

05

Определение магнитной восприимчивости „плохих“ проводников с помощью электронного парамагнитного резонанса

© А.И. Вейнгер,¹ А.Г. Забродский,^{1,2} Т.В. Тиснек,^{1,2} С.И. Голощапов,¹ П.В. Семенихин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: anatoly.veinger@mail.ioffe.ru

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 21 февраля 2013 г.)

Рассмотрена методика определения магнитной восприимчивости „плохих“ проводников по данным электронного парамагнитного резонанса. Описан способ, базирующийся на двойном интегрировании положительной части производной линии поглощения, которая имеет форму Дайсона. При этом учитывается глубина скин-слоя. Анализ проведен на примере образцов германия, легированного мышьяком, в области довольно высокой концентрации, соответствующей фазовому переходу изолятор–металл.

Введение

Увеличение концентрации примесей в полупроводнике приводит к усилению взаимодействия между примесными центрами и фазовому переходу II рода из изоляторного состояния в металлическое (ИМ). При этом появляется проводимость при нулевой температуре. Проблема таких фазовых переходов широко обсуждается в научной литературе [1,2]. Наряду с проводимостью в области перехода ИМ изменяются магнитные свойства полупроводника. Характерный для изоляторного состояния парамагнетизм Кюри невзаимодействующих примесных электронов переходит в парамагнетизм Паули металлического состояния. Таким образом, изучение магнитных свойств полупроводника в области фазового перехода ИМ сопряжено с оценкой магнитной восприимчивости полупроводника. В принципе для этого подходит метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Однако, возникает ряд проблем, связанных со значительным изменением проводимости образца.

Так, в слабо легированном полупроводнике при низких температурах электроны захвачены примесными атомами (донорами), и его сопротивление высоко. При регистрации ЭПР резонатор с таким образцом имеет высокую добротность. Определение магнитной восприимчивости в этом случае является стандартной процедурой и подробно описано в литературе [3,4]. Однако, при увеличении проводимости появляются особенности, которые сильно усложняют анализ спектров ЭПР. Эти проблемы характерны для всех проводящих кристаллов независимо от характера проводимости. Перечислим возникающие проблемы в порядке их появления при увеличении уровня легирования и проводимости образца.

Проблема 1. Уменьшение добротности резонатора возникает при появлении достаточно больших диссипативных токов в образце. Вызывает нерезонансное поглощение СВЧ-энергии.

Проблема 2. Искажение резонансной линии: симметричная линия лоренцевой формы превращается в асимметричную линию дайсоновской формы. Происходит при достижении достаточно малой глубины скин-слоя δ [5]:

$$\delta < 4d, \quad (1)$$

где d — толщина образца.

Проблема 3. Проявление экранирующего действия скин-эффекта, когда СВЧ-магнитное поле уже не проникает на всю глубину образца и сосредоточено в некотором эффективном объеме V_{eff} , который меньше геометрического объема V . Указанная неоднородность распределения СВЧ проявляется, когда

$$\delta < d. \quad (2)$$

Проблема 4. Корректное интегрирование резонансной линии дайсоновской формы. Необходимо для сравнения с лоренцевой формой линии эталонного образца.

Настоящая работа посвящена методике учета этих особенностей. Эксперименты проводились на образцах $n\text{-Ge:As}$, полученных из одного слитка с начальной концентрацией примеси $3.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и компенсированных трансмутационным нейтронным легированием [6]. Параметры изученных образцов приведены в [7,8]. Результаты работы позволяют достаточно точно определять плотность спинов в проводящих образцах вблизи фазового перехода ИМ при изменении концентрации примесных центров, компенсации и температуры образца.

