием электронов на фононах с переворотом спина.



Рисунок 4.2. Зависимость ширины линии ЭПР от температуры в образце кремния с концентрацией: фосфора ~4·10¹⁹см⁻³ (N_p~n_c).

Характер зависимостей рис 4.1 совпадает с зависимостями, приведёнными в [41,42]. При низких температурах 3.5 < T < 90K спиновая релаксация определяется рассеянием электрона на примеси, а при

температурах Т≥90К кроме механизма рассеяния на примеси в процессы спиновой релаксации существенный вклад вносит электрон-фононное взаимодействие. В интервале температур T>240К становится заметным междолинное электрон-фононное взаимодействие, в рассеянии участвуют коротковолновые фононы. При высоких концентрациях донора и электронов в зоне проводимости электрон-электронное взаимодействие.

Анализ семейства температурных зависимостей, измеренных для разных образцов(таблица 2.2) показывает изменение вклада спин-орбитального взаимодействия с ростом атомного номера примеси (рис.4.3).



Рис. 4.3. Зависимость ширины линии ЭПР электронов проводимости в кремнии с природной композицией изотопов от атомного номера примеси в периодической системе элементов. Температура измерений 95 К.

Так наименьший вклад спин-орбитального взаимодействия вносит примесь с наименьшей константой спин-орбитального взаимодействия. Действительно, для образцов, легированных литием и азотом, линии спектра ЭПР заметно уже, что свидетельствует о том, что спин-орбитальный вклад для этих примесей пренебрежимо мал. Наибольшая ширина линии на рис. (4.3) соответствует образцу кремния легированному мышьяком с концентрацией 8,4x10¹⁸ см⁻³. При таком содержании примеси линия ЭПР электронов проводимости искажена эффектом Дайсона во всём интервале температур. Поэтому измерения проводились в порошке, с размером зерна меньшем толщины скин-слоя. В другом образце кремния легированного мышьяком с концентрацией см⁻³ наблюдалась сверхтонкая структура спектра электрона локализованного на доноре мышьяка. Линия ЭПР электронов проводимости в этом образце не наблюдалась из-за сильного уширения линии в результате быстрой спиновой релаксации из-за большого вклада спин-орбитального взаимодействия при рассеянии на ионах мышьяка. Для кремния легированного сурьмой и висмутом линия ЭПР электронов проводимости не наблюдалась так же из-за сильного уширения примесным спин-орбитальным взаимодействием.



Рис. 4.4. Зависимость ширины линии ЭПР электронов проводимости от концентрации примеси фосфора в кремнии с природной композицией изотопов при температуре 95 К.

На рис. 4.1 прослеживается зависимость ширины линии ЭПР от уровня легирования для всех типов примеси. С ростом концентрации легирующей примеси увеличивается ширина линии за счёт увеличения спин-орбитального взаимодействия при рассеянии на примеси. На рис. 4.4 представлена

зависимость ширины линии ЭПР электронов проводимости от концентрации примеси на примере образцов кремния легированного фосфором.

В ряду доноров Li-Sb, литий и азот должны вносить наименьший спинорбитальный вклад в спиновую релаксацию электрона проводимости. Однако, линия ЭПР электронов проводимости в образце кремния, легированноно азотом, наблюдалась только в случае большой дозы облучения (~ $5x10^{17}$ см⁻²). При такой дозе облучения создаётся большое количество дефектов решётки кремния, возможно образование кластеров Si₃N₄. Это усложняет исследование процессов релаксации электронов проводимости. При облучения кремния азотом с меньшей дозой спектр не наблюдался.



Рис. 4.5. Спектр электронного спинового резонанса кремния, с природной композицией изотопов, легированного азотом имплантацией ионов. Измерения проведены при 95К и мощности СВЧ 2мВт.

4.1.1. Ососбенности спектров ЭПР электронов проводимости в кремнии легированном литием

В кремнии с содержанием лития на ~10¹⁶ см⁻³ линия ЭПР электронов проводимости не обнаружилась. При увеличении концентрации лития до ~10¹⁸ см⁻³ линия ЭПР электронов проводимости наблюдалась. Однако, её

щирина составляла ~0.25 мТл поэтому на фоне механизмов, приводящих к уширению линии становится незаметным вклад сверхтонких взаимодействий.

При исследовании образца природного кремния легированного литием, оказалось, что зависимость ширины линии ЭПР электронов проводимости от температуры имеет ряд особенностей.



Рис.4.6. Зависимость ширины линии ЭПР электронов проводимости от температуры в образце кремния легированного Li ($N_{Li} = 3,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

В интервале температур (3.5÷20К) на зависимости $\Delta H(T)$ (рис. 4.6) наблюдается рост, что соответствует уширению линии ЭПР (рис. 4.7) в результате механизмов спин-решеточной релаксации для электронов, локализованных на доноре. В этом интервале существенны механизмы Орбаха. В интервале от (20÷40К) наблюдается резкий спад зависимости, когда в результате термической активации прыжков электронов между донорами происходит сужение линии за счет движения электронов по механизму Андерсона. Ширина линии достигает минимума при T = 40K, а затем снова возрастает из-за процессов спин-решёточной релаксации.

Рассматривая резкий переход при *T*=70*K* на рис. 4.6, видно, что линия поглощения спектра ЭПР на рис. 4.7, является совокупностью двух

перекрывающихся линий. Одна из них отвечает электронам, участвующим в прыжковой проводимости, а другая электронам проводимости в с-зоне. Используя полученный результат, можно говорить о том, что электроны различаются по степени их локализации в различных областях. Так, до температуры $T \approx 70 K$ электроны локализованы на примеси, либо в примесной зоне, а при T = 70 K в основном переходят в зону проводимости.



Рис.4.7. Первая производная линии поглощения ЭПР образца кремния легированного литием.

Такое поведение подтверждается исследованиями спектров, представленных на рис. 4.8 в зависимости от температуры в интервале 9-

100К для образца кремния, обогащенного изотопом ²⁹Si, легированного литием.



Рис. 4.8. Спектры образца кремния-29 легированного литием с концентрицией ~10¹⁸ см⁻³. Диапазон температур 9-100К.

Из рисунка видно изменение ширины, формы и положения линии при повышении температуры, что связано с изменением вклада сверхтонкого взаимодействия с изотопом ²⁹Si вследствие изменения (уменьшения) степени локализации донорного электрона на атоме лития. При 9К электрон ещё сильно локализован на доноре, при 100К наблюдается линия формы Дайсона, характерная для электронов проводимости в С-зоне.

На рис. 4.9 представлена зависимость обратной интенсивности сигнала от температуры, для образца кремния-29 легированного литием. Из рисунка видно, что при температурах от 9К до 20К зависимость хорошо описывается законом Кюри, типичного для локализованных состояний, от 20К до 70К наблюдается переходная область характеризующая переход от сильно локализованного состояния к делокализованному. При температурах выше

70К, обратная интенсивность сигнала не зависит от температуры, что характерно для вырожденного электронного газа в кремнии легированном литием.



Рис. 4.9. Зависимость обратной интенсивности сигнала от температуры, для образца кремния-29 легированного литием концентрацией ~10¹⁸ см⁻³.

Кроме того были проведены исследования на образце природного кремния выращенного методом бестигельной зонной плавки и легированного висмутом в процессе роста ($N_{Bi}=2.5\cdot10^{14}$ см⁻³). Спектры ЭПР измеренные в интервале температур от 7К до 90К представлены на рис. 4.10. На представленных спектрах наблюдается только линия ЭПР от электронов, локализованных на примеси лития. С ростом температуры интенсивность линии уменьшается, а линия ЭПР электронов проводимости не наблюдается. Предположительно линия ЭПР электронов проводимости уширена быстрой спиновой релаксацией в результате спин-орбитального взаимодействия при рассеянии электронов на примеси висмута. Это соответствует результатам, представленным на рис. 4.1, 4.2, показывающем, что чем у примеси больше

константа спин-орбитального взаимодействия, тем большее влияние примесь оказывает на поведение электронов проводимости.



