

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС КОМПЛЕКСОВ FeFeV В КРЕМНИИ

Ежевский А. А., Аммерлаан С. А. Дж.

Спектры ЭПР комплексов FeFeV двух различных типов симметрии обнаружены в кремнии, легированном бором и железом. Спектры возникали в образцах, которые выдерживались при комнатной температуре после закалки образцов. Их интенсивности зависели от скорости закалки и времени выдержки. Один из спектров (названный *NL32*) имел орторомбическую *I* симметрию, другой (*NL33*) — моноклинную *I*. Оба спектра наблюдались одновременно с известными спектрами Fe⁰, Fe⁺ и пары FeV. Спектры имели разрешенную сверхтонкую структуру для некоторых ориентаций комплексов относительно магнитного поля, обусловленную сверхтонким взаимодействием с ядром изотопа ¹¹B, а также дополнительное сверхтонкое расщепление, вызванное изотопом ⁵⁷Fe. Проведен анализ угловых зависимостей спектров в предположении, что эффективный спин центров $S=1/2$. В результате анализа были получены компоненты *g*-фактора, значительно превышающие значение *g* для свободного электрона. Анализ спектров с эффективным спином $S=5/2$ позволил определить относительные величины параметров расщепления в нулевом поле (E/D) для обоих центров и получить хорошее согласие с теоретической зависимостью между компонентами *g* и параметром E/D . Рассмотрены модели комплексов FeFeV в Si, на основе которых с учетом особенностей геометрических конфигураций предложены схемы сверхтонкого расщепления спектров комплексов, объясняющие наблюдаемые расщепления.

Известно, что железо как примесь в кремнии участвует в реакциях с дефектами. В материале, легированном акцепторами, протекают реакции между железом и акцепторной примесью, в результате которых образуются примесные пары железо—акцептор. Впервые пары FeV, FeIn, FeGa были исследованы методом ЭПР Людвигом и Вудбери [1]. Дальнейшие исследования показали, что некоторые пары могут стабилизироваться в различных геометрических конфигурациях. Так, примесные пары FeAl и FeGa могут стабилизироваться одновременно в тригональной и орторомбической конфигурациях [2, 3]. В случае образования примесных пар с В и In известны лишь тригональная конфигурация центра для пары FeV [1, 4] и орторомбическая — для пары FeIn [1].

Реакции в кристаллах, протекающие вследствие высокой подвижности атомов переходных металлов и высокой энергии связи с акцепторами даже при комнатной температуре [1, 5], вызывают существенное изменение электрофизических свойств кристаллов, поскольку, во-первых, сами примесные пары электрически активны и, во-вторых, в результате реакции изменяется электрическая активность ее компонентов. Изучить процессы, происходящие при реакциях примесей переходных элементов с дефектами в кристаллах, позволяет метод ЭПР, который является хорошим инструментом для идентификации комплексов, исследования их геометрических конфигураций и электронной структуры.

Для исследования комплексов, образующихся при реакциях железа с бором, использовались образцы кремния *p*-типа, легированного бором с удельным сопротивлением $\rho=1$ Ом·см. Образцы имели размеры $2 \times 2 \times 20$ мм и вырезались в направлении [011] вдоль большей стороны. Примесь железа (⁵⁶Fe) вводилась путем диффузии в запаянных и наполненных аргоном кварцевых ампулах при температуре 1300 °С в течение 2 ч. Немедленно после диффузии ампула с образцом сбрасывалась в воду. После того как с образцов сначала механически, а затем в травителе был удален поверхностный слой, образцы закаливались

слоя. Затем вновь удалялся поверхностный слой в травителе. Для протекания реакции с образованием комплексов Fe с бором образцы выдерживались некоторое время при комнатной температуре, после чего они хранились в жидком азоте. Для насыщения образцов примесью железа, обогащенной до 90 % изотопом ^{57}Fe , диффузия проводилась в течение 16 ч.

Спектры ЭПР измерялись на супергетеродинном спектрометре K -диапазона при температуре 4.2 K .¹ Спектрометр настраивался на регистрацию сигнала дисперсии. Образец закреплялся в резонаторе спектрометра так, чтобы направление $[011]$ образца было всегда перпендикулярно направлению магнитного поля.

Два новых сильно анизотропных спектра ЭПР были обнаружены при исследовании образцов, легированных бором и железом. Интенсивности их зависели от условий закалки образцов и времени выдержки при комнатной температуре. Спектры наблюдались одновременно с известными спектрами Fe^0 ($g=2.070$), Fe^+ ($g=3.524$) и спектром тригональной конфигурации пары FeB , описанной ранее [1, 4].