1. Изменение добротности резонатора (проблема 1)

Для решения проблемы изменения добротности резонатора при изменении сопротивления образца мы использовали прямоугольный резонатор типа TE_{103} (из комплекта ЭПР-спектрометра „Varian“), который

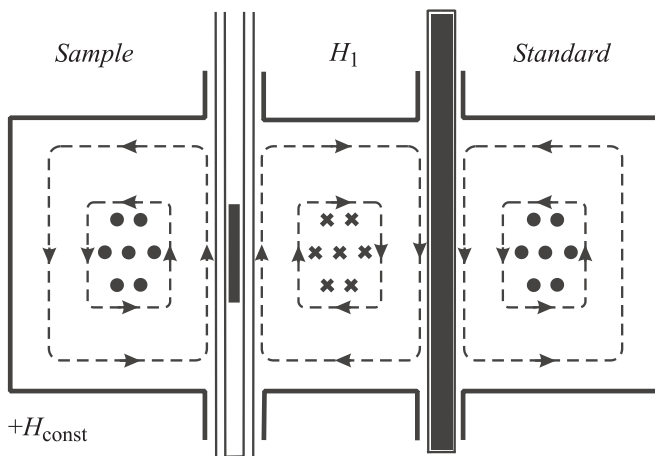


Рис. 1. Расположение образца и эталона в пучностях СВЧ-магнитного поля TE_{103} резонатора.

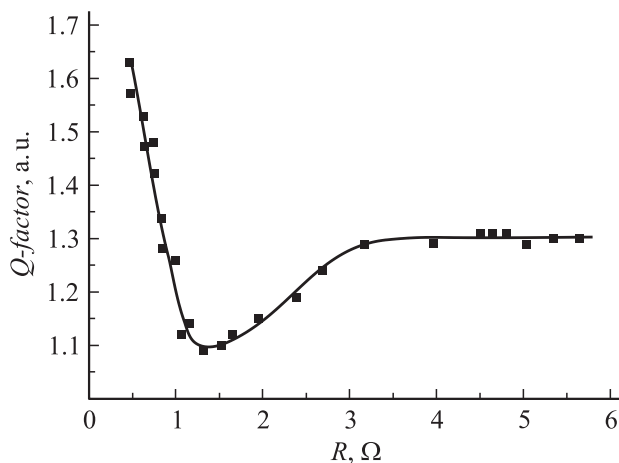


Рис. 2. Зависимость добротности резонатора от сопротивления образца.

имеет две пучности магнитного поля. В одной из них находилась кварцевая часть конструкции криостата ESR-910 с образцом. Во второй пучности находился эталонный образец из того же комплекта, имевший вид узкой трубки диаметром 5 mm с линейной плотностью спинов в соответствии с паспортными данными $2.58 \cdot 10^{15}$ spin/cm. Расположение эталона и образца в резонаторе TE_{103} показано на рис. 1. Следует отметить, что в первом приближении в обеих пучностях напряженность магнитного поля одинакова, но небольшое различие может возникать из-за того, что в одной из пучностей находится заметное количество кварца с диэлектрической проницаемостью 3.75, входящего в конструкцию криостата.

С учетом размеров резонатора и геометрии магнитного СВЧ-поля эффективное количество спинов, проявлявшихся в резонансе, имело указанное выше значение. Эталон находился при комнатной температуре и таким образом исключалось непосредственное влияние температуры на амплитуду его сигнала ЭПР (A). На нее влияло только изменение добротности резонатора Q из-

за зависимости проводимости образца от температуры:

$$A(T) \propto Q(T), \quad (3)$$

где T — температура образца.

Таким образом, учет относительного изменения добротности резонатора определяется отношением амплитуд сигнала эталона при разных температурах образца:

$$Q(T_1)/Q(T_2) = A(T_1)/A(T_2), \quad (4)$$

где T_1 и T_2 — соответствующие температуры образца, $Q(T_1)$ и $Q(T_2)$ — добротности резонатора при этих температурах.

Образец находился в том же резонаторе, что и эталон, и амплитуда его сигнала соответствовала той же добротности. Изменение добротности резонатора от сопротивления образца показано на рис. 2 для конкретного образца 9 из исследованной серии [7,8]. Из него видно, что в области перехода из изоляторного состояния в металлическое в результате уменьшения сопротивления образца добротность начинает уменьшаться. Это происходит, начиная с некоторой величины сопротивления R_0 , и продолжается до тех пор, пока глубина скин-слоя не сравняется с толщиной образца. При дальнейшем уменьшении сопротивления добротность резонатора начинает расти из-за уменьшения активного объема образца, пропорционального толщине скин-слоя.