Рис. 4.10. Спектры ЭПР природного кремния легированного висмутом с концентрацией $N_{Bi}=2.5\cdot10^{14}$ см⁻³, а затем литием с концентрацией $N_{Li} \sim 10^{18}$ см⁻³.

4.1.3. Ососбенности спектров ЭПР электронов проводимости в кремнии легированном фосфором

Были измерены спектры спинового резонанса в монокристаллах кремния, обогащенного изотопом ²⁹Si до 99.92% и легированного фосфором [72-74] (Рис. 4.11). При таких условиях эксперимента в моноизотопном кремнии-28 наблюдались линии сверхтонкой структуры электрона локализованного на примеси фосфора. В моноизотопном кренмии-29 (рис. 4.11) они не наблюдаются из-за уширения сверхтонким взаимодействием с ядрами ²⁹Si. При низких концентрациях доноров (фосфора) $N=10^{13} - 10^{14}$ см⁻³ и низких температурах T<70K спектр не регистрировался. При более высоких

температурах 70-90К наблюдалась очень узкая линия от электронов проводимости в с-зоне.



Рис. 4.11. Спектр электронного спинового резонанса кремния, обогащенного изотопом ²⁹Si, легированного фосфором имплантацией ионов дозой 3·10¹³ см⁻². Измерения проведены при 10К и мощности 200мВт.

При концентрациях фосфора ~ 10^{18} см⁻³ наблюдалась (рис.4.11) только центральная линия спектра, и ее поведение не отличалось от образцов с природной композицией изотопов. Уменьшение дозы облучения фосфором и, соответственно, концентрации фосфора более чем на порядок привело лишь к небольшому увеличению ширины линии ЭПР до 0.2-0.25 мТл при T=4K (рис. 4.12, 4.13). Из поведения ширины линии на рис. 4.12 видно, что электрон сильно локализован на доноре только при низких температурах до 5-10К, а при повышении температуры в интервале до 20К хорошо видно уменьшение вклада СТВ за счет движения электрона. Т. е. наблюдается уменьшение вклада сверхтонкого взаимодействия по мере уменьшения локализации электрона на доноре (Рис. 4.12). Однако, это происходит при низких концентрациях донора. При N_d>n_c, т.е. когда электронный газ обладает металлической проводимостью, как видно из рисунка 4.2 вклад

сверхтонкого взаимодействия становится существенно меньше вклада от примесного спин-орбитального взаимодействия.



Рис. 4.12. Зависимость ширины линии ЭПР электронов проводимости от от температуры для образцов кремния обогащенного изотопом ²⁹Si, легированного фосфором имплантацией ионов дозой $6x10^{12}$ см⁻² (d=1mkm, Nd= $6x10^{16}$ cm⁻³) дозой $3x10^{13}$ см⁻² (d=1mkm, Nd= $3x10^{17}$ cm⁻³)



Рис. 4.13. Зависимость ширины линии спинового резонанса электронов проводимости от уровня микроволновой мощности для образцов кремния обогащенного изотопом Si-29, легированного фосфором имплантацией ионов дозой 3х10¹³ см⁻²

Таким образом, из приведенного выше анализа экспериментальных и теоретических результатов следует, что процессы релаксации, обусловленные сверхтонким взаимодействием, могут наблюдаться для электронов проводимости при низких концентрациях примеси и высоких концентрациях ядерных спинов изотопа ²⁹Si и в интервале температур, ограниченном снизу областью локализации электронов на доноре, а сверху – рассеянием электрона на фононах и примеси. Как будет показано ниже, в интервале температур 80-90К, когда основная доля электронов уже находится в зоне проводимости, нам удалось исследовать сверхтонкие взаимодействия электронов проводимости с ядрами ²⁹Si.

4.2. Исследование зависимостей g-фактора электронов проводимости кремнии от температуры и мощности микроволнового поля

4.2.1. Температурная зависимость g-фактора электронов проводимости

Электронный g-фактор также является важным параметром, от которого зависит скорость спиновой релаксации [41], содержащим информацию о спин-орбитальном взаимодействии. По отклонению g-фактора от g-фактора свободного электрона можно оценить вклад спин-орбитального взаимодействия. Были исследованы зависимости g-фактора от температуры, концентрации и химической природы примеси (рис. 4.14).

Отклонение g-фактора от значения для g=2.0023 для свободного электрона увеличивается по модулю с ростом температуры для всех образцов. На данный момент в литературе отсутствует объяснение зависимости g-фактора от температуры.



Рис. 4.14. Зависимость g-фактора электронов проводимости от температуры в образцах кремния с различной концентрацией: фосфора; лития; азота; мышьяка.

Поведение g-фактора электрона проводимости в полупроводнике (без учета примеси) должно следовать известному из kp-представления [75,76] поведению:

$$g = 2 \left(1 - \frac{\varepsilon_p \Delta}{3\varepsilon_g (\varepsilon_g + \Delta)} \right), \tag{4.2}$$

 ε_p – матричный элемент импульса между состояниями зоны проводимости Δ_1 и валентной зоной Δ_5 , ε_g – расстояние между зоной проводимости и валентной зоной, Δ – спин-орбитальное расщепление зоны Δ_5 . Как видно из представленных на рис. З зависимостей, g-фактор ведет себя более сложным образом. В (4.2) единственными параметрами, зависящими от температуры, являются ε_g и Δ . Как показали расчеты, изменение ε_g с температурой описывается выражением:

$$\varepsilon_g(T) = 1.17 - \frac{4.73 \times 10^{-4} T^2}{T + 636}$$
(4.3)

не может обеспечить необходимое изменение g-фактора.

85

Возможное изменение решеточного спин-орбитального вклада с температурой происходит за счет модуляции спин-орбитального взаимодействия фононами. Как известно, гамильтониан спин-орбитального взаимодействия определяется как:

$$\hat{H} = \xi(r) \cdot l \cdot \vec{s} \tag{4.4}$$

где $\xi(r)$ – постоянная спин-орбитальной связи $\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$.

Разложим решеточный потенциал V(r) в ряд по степеням деформаций, индуцированных фононами:

$$V(r) = V + \frac{dV}{dr}\varepsilon + \frac{d^2V}{dr^2}\varepsilon^2 + \dots$$
(4.5)

Тогда:

$$\xi(r) = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \left(\frac{dV}{dr} + \frac{d^2V}{dr^2}\varepsilon + \dots \right)$$
(4.6)

где *є* может быть выражено через число фононов и их спектральную плотность:

$$\varepsilon^{2} = \left(\frac{\omega}{v}\right)^{2} \frac{\hbar}{2\rho\omega} \overline{p}\Sigma = \left(\frac{\omega}{v}\right)^{2} \frac{3\omega^{2}}{2\pi^{2}v^{3}} \frac{\hbar}{2\rho\omega} \left(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1\right)^{-1} d\omega$$
(4.7)

Если в выражении (4.2) для g-фактора электронов в зоне проводимости положить, что $\Delta \sim \xi(r)$, то с учетом разложения (4.6) $\Delta = \Delta^{(0)} + \Delta^{(1)}$, где

$$\Delta^{(1)} \propto \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d^2 V}{dr^2} \varepsilon.$$
(4.8)

Тогда

$$\Delta = \Delta^{(0)} + \alpha \varepsilon = \Delta^{(0)} + \alpha T^2 \left(\int_{0}^{x_m} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \right)^{1/2}$$
(4.9)

где $x = \hbar \omega / kT$, α - варьируемый коэффициент.

Была рассчитана зависимость g(T) с учетом изменения параметров Δ с температурой. Варьировались параметры $\Delta^{(0)}$ и коэффициент пропорциональности α в (4.9). Наилучшее согласие с экспериментальными

зависимостями для g было получено при значении $\Delta^{(0)}$ равном 1/6 от Δ =0.044 эВ для кремния, что согласуется со значением, представленным в работе [75]. При этом, коэффициент α в (4.9) оказался равным 5·10⁻⁸. К сожалению, нет возможности оценить значение этого коэффициента теоретически, поскольку нет точных данных о поведении кристаллического потенциала V в (4.7). Однако характер поведения g(T) при учете изменения с температурой параметра спин-орбитального взаимодействия удается описать достаточно точно (рис. 4.15).