Один из спектров (названный нами $NL32$) имел орторомбическую симметрию, другой ($NL33$) — моноклинную. Угловые зависимости положения линий всех трех наблюдаемых анизотропных спектров показаны на рис. 1. Для анализа угловых зависимостей вначале был использован спиновый гамильтониан для минимально возможного эффективного спина центра $S=1/2$

$$\mathcal{H} = \mu_B B g S, \quad (1)$$

параметры которого — компоненты g -тензора вычислялись с помощью компьютерной программы. Для центра $NL32$ результаты расчета дали следующие пара-

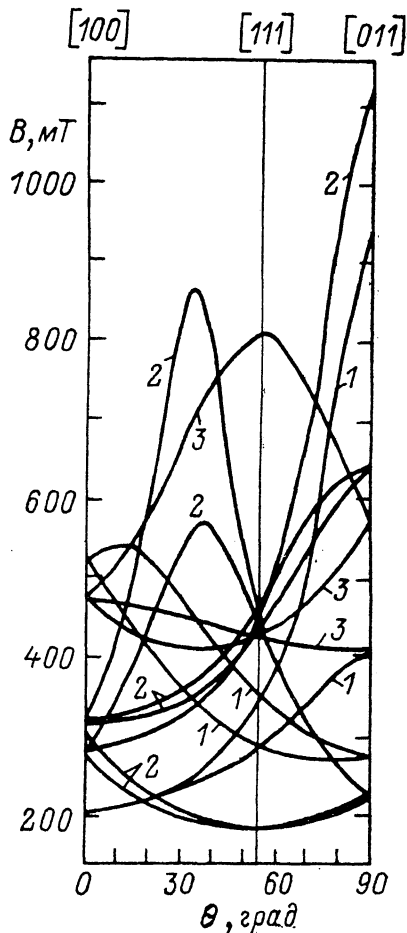


Рис. 1. Угловые зависимости положений линий спектров $NL32$ (1), $NL33$ (2) и пары FeB (3).

метры: $g_{1, \parallel [100]} = 7.902$, $g_{2, \parallel [011]} = 1.811$, $g_{3, \parallel [011]} = 4.184$; для центра $NL33$: $g_{1, \perp [011]} = 8.899$, $g_{2, \parallel [011]} = 1.472$, $g_{3, \perp [011]} = 2.895$; $\theta = 37.3^\circ$, θ — угол между ξ_1 и $[011]$.

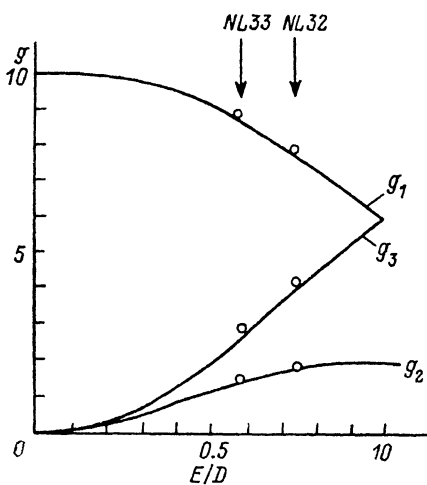
Как видно из приведенных параметров, для обоих центров получены необычно высокие значения факторов зеемановского расщепления по сравнению с g -фактором ($g=2$) для свободного электрона. Отклонение величины g -фактора должно свидетельствовать либо о существенном вкладе орбитального магнетизма, либо о том, что эффективный спин $S > 1/2$. Анализ [6] примесных комплексов, обладающих низкой симметрией, показал, что вклад орбитального момента в их магнетизм не существен, поэтому столь высокие значения g можно объяснить, лишь предполагая $S > 1/2$ или даже $S > 3/2$, так как g_x в нашем случае значительно больше 6.

¹ Экспериментальные данные получены в физической лаборатории Амстердамского университета.

Спиновый гамильтониан в случае $S=5/2$ содержит дополнительные члены, описывающие расщепление в нулевом поле:

$$\mathcal{H} = \mu_B B g S + D (S_x^2 - 35/12) + E (S_x^2 - S_y^2). \quad (2)$$

В этом методе естественно предположить $g=2$, тогда угловые зависимости (рис. 1) описываются спиновым гамильтонианом (2) с параметрами для



для $NL32$ $E/D=0.74 \pm 0.02$, для $NL33$ $E/D=0.58 \pm 0.02$. Корректность этих результатов подтверждается рис. 2. Как видно из рисунка, для центров $NL32$ и $NL33$ параметры g хорошо согласуются с рассчитанными зависимостями. Следовательно, для обоих центров предположение о том, что спин $S=5/2$, является вполне разумным.