2. Неоднородность СВЧ-поля и искажение формы линии в проводящих образцах (проблемы 2 и 3)

Неоднородность распределения СВЧ-поля в образце возникает, когда его толщина становится соизмеримой с глубиной скин-слоя, определяемой сопротивлением. В слаболегированных образцах при температурах измерений ниже 10 К глубина скин-слоя значительно превышает толщину образца и практически не влияет на спектр ЭПР. При более высоких температурах, когда спины появляются в зоне проводимости, сигнал ЭПР исчезает из-за резкого уменьшения времени релаксации [4]. Иная картина наблюдается для более сильнолегированных образцов вблизи фазового перехода ИМ. Область наблюдения сигнала ЭПР расширяется в сторону высоких температур вплоть до 100 К, когда образцы обладают уже заметной проводимостью.

В такой широкой области температур следует учитывать, что сопротивление образца существенно уменьшается с повышением температуры. Проанализируем, каким образом изменяется сигнал ЭПР при уменьшении сопротивления полупроводника в диапазоне температур от 2 до 100 К. Измеренное удельное сопротивление исследуемых образцов представлено на рис. 3.¹

¹ Авторы благодарны Л.Н. Ионову за измерения температурных зависимостей удельного сопротивления образцов.

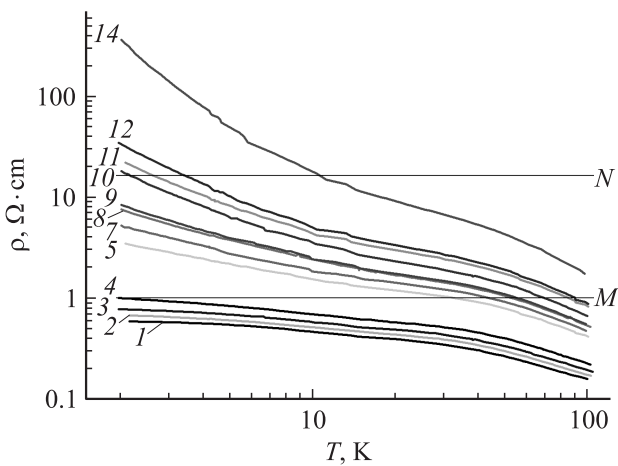


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления для образцов с различной спиновой плотностью.

Отметим, что глубина скин-слоя на частоте 10 GHz ($\lambda \approx 3$ см) определяется известным соотношением

$$\delta = 0.503\rho^{1/2}, \quad (5)$$

где ρ измеряется в $\Omega\text{см}$, а δ — в мм.

Для наших измерений использовались образцы размером $1 \times 3 \times 10 \text{ мм}^3$. Отсюда следует, что микроволновое поле проникает на всю глубину образца при его удельном сопротивлении больше или порядка $1 \Omega\text{см}$. В связи с этим на рис. 3 проведена горизонтальная линия *M*, ниже которой следует вводить эффективный объем образца, поскольку поле уже не проникает на всю его глубину. Видно, что для самых близких к переходу ИМ образцов 1–4 это следует делать во всем диапазоне температур. Для более высокоомных образцов этот эффект следует учитывать для достаточно высоких температур $T > 30$ К. Для наиболее удаленного от перехода ИМ в сторону изолятора образца 14 эффект скин-слоя вообще не проявляется.

Еще одно физическое явление, которое связано с толщиной скин-слоя, это искажение формы ЭПР-линий, которое описывается теорией Дайсона [5]. Эта теория применима вплоть до соотношения между толщиной образца d и толщиной скин-слоя δ : $d/\delta \leq 4$. При толщине образца 1 мм это соотношение выполняется при $\rho \leq 16 \Omega\text{см}$. Это соответствует области ниже характерной линии *N* на рис. 3, в которую попадает большинство кривых. Для более высокоомных образцов сигнал поглощения должен иметь лоренцеву форму.