Рис. 4.15. Зависимость g-фактора от температуры в кремнии рассчитанная с учетом изменения параметра спин-орбитального расщепления от температуры.

образцов фосфором, Для кремния, легированных увеличение концентрации доноров приводит к увеличению отклонения g от g-фактора свободного Также g-фактор электрона. смещается при изменении химической природы примеси в ряду Li-As. Изменение g-фактора с концентрацией примеси, а также в зависимости от химической природы донора должно быть связано с рассеянием на примеси и может быть описано примесным спин-орбитальным вкладом. Ранее, в работе Зарифиса [40]

рассматривалось изменение g-фактора, обнаруженное в работе [77] для кремния легированного фосфором с $N_d>10^{19}$ см⁻³, когда полупроводник

Таблица 4.1. Значения параметров, характеризующих состояния донора и их спин-орбитальное расщепление.

Donor	$(g_D - g_{CE})^a \times 10^4$	$\frac{\tau_c \times 10^{14}}{(\text{sec})}$	$\Delta_{s.o.}^{b}$ (meV)	$\frac{\Delta E_{A_1 - T_2}^{b}}{(\text{meV})}$	$\Delta H_{p,p,ex}(n=2n_c)$ (Oe)
Р	-2.5	2.5	0.022	11.6	2.6
As	-3.8	1.6	0.13	21.1	45
Sb	-1.7	2.9	0.30	9.55	640



Рисунок 4.16. Экспериментальные значения g-факторов [77] как функция концентрации доноров ND при T=1.1К (кружки), 4.2К (треугольники), 77К (квадраты).

обладает металлической проводимостью. Такое поведение g-фактора показано на рис. 4.16. В работе [40] было предложено простое объяснение такого поведения g-фактора, основывающееся на том, что с ростом концентрации доноров электрон взаимодействует все с большим количеством доноров, каждый из которых дает отрицательный сдвиг g-фактора, пропорциональный $g_{CE}(\Delta_{s.o.}/\Delta E)$. Это приводит к следующему результату:

$$g(n) = g_{CE}(1 - nV_0 \mid \Delta_{s.o.} / \Delta E \mid)$$
(4.10)

где *n*- концентрация электронов, V_0 -объем, приходящийся на один донор, Δ_{so} -спин-орбитальное расщепление триплетного состояния донора, ΔE - расстояние между синглетным и триплетным уровнями донора. Значения этих параметров, полученных в работе [40] представлены в таблице 4.1.

Для объяснения изменение g-фактора с концентрацией доноров на основе работы [40] мы рассмотрели следующую модель. Электрон на длине спиновой диффузии L_{SD} рассеивается на N_{d1} атомах донора, каждый раз приобретая сдвиг g-фактора δg , такой, что $(\Delta g)^2 = n(\delta g)^2$. Тогда:

$$n = L_{sd} \cdot N_{d1} = L_{sd} \cdot N_d^{1/3} = D^{1/2} T_s^{1/2} N_d^{1/3}$$
(4.11)

где

$$L_{sd} = D^{1/2} T_s^{1/2} \tag{4.12}$$

И

$$(\Delta g)^{2} = \left\{ \delta(\frac{\Delta_{so}}{\Delta E_{A-T_{2}}}) \right\}^{2} D^{1/2} T_{s}^{1/2} N_{d}^{1/3}$$
(4.13)

$$\Delta g = \delta(\frac{\Delta_{so}}{\Delta E_{A-T_2}}) L_{sd}^{1/2} N_d^{1/6}$$
(4.14)



Рисунок 4.17. Экспериментальные значения g-факторов электронов проводимости в кремнии, легированном примесными атомами фосфора с различными концентрациями, а также рассчитанные по формуле (4.14). Экспериментальные значения g измерены при температуре 90К.

На рис. 4.17 представлены экспериментальные значения g-факторов электронов проводимости в кремнии, легированном примесными атомами фосфора с различными концентрациями, а также рассчитанные по формуле (4.14). Как видно наблюдается хорошее согласие с экспериментом в пределах небольшой (±0.0002) погрешности.



Рисунок 4.18. Зависимость g-фактора от номера химического элемента донора в ряду: Li, N, .P, As, Sb.

Примесный характер отклонения g-фактора можно видеть и по его зависимости от номера химического элемента донора, рисунок 4.18. На рис. 4.18 значение g-фактора, измеренное для примеси мышьяка в объемном образце кремния (по линии, искажённой эффектом Дайсона), лучше согласуется с общим характером зависимости, чем значение g-фактора измеренное в порошке кремния легированного мышьяком. Вероятно в порошке под влиянием сильных механических напряжений, возникающих в процессе измельчения кристалла и возникновения большого числа дефектов структуры, линия ЭПР электронов проводимости смещается.

На зависимости g-фактора от температуры (рис. 4.14) поведение g фактора существенно различается в двух областях температур: 3.8К – 80К и 80 – 300К. В низкотемпературной области g-фактор для большинства образцов увеличивается с температурой, что, по-видимому, связано с тем, что электрон большее время проводит на примеси, т.е. находится в

локализованном состоянии, но при этом может производить прыжки с донора на донор. В другой области (T=80 – 300K) электрон, с большей вероятностью возбужден в с-зону. На рис. 4.19 представлена зависимость g-фактора электронов проводимости от температуры в образцах природного кремния с различной концентрацией примеси фосфора: ниже и выше n_c – перехода в металлическое состояние. Для образца кремния с концентрацией фосфора n>n_c наблюдается монотонное уменьшение g-фактора с температурой, так как при такой концентрации электроны возбуждены в с-зону во всём интервале температур. Таким образом, температурная зависимость g-фактора отражает степень зарядовой делокализации электрона, в отличие от спиновой делокализации, происходящей раньше зарядовой [78] и характеризующейся шириной линии ЭПР.



Рис. 4.19. Зависимость g-фактора электронов проводимости от температуры в образцах природного кремния с различной концентрацией примеси фосфора: ниже (■) и выше (○) перехода в металлическое состояние.

Плотность электронов в зоне проводимости можно определить измерением проводимости и эффекта Холла. В отличие от проводимости и

эффекта Холла температурная зависимость g-фактора более точно описывает степень зарядовой делокализации электрона.



Рис. 4.20. Плотность свободных электронов, измеренная эффектом Холла в сравнении с моделью из работы [79].

В работах [35,79] приводятся данные по исследованию эффектом Холла плотности электронов в зоне проводимости от температуры для кремния легированного фосфором с различной концентрацией (рис. 4.20). Плавный характер зависимости на рис. 4.20 менее точно по сравнению с зависимостью g-фактора от температуры (рис. 4.14, 4.19) показывает интервал температур, в котором большая часть электронов находится в зоне проводимости.

4.2.2. Изменение электронного g-фактора под действием микроволнового поля

Важной задачей спинтроники является управление степенью свободы спина электрона в твёрдом теле. Для этого нужно понять механизмы взаимодействия между спинами частиц и их твердотельным окружением и найти такие характеристики спинов, которыми можно управлять. Одной из таких характеристик для электронов проводимости в кремнии может быть gфактор. При исследовании параметров спектров ЭПР электронов проводимости было обнаружено (рис. 4.21), что для электронов в зоне проводимости наблюдается смещение линии электронов при изменении микроволновой мощности. Для сильно локализованных спинов (электрон, локализованный на глубоком центре) такой эффект не наблюдался.



Рис. 4.21. Зависимости смещения линий спинового резонанса электронов проводимости от микроволновой мощности. Температура измерений 95К. Si:N – образец, легирован азотом ионной имплантацией, Si:P – объемно легирован фосфором N_d=6·10¹⁵ см⁻³.