Появление новых центров в кристаллах кремния, содержащих примеси бора

Рис. 2. Зависимости компонент g -факторов g_1 , g_2 и g_3 от параметра E/D для дублетного основного состояния спиновой системы $S=5/2$, проанализированной в [9] в предположении, что эффективный спин $S=1/2$.

и железа, позволило предположить, что в реакциях с образованием комплексов участвуют эти примеси. Для выяснения природы центров была исследована сверхтонкая структура спектров.

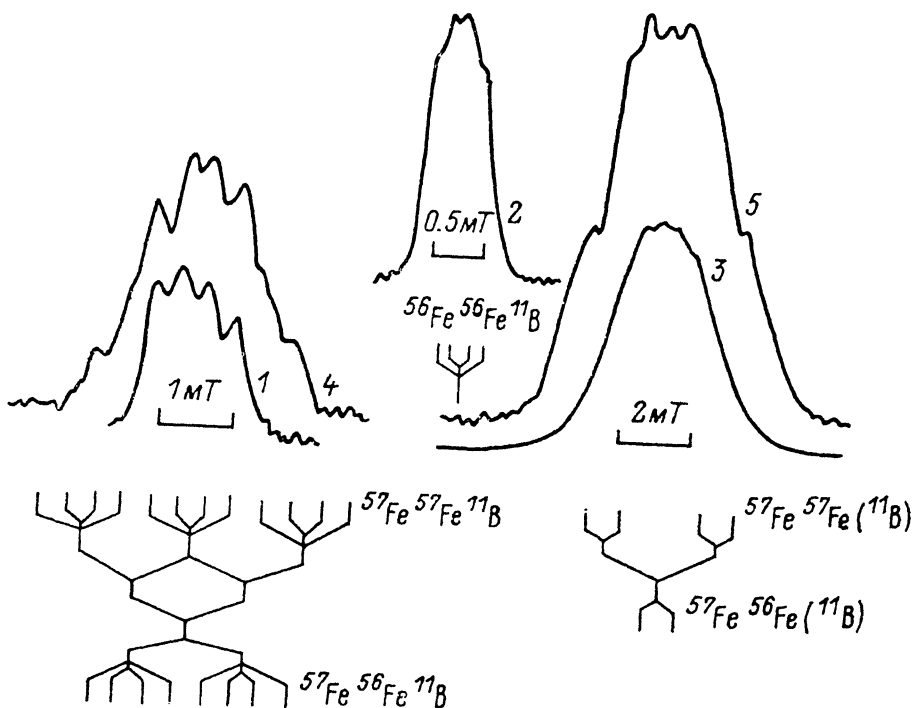


Рис. 3. Спектры ЭПР центров $NL32$ (1, 4) и $NL33$ (2, 3, 5) при легировании из источников железа с различным содержанием изотопа ^{57}Fe .

1—3 — $\alpha=2\%$ (естественное содержание ^{57}Fe), 4, 5 — 90% ^{57}Fe .

При легировании образцов примесью железа, содержащей лишь 2% изотопа ^{57}Fe с $I=1/2$, сверхтонкая структура линий должна быть обусловлена взаимо-

действием парамагнитного электрона с ядерными спинами $I=3/2$ изотопа ^{11}B (природное содержание $\alpha=81.2\%$) и $I=3$ изотопа ^{10}B ($\alpha=18.8\%$). В том случае, когда диффузия проводилась из источника Fe, содержащего 90% изотопа ^{57}Fe , должно наблюдаться дополнительное расщепление, вызванное сверхтонким взаимодействием со спином $I=1/2$ ядра ^{57}Fe . Кроме того, в случае достаточно хорошо разрешенной структуры могут наблюдаться отдельные линии сверхтонкого расщепления на ядрах ^{29}Si ($\alpha=4.7\%$). На рис. 3 приведены спектры ЭПР центров *NL32* и *NL33*, для которых наблюдаются линии сверхтонкой структуры. К сожалению, расщепление линий заметно лишь при некоторых ориентациях центров относительно \mathbf{B} , что обусловлено малостью величины расщепления, поэтому исследовать полную угловую зависимость расщепления было невозможно. Интенсивность отдельных компонент сверхтонкой структуры пропорциональна α , и вследствие перекрытия резонансов из-за малой величины расщепления доминирующими линиями в спектре должны быть линии сверхтонкой структуры ядер ^{11}B в образцах с малым содержанием изотопа ^{57}Fe и ядер ^{11}B , ^{57}Fe в образцах с высоким содержанием этого изотопа. Как видно из рис. 3, для обоих центров наблюдается четырехкратное расщепление, обусловленное изотопом ^{11}B ($I=3/2$), что подтверждает участие одного атома бора, по-видимому, замещающего атом кремния, в комплексах *NL32* и *NL33*. При обогащении примеси железа изотопом ^{57}Fe наблюдается дополнительное расщепление спектра, которое должно зависеть от того, сколько ато-