Рассмотрим, каким образом проявляется искажение лоренцевой линии в области удельных сопротивлений $\rho < 16 \Omega\text{см}$. На рис. 4 показан пример изменения линии резонансного поглощения для образца 10 при температурах 2.6 и 4 К. Видно, что при увеличении температуры линия становится несимметричной. Асимметрия выражается в уширении и уменьшении амплитуды высокополевого крыла производной резонансного

поглощения *B* по сравнению с шириной и амплитудой низкополевого крыла *A*: $A_2/B_2 > A_1/B_1 > 1$. В соответствии с выводами Феера и Кипа [9] отношение *A/B* может служить мерой искажения линии ЭПР проводящих образцов. Выясним, насколько экспериментально полученные искаженные резонансные линии в нашем случае соответствуют теории Дайсона [5].

Анализ поведения соотношения *A/B* проведем на основе расчетов Феера и Кипа [9] для модели Дайсона. Их результаты представлены на рис. 5, где по оси абсцисс отложено отношение *A/B*, а по оси ординат

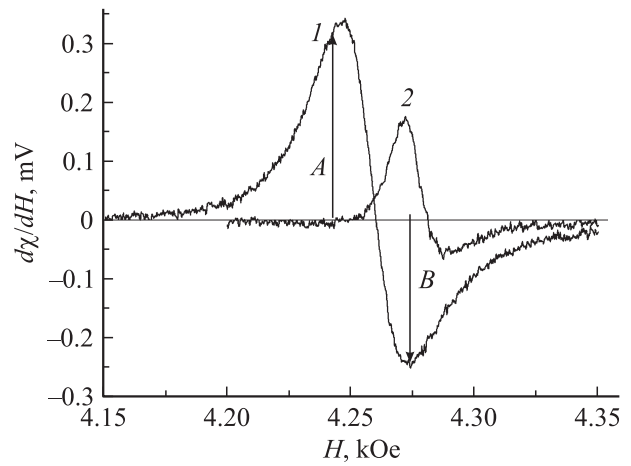


Рис. 4. Вид ЭПР-спектров образца 10 при температурах $T = 2.6$ (1) и 4 К (2).

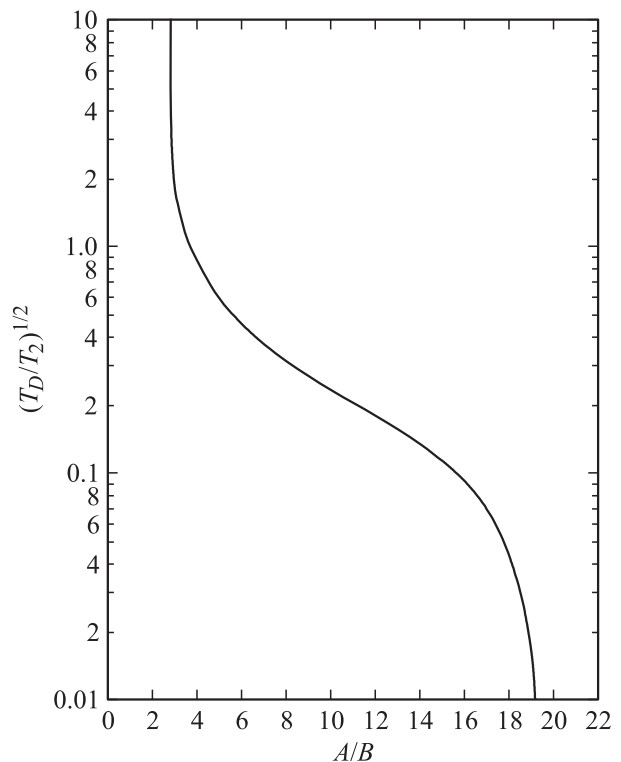


Рис. 5. Связь между отношением крыльев производной линии ЭПР проводящей пластины *A/B* и отношением $(T_D/T_2)^{1/2}$ [9].