Было исследовано поведение спинов в зависимости от уровня микроволновой мощности в интервале температур 3.8 – 100К для образцов кремния, различающихся уровнями легирования литием и фосфором, а также изотопным составом. Результаты исследований приведены на рисунках 4.22–4.33.

Измерения при температуре 95К показали, что для всех измеренных образцов g-фактор уменьшается в диапазоне мощностей 0 – 10 dB, что согласуется с ранее проведенными измерениями для случая, когда электроны возбуждаются в зону проводимости.



Рисунок 4.22. Зависимость g-фактора электронов проводимости от уровня микроволновой мощности для образцов, легированных фосфором: 1- ρ =0.116ом·см, N_d=8.0·10¹⁶ см⁻³, 2- ρ =0.026ом·см, N_d=9,0·10¹⁷ см⁻³, 3- Si-28, N_d=1,5·10¹⁸ см⁻³, 4- 3,3·10¹⁸ см⁻³, 6- N_d=9.1·10¹⁸ см⁻³, 7- Si-28 N_d=1.1·10¹⁹ см⁻³, и литием: 8- N_d=2·10¹⁸ см⁻³. Температура измерений 95К.



Рис. 4.23. Зависимость g-фактора электронов проводимости от уровня микроволновой мощности, для образцов кремния, обогащенного изотопом Si-28, Si-29 и природного БКФ-150, имеющих остаточную примесь фосфора N_d~10¹³ см⁻³. Температура измерений 70К.



Рисунок 4.24. Зависимость g-фактора электронов проводимости от уровня микроволновой мощности для образцов кремния обогащенного изотопом ²⁹Si, легированного фосфором имплантацией ионов дозой $6\cdot 10^{12}$ см⁻² (N_d= $3\cdot 10^{16}$ см⁻³)



Рисунок 4.25. Зависимость g-фактора электронов проводимости от уровня микроволновой мощности для образцов кремния, обогащенного изотопом ²⁹Si, легированного фосфором имплантацией ионов дозой 3.10¹³ см⁻²

Для образцов кремния, обогащенного изотопом ²⁹Si g-фактор при низких температурах уменьшается с ростом мощности, а при температурах 80-90К его изменение с возрастанием мощности незначительно, как видно из сравнения рис 4.23, 4.25. Такое поведение свидетельствует, по-видимому, о том, что фосфор при концентрациях $N_d \sim 10^{16} - 10^{17}$ см⁻³ распределяется неоднородно, образуя примесные кластеры, и электрон при низких

температурах связан с примесным кластером, а не с изолированным донором. Таким образом, из приведенных результатов видно, что изменение степени локализации электрона с изменением концентрации доноров и температуры существенным образом сказывается на поведении g-фактора и ширины линии ЭПР в зависимости от уровня микроволнового поля и температуры.

В металлическом состоянии, когда электронный газ вырожден, g-фактор монотонно уменьшается с температурой и мощностью, уже начиная с низких температур (рис. 4.26–4.28). Монотонность нарушается только при максимальной мощности. Как видно из рисунка при 80К линия при ослаблении мощности 0dB резко насыщается и также скачком меняется ее g-фактор.



Рис. 4.26. Зависимость g-фактора электронов проводимости от уровня микроволновой мощности для образца кремния, обогащенного изотопом ²⁸Si, легированного фосфором имплантацией ионов дозой $2 \cdot 10^{15}$ см⁻² N_d= $1.1 \cdot 10^{19}$ см⁻³.



Рис. 4.27. Зависимость g-фактора электронов проводимости от уровня микроволновой мощности при разных температурах для образца кремния, обогащенного изотопом ²⁸Si, легированного фосфором имплантацией ионов дозой 6·10¹⁵ см⁻² N_P=3.3·10¹⁹ см⁻³.



Рис. 4.28. Зависимость g-фактора электронов проводимости от температуры при разных уровнях микроволновой мощности для образца кремния, обогащенного изотопом ²⁸Si, легированного фосфором имплантацией ионов дозой 6·10¹⁵ см⁻² N_P=3.3·10¹⁹ см⁻³.

В случае, когда концентрация фосфора N_d =(1.5-3)·10¹⁸см⁻³, зависимости g-фактора от микроволновой мощности существенно отличаются от аналогичных зависимостей для меньших и больших концентраций доноров (фосфора) (рисунки 4.27, 4.28). Эти концентрации близки к критической концентрации фосфора, при которой образуется донорная примесная зона. При этих концентрациях появляются анизотропные составляющие спектра. Более подробно этот случай рассмотрен нами в работе [80] и главе 3 настоящей работы.



Рис. 4.29. Зависимость g-фактора электронов от уровня микроволновой мощности, для образца ²⁸Si, легированного имплантацией фосфора дозой $2 \cdot 10^{14}$ см⁻² (N_P~1.5 $\cdot 10^{18}$ см⁻³).



Рис. 4.30. Зависимость g-фактора электронов от уровня микроволновой мощности, для образца природного кремния, легированного имплантацией фосфора дозой 2.10¹⁴ см⁻² (N_P~3.10¹⁸ см⁻³).

Следует рассмотреть возможные механизмы, ответственные за сдвиги gфакторов в зависимости от микроволновой мощности. Поскольку g-факторы электронов проводимости зависят от температуры, то возможно смещение g под действием мощности СВЧ из-за разогрева носителей в поле волны. Можно оценить изменение температуры спиновой системы за счет поглощения электронами энергии СВЧ поля, воспользовавшись очевидным выражением [80]:

$$\frac{3}{2}nk_B(T_e - T_0) = P \cdot \tau \,. \tag{4.14}$$

Здесь $T_{\rm e}$ – локальная температура электрона, T_0 – температура решетки, *P* – мощность микроволнового поля, τ - время релаксации энергии электрона. Таким образом, влияние электромагнитного микроволнового поля может быть сведено к изменению температуры. Можно оценить локальную температуру электрона.

Для n=1·10¹⁷см⁻³, P=100мВт, τ=1·10⁻⁸с T_n-T₀=5·10⁻⁴К. При таком изменении температуры, разогревом носителей можно пренебречь, и, следовательно, этот механизм является несущественным для электронов

проводимости и электронов, локализованных на доноре, когда смещение gфактора не связано с анизотропией.

Другое объяснение смещения g-фактора можно сделать на основе модели из работы [81], основанной на предположении кластерного распределения доноров и слабого обменного взаимодействия ферромагнитного типа между кластерами и антиферромагнитного внутри примесных кластеров. В этом случае:

$$\Delta g = -fJ/kT \tag{4.15}$$

где f – число спинов в кластере, J – обменная энергия взаимодействия между электронами. (J=1·10⁻⁶ эВ). Тогда смещение линий в область больших полей будет соответствовать антиферромагнитному типу упорядочения спинов. В этой модели много противоречий, которые отмечались во многих последующих работах, например, в работе [82]. Представленные ранее экспериментальные температурные зависимости g-факторов донорных электронов в широком интервале температур 3.5-300К для различающихся по химической природе доноров и различных концентраций, также не согласуются с данной моделью.

Возможным основным типом взаимодействия, ответственным за смещение g-фактора являются спин-орбитальные взаимодействия, вносимые примесью и решеткой. Оба эти взаимодействия доминируют по сравнению с обменной энергией. В этом случае сдвиг g-фактора за счет параметра обменного взаимодействия можно рассматривать как пренебрежимо малую поправку.

4.3 Выводы к главе 4

1. Процессы спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии обусловлены сильными механизмами Эллиотта-Яфета во всём исследованном интервале температур: от температуры жидкого гелия до комнатной. При низких температурах (4.3<T<90) согласно механизмам

Эллиотта-Яфета спиновая релаксация обусловлена рассеянием электронов на примеси. При температурах Т≥90К кроме механизма рассеяния на примеси в процессы спиновой релаксации существенный вклад вносит электрон-фононное взаимодействие, а при высоких концентрациях донора и электронов в зоне проводимости электрон-электронное взаимодействие. В интервале температур T>240К становится заметным междолинное электрон-фононное взаимодействие.