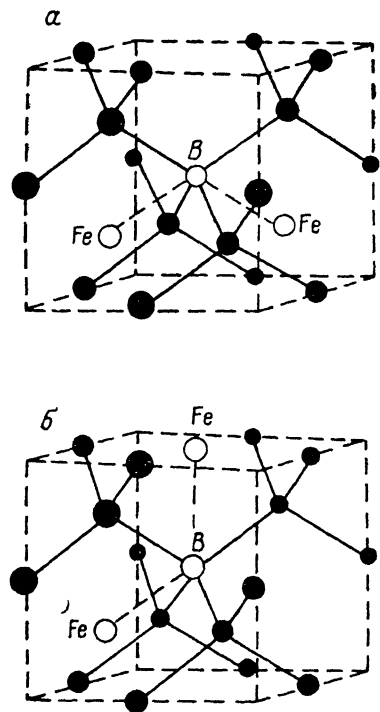


Рис. 4. Модели комплексов *NL32* (а) и *NL33* (б) в кристаллической решетке кремния.

мов железа входит в комплекс. Низкая симметрия комплексов и высокое значение эффективного спина центров $S=5/2$ указывают, скорее, на участие двух атомов железа в комплексах *NL32* и *NL33*, а не одного, как в тригональной конфигурации пары FeB .

На основании того, что элементами симметрии орторомбического комплекса являются две плоскости (011), а моноклинной конфигурации — одна такая плоскость, наиболее вероятными моделями комплексов, на наш взгляд, могут быть геометрические конфигурации, представленные на рис. 4. Следует отметить, что, как видно из рисунка, в орторомбической конфигурации атомы железа занимают эквивалентные междоузельные позиции, а в моноклинной — неэквивалентные. Это должно привести к различным схемам расщепления для центров *NL32* и *NL33*, так как в первом случае расщепления, вызванные сверхтонким взаимодействием с ядерными спинами атомов железа, должны быть равными, а во втором — различными. Возможные схемы расщепления, учитывающие различия в геометрических конфигурациях комплексов, показаны на рис. 3. Для обоих центров возможны три способа распределения изотопов в комплексе: $^{57}\text{Fe}^{57}\text{Fe}^{11}\text{B}$, $^{57}\text{Fe}^{56}\text{Fe}^{11}\text{B}$ и $^{56}\text{Fe}^{56}\text{Fe}^{11}\text{B}$, дающие различный (в зависимости от α) вклад в интенсивности отдельных компонент линий. В силу этого для орторомбического комплекса при данной ориентации из 12 линий наблюдаются лишь 8, причем, как видно из схемы, расщепление обусловлено изотопами как ^{57}Fe , так и ^{11}B . Для моноклинного комплекса из-за малости расщепления на ядре ^{11}B четырехкратное расщепление плохо разрешено и обусловлено в основном неэквивалентно расположенными атомами изотопа ^{57}Fe .

Список литературы

- [1] Ludwig G. W., Woodbury H. H. // Sol. St. Phys. 1962. V. 13. P. 223—304.
- [2] Van Kooten J. J., Weller G. A., Ammerlaan C. A. J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 4564—4570.
- [3] Gehlheff W., Irmscher A., Kreissl J. // New Developments in Semiconductor Physics. Berlin, 1988. P. 262—267.
- [4] Gehlheff W., Segsa K. H. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 115. P. 443—453.
- [5] Weber E. R. // Appl. Phys. A. 1983. V. 30. P. 1.
- [6] Ammerlaan C. A. J. // Sol. St. Phenomena 6—7. 1989. P. 591—602.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Получена 2.01.1990
Принята к печати 31.01.1990