отношение $(T_D/T_2)^{1/2}$, входящее в качестве параметра в теорию Дайсона (здесь T_D — время диффузии спина через скин-слой, T_2 — время спиновой релаксации). Из этого рисунка видно, что в пределе больших отношений времени диффузии спина через скин-слой (T_D) ко времени спиновой релаксации (T_2), которое, как мы увидим ниже, имеет место в нашем случае, отношение $A/B = 2.7$ и остается постоянным до тех пор, пока $(T_D/T_2)^{1/2}$ не станет порядка единицы. В области $0.02 < (T_D/T_2)^{1/2} < 2$ отношение $2.7 < A/B < 19$. При этом последняя величина является предельной для низких отношений A/B .

Расчеты Феера и Кипа [9] выполнены для металлов. Для полупроводников можно ввести дополнительное ограничение для этого отношения. Действительно, как видно из рис. 4, время спиновой релаксации T_2 имеет порядок 10^{-8} s. В то же время диффузии через скин-слой $T_D = \delta^2/D$, где D — коэффициент диффузии. При низких температурах $D \sim 1$ cm²/s, а δ имеет порядок 0.1 см, т.е. $T_D \sim 10^{-2}$ s. Отсюда следует, что в интересующем нас интервале температур с большим запасом выполняется соотношение $(T_D/T_2)^{1/2} \gg 1$.

Сравнивая сказанное выше с рис. 6, видим, что при низких температурах в самых сильнолегированных образцах (кривые 1 и 2) это отношение соответствует случаю, когда $T_D \gg T_2$, $A/B \approx 2.7$, т.е. для этих образцов выполняется теория Дайсона. При уменьшении концентрации спинов за счет компенсации происходит сначала некоторое увеличение T_D/T_2 , а потом плавное уменьшение этого отношения до единицы.

У образцов с высоким сопротивлением при низкой температуре $A/B \rightarrow 1$, т.е. дайсоновская линия по мере увеличения сопротивления образца постепенно превращается в лоренцеву. На этом переходном участке теория Дайсона не работает, так как из нее следует, что

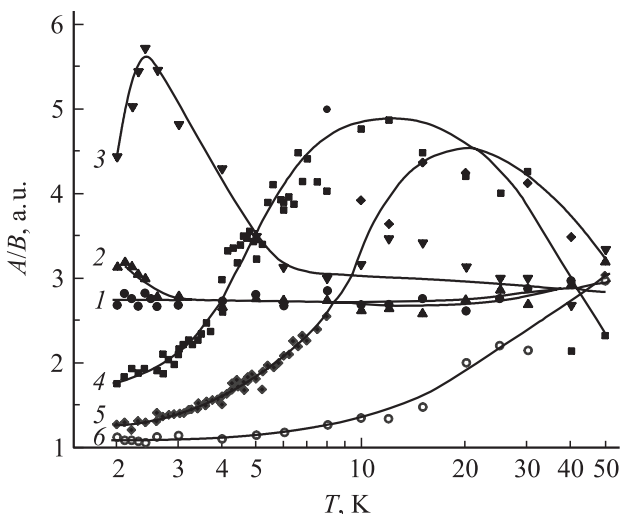


Рис. 6. Температурные зависимости отношения A/B (меры искажения лоренцевой линии) для нескольких образцов: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 7, 4 — 9, 5 — 10, 6 — 14.

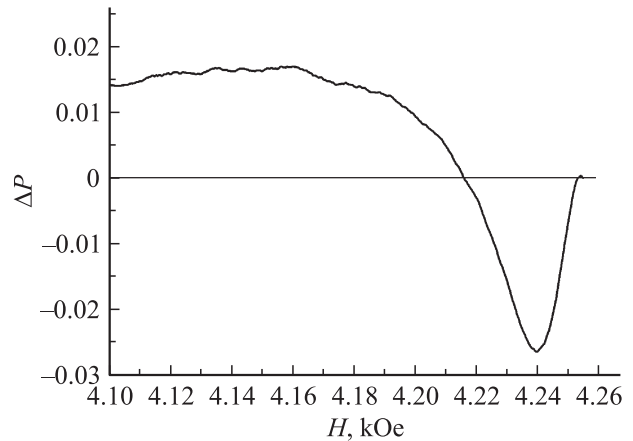


Рис. 7. Разность между лоренцевой и экспериментально полученной низкополевой частью линии ЭПР образца 10, $T = 2$ K. Видно, что эта разница нигде не превосходит 3%.