2. Сильное влияние на поведение электронов проводимости и, соответсвеенно, процессы спиновой релаксации оказывает спин-орбитальное взаимодействие при рассеянии электронов на примеси. Об этом говорит зависимость ширины и g-фактора линии ЭПР электронов проводимости от концентрации и атомного номера примеси. Чем больше у примеси константа спин-орбитального взаимодействия, тем больший вклад в ширину линии ЭПР электронов проводимости вносит спин-орбитальное взаимодействие при рассеянии вносит спин-орбитальное взаимодействие при рассеянии на примеси.

3. В исследованном диапазоне температур и концентраций примеси процессы релаксации, обусловленные сверхтонким взаимодействием, могут наблюдаться при низких температурах T<80K. Однако в таком интревале температур происходит локализация электронов на примеси, либо при больших уровнях легирования электроны участвуют в прыжковой проводимости.

4. Для исследования процессов релаксации, обусловленных сверхтонким взаимодействием, электронов, находящихся зоне проводимости, В необходимы образцы кремния с низкими концентрацими примеси и высоким 29 Si. содержанием ядерных спинов изотопа интервал температур, ограниченный снизу областью локализации электронов на доноре, а сверху – рассеянием электронов на фононах и примеси.

5. Температурная зависимость g-фактора в кремнии n-типа отражает степень зарядовой делокализации электрона, в отличии от спиновой делокализации, наступающей при более низких температурах и

характеризующейся шириной линии ЭПР. По сравнению с данными проводимости и эффекта Холла g-фактор более точно отражает степень делокализации электрона.

6. При температурах 80-90К, когда основная доля электронов находится в зоне проводимости, исследовались сверхтонкие взаимодействия электронов проводимости с ядрами ²⁹Si. Описанию этих исследований посвящена следующая глава.

5. Определение вклада сверхтонкого взаимодействия в скорость спиновой релаксации электронов проводимости

Как видно из предыдущей главы уширение линии ЭПР электронов проводимости в кремнии в основном определяется механизмами Эллиотта-Яфета. В ряде случаев вклад этих механизмов удалось уменьшить благодаря применению образцов кремния слабо легированных примесью с малой константой спин-орбитальной связи. Поэтому важно было найти такие условия эксперимента, при которых вклад СТВ в ширину линии ЭПР электронов проводимости можно измерить с максимальной точностью. Задача этой главы определить вклад СТВ в скорость спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии.

5.1. Выбор оптимальных условий эксперимента для определения вклада СТВ в скорость спиновой релаксации электронов проводимости.

В кремнии вклад СТВ в ширину линии ЭПР электронов проводимости трудно наблюдать при высоких температурах и высоких концентрациях доноров. Наилучшими образцами для определения вклада СТВ в скорость релаксации электронов проводимости являются образцы кремния с низким уровнем легирования примесью, обладающей малой константой спинвзаимодействия. Поэтому орбитального ДЛЯ определения вклада сверхтонкого взаимодействия (CTB) исследовались [83] образцы монокристаллического кремния, которые содержали различные концентрации магнитных ядер изотопа ²⁹Si и имели остаточную примесь фосфора на уровне 4–6·10¹³ см⁻³. Для этой цели методом зонной плавки были выращены два моноизотопных образца кремний-28 и кремний-29, а также использовался для измерений спектров ЭПР промышленный образец кремния природного изотопного состава, выращенный методом бестигельной зонной плавки.

Для определения величины СТВ с максимальной точностью спектры ЭПР измерялись при температуре 90 К, при малой мощности СВЧ поля (20dB) и малой амплитуде модулирующего ВЧ поля 0.002 мТл. При таком содержании примеси и температуре вклад примесного спин-орбитального взаимодействия минимален, при этом большая часть электронов находится в зоне проводимости. В [42,84] утверждается, что основная доля электронов возбуждена в зону проводимости только при T > 150 K, а при более низких температурах в спектры ЭПР вносят вклад локализованные на донорах электроны. Однако как показали исследования, проведённые в предыдущей главе, изменение степени локализации можно проследить по температурной зависимости g-фактора электронов проводимости [85]. В [85] было показано, что уменьшение g-фактора с ростом температуры при T>80K обусловлено электронами, возбужденными в зону проводимости, а в интервале температур 4–80 К рост g-фактора обусловлен вкладом локализованных состояний электронов на донорах для кремния с концентрацией доноров ниже перехода металл-изолятор.

5.2. Расчет вклада СТВ по модели Першина-Привмана.

На рис. 5.2 представлены экспериментальные линии ЭПР электронов проводимости для образцов кремния-28 и кремния-29.



Рис.5.2. Спектры ЭПР электронов проводимости в кремнии с различным содержанием изотопов: а – моноизотопный кремний-28, б – моноизотопный кремний -29. Температура измерений 90 К, мощность СВЧ 2 мВт, амплитуда ВЧ поля 0,003 мТл.

Ширина линии ЭПР электронов проводимости составила 0.029 ± 0.001 мТл для образца, обогащенного изотопом ²⁸Si, 0.034 ± 0.001 мТл для природного кремния и 0.037 ± 0.001 мТл для образца, обогащенного изотопом ²⁹Si. Значения ширин линий в зависимости от концентрации магнитных ядер представлены в таблице 5.1.

Образец	Содержание изотопа ²⁹ Si, %	Ширина линии dB _{pp} , Gauss	Вклад CTB, Gauss
Монокрист. ²⁸ Si, n-тип	0,01	0,29	0,01
Монокрист. БКЭФ-150	4,7	0,34	0,07
Монокрист. ²⁹ Si, n-тип	100	0,37	0,18

Таблица 5.1

В таблице 5.1 разница в ширине линии ЭПР электронов проводимости в образцах кремния с различным изотопным составом обусловлена вкладом сверхтонкого взаимодействия с ядрами кремния ²⁹Si. Несмотря на то, что измерения проводились при минимальной температуре, в измеренной ширине линии имеются вклады от механизмов не связанных с вкладом от сверхтонкого взаимодействия. Можно оценить уширение спектральных линий, обусловленное вкладом спин-решеточной релаксации И остаточными дефектами и скорректировать величину вклада СТВ.

В [86] для близких по параметрам образцов время спиновой релаксации, обусловленное фононными процессами, составило 200 нс, что соответствует уширению линии, равному 0.028 мТл. При сравнении серии исследованных образцов по величине ширины линии величина вклада остаточных дефектов составила 0.025 мТл. Тогда с учётом коррекции, вклад сверхтонкого взаимодействия в скорость спиновой релаксации электронов проводимости составил 0.007±0.001 мТл, для природного образца кремния и 0.018±0.001 мТл, для кремния, обогащенного изотопом ²⁹Si.

Сделаем оценки параметров теории, рассматривая выражение для времени спиновой релаксации при взаимодействии электронов проводимости с ядрами по модели Першина-Привмана (1.65) для случая, когда *a*<<1:

$$\tau_s = -\frac{\Delta t}{2\ln\cos 2a} \approx \frac{\Delta t}{4a^2} \tag{5.1}$$

где Δt - время между актами взаимодействия электрона с одним ядром, а параметр взаимодействия:

$$a = \frac{1}{\hbar} \frac{8\pi}{3} g_0 \mu_B \mu_N |\psi|^2 \delta t$$
(5.2)

зависит как от значения электронной плотности на ядре $|\psi|^2$, так и от времени электронно-ядерного взаимодействия δt . В приближении модели [12] электрон описывается волновым пакетом с поперечными и продольными размерами (b, b, λ) , поэтому для электронной плотности принимается значение

$$|\Psi|^{2} = |u_{0}|^{2} \Omega_{0} / b^{2} \lambda, \qquad (5.3)$$

где Ω_0 есть объем элементарной ячейки, а $|u_0|^2$ - квадрат модуля блоховской волновой функции, причем известно, что для GaAs $|u_0|^2 = 5 \ 10^{25}$ см⁻³, а для кремния $|u_0|^2 \Omega_0 = (186 \pm 12) \ (|u_0|^2 = 7 \ 10^{24} \text{ см}^{-3})$ [87].

Для времени электронно-ядерного взаимодействия используется приближение

$$\delta t = \frac{\lambda}{\nu},\tag{5.4}$$

где υ - скорость электрона с энергией kT. По порядку величины $\upsilon \sim 10^7$ см/с. Оцененное в [12] время спиновой релаксации для GaAs, где каждое ядро, с которым взаимодействует электрон, является магнитным, оказалось равным 30 нс.

В кремнии с природной композицией изотопов содержание ядер изотопа ²⁹Si с I=1/2 составляет всего 4.7%, поэтому аналогичные оценки дают значение порядка 2 мкс. Такое значение трудно выделить на фоне механизмов Эллиотта-Яфета. В кремнии, обогащенном изотопом ²⁹Si до концентраций близких к 100%, такой вклад может быть более существенным. Зависимость вклада СТВ от степени обогащения изотопом с ненулевым ядерным спином для механизма Першина-Привмана определяется как $\alpha^{1/3}$ (α -доля ядер со спином I≠0) и возникает из-за зависимости параметра Δt от содержания магнитных ядер:

$$\Delta t = \frac{\alpha^{1/3} N_a}{\nu_F} \tag{5.5}$$

Это справедливо тогда, когда можно считать, что электрон при своем движении взаимодействует каждый раз только с одним магнитным ядром. В этом случае время релаксации оказывается не зависящим от величины волнового пакета:

$$T^{-1} = \frac{4(2\pi)^2 (A\delta t)^2}{\Delta t} = \frac{4(2\pi)^2 A^2 \lambda^2 \alpha^{1/3} N_a^{1/3}}{v}$$
(5.6)

107

где *A* сверхтонкая константа $\left(A = \frac{8\pi}{3}g_0 \cdot \mu_B \cdot \mu |\Psi|^2\right)$, измеренная в МГц. N_a – плотность атомов кремния в кристалле.

Когда концентрация магнитных ядер при обогащении кремния изотопом ²⁹Si становится большой на столько, что в пределах волнового пакета оказывается несколько ядер, то кроме того, что время Δt теряет смысл, поскольку $\Delta t/\partial t \rightarrow 1$, необходимо скорость релаксации умножить на количество ядер, попадающих в пределы волнового пакета, т.е. на $N = \alpha^{1/3} N_a^{1/3} \lambda$. Тогда:

$$T^{-1} = \frac{4(2\pi)^2 A^2 \lambda^3 \alpha^{2/3} N_a^{2/3}}{v}$$
(5.7)

В этом случае, скорость спиновой релаксации становится зависящей от размера волнового пакета (пропорциональна его первой степени) и зависящей от доли магнитных ядер, в степени 2/3. Таким образом, при определенной точности эксперимента оказывается возможным определить справедливость той или иной модели, а также уточнить параметры теории.

На рисунке 5.2 представлена экспериментальная зависимость вклада СТВ в ширину линии электронов проводимости от содержания магнитных ядер ²⁹Si в сравнении с моделью Першина-Привмана.

Модель Першина-Привмана (5.6) хорошо работает в области низких концентраций магнитных ядер ²⁹Si. В этом случае, согласно модели, за время бt электрон взаимодействует только с одним ядром, а скорость релаксации находится из выражения (5.6) и не зависит от размера волнового пакета электрона.

В области больших концентраций ядер ²⁹Si модель Першина-Привмана для кремния существенно расходится с экспериментальными данными. Хорошее согласие с экспериментом на рис. 5.3 наблюдается для модели (5.7), учитывающей зависимость от числа ядер и размер волнового пакета электрона.


Рис. 5.2. Зависимость величины вклада СТВ в ширину линии электронов проводимости от содержания ядер изотопа ²⁹Si, при температуре 90K, ■ – эксперимент, ▲ – модель Першина-Привмана без учёта числа ядер, взаимодействующих с волновым пакетом электрона (5.6), ○ –модель (5.7) с учётом числа взаимодействующих ядер и прараметром λ ≈ 9.2×10⁻⁸ см.

Длина волнового пакета электрона λ является единственным изменяемым параметром модели (5.7). Таким образом при совпадении расчёта по формуле (5.7) с экспериментльными данными можно определить размер волнового пакета электрона в кремнии. Наилучшее совпадение расчёта с экспериментом происходит при величине $\lambda = 1.7a = 9.2 \times 10^{-8}$ см, где a – параметр решётки кремния, что подтверждает взаимодействие волнового пакета электрона с несколькими ядрами ²⁹Si, так как волновой пакет электрона покрывает больше одной элементарной ячейки кремния.

5.2. Выводы к главе 5

1. При температурах около 90К и при концентрации доноров на уровне $4-6 \cdot 10^{13}$ см⁻³ вклад сверхтонких взаимодействий с ядрами ²⁹Si в спиновую релаксацию электронов, находящихся в зоне проводимости в кремнии оказывается заметным на фоне механизмов связанных с рассеянием электронов на примеси и фононах.

2. Для электронов проводимости в кремнии впервые определен вклад сверхтонкого взаимодействия спина электрона с ядерным спином изотопа. Величина вклада сверхтонкого взаимодействия зависит от концентрации магнитных ядер. Сравнение экспериментальной зависимости величины вклада сверхтонкого взаимодействия от концентрации изотопа ²⁹Si с моделью Першина-Привмана показало хорошее соответствие только для области малых концентраций ядер, когда волновой пакет электрона взаимодействует только с одним магнитым ядром. При увеличении концентрации магнитных ядер необходимо учитывать взаимодействие с несколькими магнитными ядрами ²⁹Si. Такая модель показала хорошее согласие с экспериментом.

3. Вклад сверхтонкого взаимодействия в скорость спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии значительно меньше вклада от механизма Эллиотта-Яфета, определяющийся индуцированным решеткой вкладом спин-орбитального взаимодействия в состояния электронов одновременно с рассеянием электронов на примеси и фононах.

110

Список литературы

- Feher, G. Electron spin resonance experiments on donors in silicon. 1 Electronic structure of donors by ENDOR technique / G. Feher // Phys. Rev. - 1959 - Vol. 114 - P. 1219.
- Cardona, M. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors / M. Cardona, M.L.W. Thewalt // Rev. Mod. Phys. – 2005 – Vol. 77 – P. 1173.
- Steger, M. Shallow impurity absorption spectroscopy in isotopically enriched silicon / M. Steger, A. Yang, D. Karaiskaj, et al., // Phys. Rev. B. – 2009 – Vol.79 – P. 205210.
- Thewalt, M.L.W. Direct observation of the donor nuclear spin in a near-gap bound exciton transition: ³¹P in highly enriched ²⁸Si / M.L.W.Thewalt, A. Yang, M. Steger, et al. // J.Appl.Phys. – 2007 – Vol. 101 – P. 081724.
- Karaiskaj, D. Photoluminescence of Isotopically Purified Silicon: How Sharp are Bound Exciton Transitions? / D. Karaiskaj, M.L.W.Thewalt, T.Ruf, et al. // Phys.Rev.Lett. – 2001 – Vol. 86 – P. 6010-6013.
- Karaiskaj, D. Impurity Absorption Spectroscopy in 28Si: the Importance of Inhomogeneous Isotope Broadening / D. Karaiskaj, J.A.H. Stotz, T. Meyer, et al. // Phys. Rev. Lett. – 2003 – Vol. 90 – P. 186402.
- Гусейнов, Д.В. Спиновая релаксация электронов, локализованных на мелких и глубоких донорных центрах в кремнии, при различном содержании ядер ²⁹Si и изменении изотопического беспорядка / Д.В. Гусейнов, Д.В. Хомицкий, А.А. Ежевский, А.В. Гусев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008 – №1 – С.93-97.
- Ежевский, А.А. Анизотропия донорного состояния электрона на фосфоре в напряженных кластерах в кремнии при низких температурах
 / А.А. Ежевский, А.В. Сухоруков, Д.В. Гусейнов, А.В. Гусев //

Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010 – №.1 – С.1-6.