отношение крыльев не может быть меньше 2.7. По мере уменьшения температуры форма линии стремится к лоренцевой. Совпадение с этой формой оказывается лучше для низкополевой части линии. Для примера на рис. 7 показана разность низкополевой части линии образца 10 при температуре $T = 2$ K и соответствующей ей части лоренцевой линии. Видно, что совпадение очень хорошее.

Таким образом, мы выяснили основные параметры экспериментально полученных искаженных резонансных линий, определяемых высокой проводимостью образцов Ge:As. Исходя из этого в разд. 3 обсудим способ вычисления второго интеграла дайсоновской линии. Это необходимо для корректного определения плотности резонирующих спинов.

3. Корректное интегрирование дайсоновской линии (проблема 4)

В ряду задач настоящей работы наименее изученной является проблема сравнения лоренцевой и дайсоновской форм линий. Она связана с определением магнитной восприимчивости образца путем интегрирования линии поглощения при использовании эталона. В нашем случае эталоном служил аттестованный образец фирмы Varian. Его линия резонансного поглощения имеет лоренцеву форму. Такую же форму, как показано выше, имеют достаточно высокоомные образцы вдали от фазового перехода ИМ. Низкоомные же образцы имеют дайсоновскую линию. Их интегрирование проведем, используя результаты Феера и Кипа для металлов [9].

Форма лоренцевой линии описывается соотношением

$$P = \omega H_1^2 \delta S \omega_0 \chi_0 T_2 / 4 [1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2], \quad (6)$$

где ω , ω_0 — частота микроволнового поля и резонансная частота соответственно, H_1 — амплитуда микроволнового поля, $\delta = (c^2/2\pi\sigma\omega)^{1/2}$ — глубина скин-слоя

образца (σ — удельная проводимость полупроводника), S — площадь поверхности полупроводникового образца, χ_0 — магнитная восприимчивость образца, T_2 — время спиновой релаксации в образце.

Используем резонансное соотношение для ЭПР,

$$\omega = (g\beta H/\hbar) = \gamma H, \quad (7)$$

где \hbar — постоянная Планка, β — магнетон Бора, γ — гиромагнитное соотношение.

Отсюда получаем соотношение для формы лоренцевой линии как функцию магнитного поля H

$$P = \gamma H N_1^2 \delta S \gamma H_0 \chi_0 T_2 / 4 [1 + T_2^2 \gamma^2 (H - H_0)^2], \quad (8)$$

где H_1 — амплитуда СВЧ-магнитного поля, H_0 — резонансное магнитное поле.

Заменив числитель выражения (6) на максимальное значение поглощенной мощности при резонансе P_{\max} , получаем форму лоренцевой линии

$$P_L = P_{\max} / (1 + [(H - H_0)/(1/2)\Delta H_{1/2}]^2), \quad (9)$$

где $\Delta H_{1/2}$ — ширина резонансной линии на половине высоты.

Феер и Кип [9] на основе теории Дайсона изучили форму резонансной линии для проводящих образцов и получили описывающие ее формулы для ряда предельных случаев. Как уже было показано выше, для образцов, проводимость которых мала по сравнению с хорошими металлами, а толщина скин-слоя $\delta < 4d$ сравнима с толщиной образца, работает приближение, при котором время прохождения спином всей толщины образца T_T порядка или больше времени диффузии через скин-слой T_D . Кроме того, $T_T, T_D \gg T_2$. Обратим внимание на то, что переход от лоренцевой линии к дайсоновской происходит в той области проводимостей, в которой электромагнитное поле проникает на всю глубину образца.

Исходя из этих приближений Феер и Кип получили для дайсоновской формы линии резонансного поглощения следующее выражение:

$$\begin{aligned} P_D &= P_L/2 - P_L[(H - H_0)/(1/2)\Delta H_{1/2}]/2 \\ &= P_L[1 - (H - H_0)/(1/2)\Delta H_{1/2}]/2. \end{aligned} \quad (10)$$

Сравнение формул (9) и (10) для лоренцевой и дайсоновской форм линий приведено на рис. 8.