- Kane, B. E. A silicon based nuclear spin quantum computer / B. E. Kane // Nature (London) – 1998 – Vol. 393 – P. 133–137.
- 10.Zutic, I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Zutic I., J. Fabian,
 S. Das Sarma // Reviews of Modern Physics. Vol. 76 P. 323-386.
- 11.Anderson, P.W. A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion / P.W. Anderson, P.R. Weiss, // J. Phys. Soc. Japan. - 1954 - Vol. 9 - p. 316.
- 12.Pershin, Y.V. Spin relaxation of conduction electrons in semiconductors due to interaction with nuclear spins / Y.V. Pershin, V. Privman // Nano Letters. 2003 Vol. 3 P. 695.
- 13.Feher G. 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 PP 221.
- 14.А. Абрагам, Б. Блини Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 652 (Abragam, A. Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions / A. Abragam, B. Bleaney Clarendon Press, Oxford, 1970. Vol.1. 651 p.).
- 15.Девятых, Г.Г. Электронный парамагнитный резонанс в моноизтопном высокочистом кремнии-28 / Г.Г. Девятых, А. В. Гусев, А. Ф. Хохлов и др. // Доклад АН. – 2001. – Т. 376 – С. 62-65.
- 16.Gisberrgen S. Ligand ENDOR on Substitutional Manganese in GaAs / S. Gisberrgen, A. A. Ezhevsrii, N.T. Son // Phys Rev.B. 1994 Vol. 49 №16 PP. 10999-11004.
- 17.Emtsev V.V. Jr. 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 – PP. 45–49.

- Guseinov, D.V. The contribution of ²⁹Si 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 – PP.164-167.
- 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 – P. 128.
- 20. 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 – P. 144.
- 21.Ludwig, G.W. Spin resonance of transition metals in silicon / G.W. Ludwig,
 H.H. Woodbury // Phys. Rev. 1960. Vol. 117, №1. PP.102-108.
- 22.Van Vleck, J.H. Paramagnetic Relaxation Times for Titanium and Chrome Alum / J.H. Van Vleck // Phys. Rev. 1940. Vol.57. P.426-447.
- 23.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 – PP. 65–68.
- 24.Orbach, R. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts / R. Orbach // Proc.
 Roy. Soc. A 1961. Vol.264. P.458-466.
- 25.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.
- 26.Blume, M. Spin-Lattice Relaxation of S-State Ions: Mn²⁺ in a Cubic Environment / M. Blume, R. Orbach // Phys. Rev. – 1962. – Vol.127. – P.1587-1595.
- 27.Электронный парамагнитный резонанс дефектов и примесей в кремнии с различным изотопным составом Гусейнов Д.В. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Нижний Новгород, 2007

- 28.Elliott R.J., Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors / R.J., Elliott // Phys. Rev. – 1954 – Vol. 96, PP. 266–279.
- 29. Yafet, Y., g-factors and spin·lattice relaxation of conduction electrons
 / Y. Yafet, // Solid State Physics 1963 Vol. 14 P. 2(edited by F. Seitz and D. Turnbull (Academic, New York)).
- 30.D'yakonov, M.I., Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymetric semiconductors / M.I. D'yakonov, V.I. Perel // Fiz. Tverd. Tela – 1971 – Vol. 13, PP. 3581–3585.
- 31.Bir, G. L., Spin relaxation of electrons due to scattering by holes / G. L. Bir,
 A. G. Aronov, G. E. Pikus // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1975 Vol. 69 PP. 1382–1397.
- 32.. Абрагам, А. Ядерный магнетизм М. ИЛ 1963 С. 551.
- 33.Дьяконов, М.И. Оптическая ориентация в системе электронов и ядер решетки в полупроводниках. Теория / М.И. Дьяконов, В.И. Перель // ЖЭТФ. – 1973 – Т. 65. В. 1(7). – С. 362.
- 34.Берковиц, В.Л. Оптическая ориентация в системе электронов и ядер решетки в полупроводниках. Эксперимент. / В.Л. Берковиц, А.И. Екимов, В.И. Сафаров // ЖЭТФ. – 1973. – Т. 65. В. 1(7). – С. 346.
- 35.Lerpine D. J. Spin Resonance of Localized and Delocalized Electrons in Phosphorus-Doped Silicon between 20 and 30 °K / D. J. Lerpine // Phys. Rev. B – 1970 – Vol. 2 – P.2429.
- 36.Appelbaum, I. Electronic measurement and control of spin transport in silicon / I. Appelbaum, B. Huang, D. J. Monsma // Nature (London) – 2007 – Vol. 447 – P. 295.
- 37.Z^{*}uticr, I. Spintronics: Silicon twists / I. Z^{*}uticr, J. Fabian // Nature (London) – 2007 – Vol. 447 – P. 268.
- Huang B. Coherent Spin Transport through a 350 Micron Thick Silicon Wafer / B. Huang, D. J. Monsma, I. Appelbaum // Phys. Rev. Lett. – 2007 – Vol. 99 – P.177209.

- 39.Beuneu, F. The Elliott relation in pure metals / F. Beuneu, P. Monod // Phys. Rev. B – 1978. – Vol. 18 – P. 2422-2425.
- 40.Zarifis V. ESR linewidth behavior for barely metallic n-type silicon / V. Zarifis, T.G. Castner // Phys. Rev. B 1987 36, Vol. 36 P. 6198.
- 41.Lancaster G. Spin-lattice relaxation of conduction electrons in silicon / G. Lancaster, J.A. Van Wyk, E.E. Schneider // Proc. Phys. Soc. 1964 Vol. 84 P.19.
- 42., Cheng, J. L. Theory of the Spin Relaxation of Conduction Electrons in Silicon / J. L. Cheng, M.W. Wu, J. Fabian // Phys. Rev. Lett. 2010 Vol. 104 P. 016601.
- 43. Девятых, Г.Г. Получение высокочистого моноизотопного кремния-28
 Г.Г. Девятых и др. // Доклады РАН. 2001 Т.376. №4. С.492-493.
- 44. Bulanov, A.D. The Highly Isotopic Enriched (99.9%), High-Pure ²⁸Si Single Crystal A.D. Bulanov, et al. // Cryst. Res. Technol. 2000. Vol.35. N.9. P. 1023-1025.
- 45. Watkins, G.D. Electron Paramagnetic Resonance Studies of a System with Orbital Degeneracy: The Lithium Donor in Silicon / G.D. Watkins, F. S. Ham // Phys. Rev. B – 1970 – Vol.1 – P. 4071.
- 46. Andreev, B.A. Study of IR absorption and photoconductivity spectra of thermal double donors in silicon / B.A. Andreev et al. // Physica status solidi. (b) – 2003. – Vol. 235. – P. 79-84.
- 47. Tajima, M. Determination of boron and phosphorus concentration in silicon by photoluminescence analysis / M. Tajima // Appl. Phys. Lett. 1978 Vol. 32 P. 719.
- 48. Broussell, I. Method for shallow impurity characterization in ultrapure silicon using photoluminescence / I. Broussell, J. A. H. Stotz, M. L. W. Thewalt // Journal of Applied Physics – 2002. – Vol. 92(10) – P. 5913.
- 49.Karaiskaj, D. Impurity absorption spectroscopy in Si-28 / D. Karaiskaj et al // Phys. Rev. Lett. 2003 Vol. 90. P.186402.

- 50.Karaiskaj D., Photoluminescence studies of isotopically enriched silicon / D.
 Karaiskaj, M.L.W. Thewalt, T. Ruf, M. Cardona // Phys. Status Solid.(b). –
 2003 Vol. 235(1) P. 63.
- 51.Feher G. Spontaneous Emission of Radiation from an Electron Spin SystemG. Feher, et al. // Phys. Rev. 1958 Vol. 109 P. 221.
- 52.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.
- 53.Fletcher, R. C. Spin Resonance of Donors in Silicon / R. C. Fletcher, et al. // Phys. Rev. – 1954 – Vol. 94. – P. 1392.
- 54.Fletcher, R. C. Hyperfine Splitting in Spin Resonance of Group V Donors in Silicon / R. C. Fletcher, et al. // Phys. Rev. – 1955 – Vol. 95. – P. 844.
- 55. Абрагам, А. Ядерный магнетизм. / М.: Иностр. Лит. // 1963 С. 551.
- 56.Luttinger, J.M. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields / J.M. Luttinger, W. Kohn // Phys. Rev. – 1955 – Vol. 97 – P. 869.
- 57. Wilson, D.K. Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. III. Investigation of Excited States by the Application of Uniaxial Stress and Their Importance in Relaxation Processes / D.K. Wilson, G. Feher // Phys. Rev. – 1961 – Vol.124 – P.1068.
- 58.Aggarwal, R.L. Excitation Spectra of Lithium Donors in Silicon and Germanium / R.L. Aggarwal, P. Fisher, V. Mourzine, A.K. Ramdas // Phys Rev. – 1965 – Vol. 138. P. A882.
- 59.Honig, A. Electron Spin Resonance of an Impurity Level in Silicon / A. Honig, A.F. Kip // Phys. Rev. – 1954– Vol. 95 – P. 1686.
- 60.Ezhevskii, A.A. Electron paramagnetic resonance spectroscopy of lithium donors in monoisotopic silicon / A.A. Ezhevskii, A.V. Gusev, A.V. Soukhorukov, D.V. Guseinov // Physica B. – 2009 – Vol. 404. – PP. 5063-5065.
- 61.Rahman, M.R. Electron paramagnetic resonance and dynamic nuclear polarization of ²⁹Si nuclei in lithium-doped silicon / M.R. Rahman, L.S.

Vlasenko, E.E. Haller, K.M. Itoh // Physica B. – 2009 – Vol. 404. – P. 5060-5062.

- 62. Ежевский, А.А., Магнитный резонанс точечных дефектов и их комплексов в полупроводнеиках, диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук, Н. Новгород 1997.
- 63. Ежевский, А.А. Исследование структуры основного состояния донорного центра лития в кремнии-28 и влияния на нее внутренних деформаций кристаллаи / А.А. Ежевский, и др. // ФТП (Принята к печати).
- 64.Rahmana, M.R. Splitting of electron paramagnetic resonance lines of lithium–oxygen centers in isotopically enriched ²⁸Si single crystals / M.R. Rahman, et al. // Solid State Communications 2010 Vol. 150 PP. 2275-2277.
- 65.Забродский, А.Г., Образование и свойства спинупорядоченных наноструктур вблизи перехода изолятор-металл в легированных немагнитных полупроводниках / А.Г. Забродский, А.И. Вейнгер // XI Международный симпозиум Нанофизика и наноэлектроника 2007. – T.2. – C. 557.
- 66.Morigaki, K. Resistivity Decrease Due to Donor Spin Resonance in n-Type Germanium / K. Morigaki, M. Onda // J. Phys. Soc. Japan. 1972 Vol. 33 №. 4. PP. 1031-1046.
- 67.Ruf, T. Thermal conductivity of isotopically enriched silicon / T. Ruf, et al. // Solid State Commun. 2000 Vol.115. P. 243.
- 68.Жидомиров, Г.М., Лебедев Я.С., Добряков С.Н. и др. Интерпретация сложных спектров ЭПР / М.: Наука. 1975 С. 215.
- 69.Mille, A. Impurity Conduction at Low Concentrations / A. Miller, E. Abrahams // Phys. Rev. 1960 Vol. 120. P. 745.
- 70.Ochiai, Y. ESR in heavily doped n-type silicon near a metal-nonmetal transition / Y. Ochiai, E. Matsuura // Phys. Stat. Sol. (a). 1976 Vol.38 P. 243.

- 71.McGill, T.C. Neutral impurity scattering in semiconductors / T.C. McGill R.
 Baron // Phys. Rev. B. 1975 Vol.11. P. 5208.
- 72.Сухоруков, А.В. Процессы спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии с различным изотопным составом / А.В. Сухоруков, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, А.В. Гусев С. А. Попков // Вестник ННГУ – 2010 – №5 – СС. 335-338.
- 73.Ежевский, А.А. Спиновая диффузия и релаксация электронов проводимости в кремнии / А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, А.В. Сухоруков, С. А. Попков // Вестник ННГУ 2010 – №5 – СС. 330-334.
- 74.Ежевский, А.А. Спиновый резонанс электронов с различной степенью локализации в кремнии с изменённым изотопным составом / А.А. Ежевский, А.В. Сухоруков, Д.В. Гусейнов, А.В. Гусев, С. А. Попков // Вестник ННГУ – 2010 – №5 – СС. 321-329.
- 75.Roth, L.M. g-factor and spin-lattice relaxation for electrons in Ge and Si /
 L.M. Roth // Phys. Rev. 1960 Vol. 118 P. 1534.
- 76.Цидильковский, И.М. Электроны и дырки в полупроводниках // М.: Наука – 1972 – С. 480.
- 77.Quirt, J.D. / Absolute Spin Susceptibilities and Other ESR Parameters of Heavily Doped *n*-Type Silicon. I. Metallic Samples / J.D. Quirt, J.R. Marko
 // Phys. Rev. B – 1972 – Vol. 5 – P. 1716.
- 78.D. F. Holcomb, in "The Metal Non-metal Transition in Disordered Systems," Scottish Universities Summer School in Physics, 1978, a NATO Advanced Study Institute, edited by L. R. Friedman and D. P. Tunstall, 1978 PP. 251-284.
- 79.Altermatta, P. P. A simulation model for the density of states and for incomplete ionizationin crystalline silicon. I. Establishing the model in Si:P / P. P. Altermatta, A. Schenk, G. Heiser // Journal of applied physics. 2006 Vol. 100 P.113714.

- 80.Ежевский, А.А. Анизотропия донорного состояния электрона на фосфоре в напряженных кластерах в кремнии при низких температурах / А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, А.В. Сухоруков, А.В. Гусев // Поверхность. Ренетгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010 N5 С.78-84.
- 81.Morigaki, K. Electron spin resonance studies of interacting donor clusters in phosphorus-doped silicon / K. Morigaki, S. Maekawa S. // J. Phys. Soc. Japan. – 1972. – Vol. 32 №. 2. – P.462.
- 82.Cullis, P. R. Electron paramagnetic resonance properties of n-type silicon in the intermediate impurity-concentration range / P. R. Cullis. J. R. Marko // Phys. Rev. B – 1970 – Vol. 1 – P. 632.
- 83.Сухоруков, А.В. Вклад сверхтонкого взаимодействия в процессы спиновой релаксации электронов проводимости в кремнии / А.В. Сухоруков, А.А. Ежевский, Д.В. Гусейнов, А.В. Гусев, С. А. Попков // Вестник ННГУ – 2012 – №3– С. 36-45.
- 84.Wu, M.W. Spin dynamics in semiconductors / M.W. Wu, J.H. Jiang, M.Q. Weng // Physics Reports. 2010 Vol. 493. P. 61-236.
- 85.Ezhevskii, A.A Spin relaxation and spin-diffusion length of conduction electrons in silicon with different compositions of isotopes / Ezhevskii A.A, et al. // ICPS-30 July 25-30, 2010 Coex, Seoul, Korea, – AIP Conference Proceeding Series – 1399 – PP. 743-744.
- 86.Huang, B. Coherent Spin Transport through a 350 Micron Thick Silicon Wafer / B. Huang, D. J. Monsma, I. Appelbaum // Phys. Rev. Let. 2007 Vol. 99. P. 177209.
- 87.Shulman, R.G. Nuclear Magnetic Resonance of ²⁹Si in n- and p-Type Silicon
 / R.G. Shulman, B.J. Wyluda // Phys. Rev. 1956 Vol. 103. P. 1127.