Из рисунка видно, что при одном и том же значении параметров ($P_{\max} = 1$) амплитуда дайсоновской линии в максимуме составляет только 0.6 от амплитуды лоренцевой линии. Кроме того, максимум дайсоновской линии сдвинут в сторону слабых полей на величину $0.4[(H - H_0)/(1/2)\Delta H_{1/2}]$.

Для точного определения парамагнитной восприимчивости и спиновой плотности необходимо сравнить интегралы от линий поглощения исследуемого и контрольного образцов. В качестве контрольного образца мы

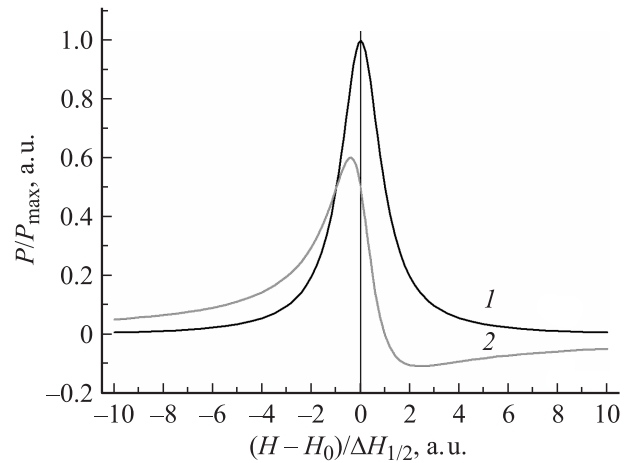


Рис. 8. Сравнение лоренцевой (1) и дайсоновской (2) форм линий резонансного поглощения ($P_{\max} = 1$).

использовали калиброванный образец фирмы „Varian“ ($2.58 \cdot 10^{15}$ spin/cm). Проверка показала, что линия от этого образца с большой степенью точности является лоренцевой. С ней необходимо сравнить дайсоновскую линию от проводящего образца.

Для сравнения мы вычислили интегралы от лоренцевой и дайсоновской линий, используя формулы (9) и (10). Оказалось, что интеграл от лоренцевой линии от -10 до $+10$ равен 2.94676. Интеграл от дайсоновской линии в тех же пределах равен 1.47338, т.е. в 2 раза меньше. Однако ошибку можно уменьшить следующим образом.

В современных ЭПР-спектрометрах используется запись производной поглощения по магнитному полю dP/dH , и достаточно просто определяется магнитное поле смены знака производной линии поглощения. Мы использовали это поле как верхнюю границу интегрирования. Как и следовало ожидать, для лоренцевой линии при этом интеграл оказался равным половине полного интеграла (1.47338).

Для производной дайсоновской линии поле смены знака сдвинуто в сторону слабых полей и происходит в точке -0.4 от центра лоренцевой линии. При этом интеграл в пределах -10 — -0.4 оказался равным 1.6637. Таким образом, дважды интегрируя низкополевую часть производной линии поглощения, мы получаем для дайсоновской линии интеграл, отличающийся от интеграла для лоренцевой линии на 13%. Для определения плотности спинов из ЭПР-измерений обычно считается, что метод имеет точность около 20%, и предложенный метод обработки результатов укладывается в эту точность.

Ясно, что разность интегралов от дайсоновской и лоренцевой линий зависит от области интегрирования. Если построить разность этих интегралов, как это сделано на рис. 9, то оказывается, что есть верхняя граница интегрирования, при которой эти интегралы равны. Однако положение этой точки не обладает никакими особенностями, и определить ее положение весьма

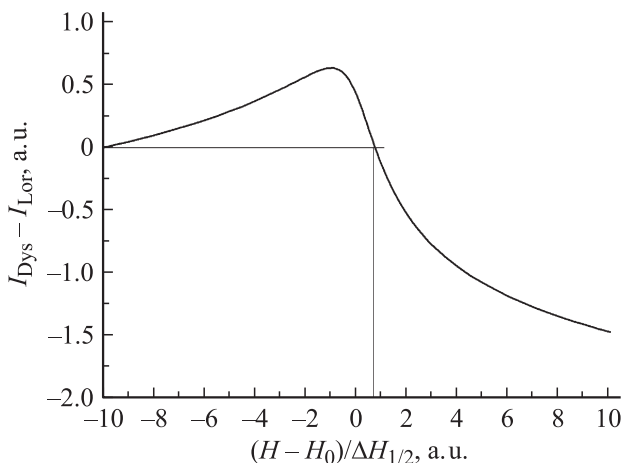


Рис. 9. Разница между интегралами от дайсоновской и лорцевой линий при интегрировании от -10 до значений, указанных на оси абсцисс. Видно, что значения интегралов совпадают при верхнем пределе интегрирования несколько меньше.

затруднительно. Поэтому гораздо удобнее пользоваться предложенной выше методикой, интегрируя до поля смены знака производной линии поглощения.

Как следует из рис. 6, при увеличении сопротивления образца в некотором диапазоне температур отношение A/B растет из-за уменьшения отрицательной части производной сигнала. Но соотношение между интегралами от положительных частей производных линий резонансного поглощения остается приблизительно постоянным. При численном интегрировании искаженных линий в этом температурном диапазоне не наблюдалось никаких особенностей, связанных с изменением отношения A/B .

Дальнейшее уменьшение температуры, как уже отмечалось, приводит к уменьшению ошибки интегрирования, и в самых слабелегированных образцах, как это видно из рис. 7, линия становится лорцевой и ее интеграл адекватно отражает величину магнитной восприимчивости.

Таким образом, для определения магнитной восприимчивости в случае линий дайсоновской формы можно использовать сравнение вторых интегралов положительных частей производной этой линии резонансного поглощения и линии лорцевой формы. Погрешность такой процедуры не превышает 10–15%.

Заключение

Описана методика определения магнитной восприимчивости для „плохих“ проводников на примере $\text{Ge}:\text{As}$. Она состоит из трех частей.

1. Использование ЭПР-резонатора с двумя пучностями магнитного поля, в одну из которых помещается исследуемый образец, а в другую — эталон.

2. Измерение температурной зависимости удельного сопротивления образца („плохого“ проводника) с целью учета неоднородности распределения СВЧ-поля в нем.

3. Двойное интегрирование измеренной положительной части производной дайсоновской резонансной линии. Процедура дает значение спиновой плотности с точностью не хуже 15%.

Авторы благодарны за финансовую поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 10-02-00629), Министерству образования и науки Российской Федерации (грант президента РФ НШ-3008.2012.2), президиуму и Отделению физических наук РАН и Research Executive Agency ЕС (Programme „People“, Proposal 295180).

Список литературы

- [1] *Mott N.F.* Metal-Insulator Transitions. London: Tailor & Francis, 1974. М.: Nauka, 1979.
- [2] *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [3] *Пул Ч.* Техника ЭПР-спектроскопии. М.: Мир, 1970. 557 с. *Poole C.P.* Electron spin resonance: comprehensive treatise on experimental techniques. Wiley & sons, NY: L: Sydney, 1967.
- [4] *Людвиг Дж., Вудбери Г.* Электронный спиновый резонанс в полупроводниках. М.: 1964. 148 с.
- [5] *Dyson F.J.* // Phys. Rev. 1955. Vol. 98. P. 349.
- [6] *Алексеевко М.В., Забродский А.Г., Штеренгас Л.М.* // ФТП. 1998. Т. 32. С. 811.
- [7] *Вейнгер А.И., Забродский А.Г., Тиснек Т.В., Голощапов С.И.* // ФТП. 2007. Т. 41. С. 812.
- [8] *Вейнгер А.И., Забродский А.Г., Тиснек Т.В., Голощапов С.И.* // ФТП. 2008. Т. 42. С. 1301.
- [9] *Feher G., Kip A.F.* // Phys. Rev. 1955. Vol. 98. P. 337.