



# **Applications de la technique de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR) aux donneurs dans le silicium**

G. Feher

## **► To cite this version:**

G. Feher. Applications de la technique de double résonance électronique et nucléaire (ENDOR) aux donneurs dans le silicium. *Journal de Physique et le Radium*, 1958, 19 (11), pp.830-833. <10.1051/jphys-rad:019580019011083000>. <jpa-00235942>

**HAL Id: jpa-00235942**

**<https://hal.science/jpa-00235942v1>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

# APPLICATIONS DE LA TECHNIQUE DE DOUBLE RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE ET NUCLÉAIRE (ENDOR) AUX DONNEURS DANS LE SILICIUM

par G. FEHER.

Bell Telephone Laboratories Incorporated, Murray Hill (New-Jersey).

**Résumé.** — La technique de résonance ENDOR (résonance double électronique et nucléaire) a été appliquée au silicium dopé avec P, Sb et As. La méthode permet d'étudier l'interaction hyperfine de l'électron de l'élément donneur avec les noyaux  $^{29}\text{Si}$  situés aux différents sites du réseau. On peut ainsi déterminer la part isotrope et la part anisotrope de cette interaction. En comparant les résultats expérimentaux avec la fonction d'onde théorique de Kohn et Luttinger on obtient, pour le minimum de la bande de conduction dans le silicium la valeur  $k_0/k_{\text{max}} = 0,85 \pm 0,03$ . On discute quelques aspects généraux de raies élargies d'une façon inhomogène.

**Abstract.** — The Electron Nuclear Double Resonance technique was applied to P, Sb, and As doped silicon. The method enables one to determine the hf interaction of the donor electron with the  $^{29}\text{Si}$  nuclei at different lattice points. Both the isotropic and anisotropic hyperfine interactions were determined. By comparing the experimental results with the theoretical wave function of Kohn and Luttinger one obtains, for the value of the conduction band minimum in silicon,  $k_0/k_{\text{max}} = 0.85 \pm 0.03$ . Some general aspects of inhomogeneously broadened lines will be discussed.

**Introduction.** — Il est bien connu que les populations de deux niveaux Zeeman peuvent être rendues égales en induisant entre ces niveaux des transitions suffisamment fréquentes. A ce phénomène appelé saturation correspond une diminution de l'absorption relative de la puissance produite par un champ oscillant externe ayant une fréquence de microondes (ou radio). Le taux de saturation peut être changé en induisant des transitions appropriées à une deuxième fréquence qui changent la population de l'un des niveaux. Il en résulte un changement détectable dans l'absorption de puissance à la première fréquence. Dans le système que nous allons discuter le signal de microondes <sup>(1)</sup> ainsi modulé correspond à une transition électronique et la deuxième fréquence que l'on introduit est celle d'une transition nucléaire dans le champ hyperfin de l'électron.

Dans de telles expériences de double résonance électronique et nucléaire [1] (ENDOR) on peut changer le paramètre de saturation d'une façon transitoire si le temps de relaxation électronique spin-réseau est suffisamment long comme c'est le cas par exemple dans le travail présent sur les donneurs dans le silicium. Cependant, des changements appréciables dans l'absorption des microondes lorsque les transitions nucléaires sont induites, ne sont possibles en régime permanent que si des processus de relaxation spécifiques sont présents. Il semble que ce soit le cas des centres F

dans K Cl [2] où il est probable que l'on a affaire à un processus de relaxation qui comporte un flip simultané électron-noyau.

**Application de la méthode aux donneurs dans le silicium.** — La méthode ENDOR peut être appliquée avec succès aux centres paramagnétiques dont la largeur de raie de résonance électronique est due au couplage hyperfin avec les noyaux de la matrice cristalline. Une caractéristique d'un tel élargissement « inhomogène » [3] de la raie est la possibilité d'en saturer une partie sans affecter le reste. Cette propriété rend possible l'observation d'interactions hyperfines qui sont plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que les largeurs habituelles des raies de résonances électroniques. Dans cet exposé je voudrais donner un compte rendu des mesures d'interactions des électrons, appartenant à des donneurs dans le silicium, avec des spins nucléaires de  $^{29}\text{Si}$  (abondance 5 %). Ces mesures fournissent une valeur pour le carré de la fonction d'onde électronique à différents sites du réseau, valeur qui sera comparée avec la théorie de Kohn et Luttinger [4].

Les donneurs dans le silicium sont obtenus en substituant à un silicium un atome impurité qui a 5 électrons de valence. Quatre d'entre eux forment des liens covalents avec les atomes de silicium plus proches voisins et sont sans intérêt pour nous. Nous ne nous occuperons que du cinquième électron qui est lié au donneur à des températures suffisamment basses et donne lieu à une raie de résonance paramagnétique [5]. Le diagramme des niveaux d'énergie d'un tel électron dans un champ magnétique, lié à un donneur avec un spin nu-

<sup>(1)</sup> On pourrait naturellement aussi utiliser deux champs de radiofréquences si l'on a affaire à deux transitions nucléaires ; il est possible par exemple, de résoudre par une telle méthode des interactions quadripolaires inférieures à la largeur de raie.

cléaire  $I = \frac{1}{2}$  (phosphore) est donné dans la figure 1. L'écart principal  $h\nu_e$  est dû au spin électronique

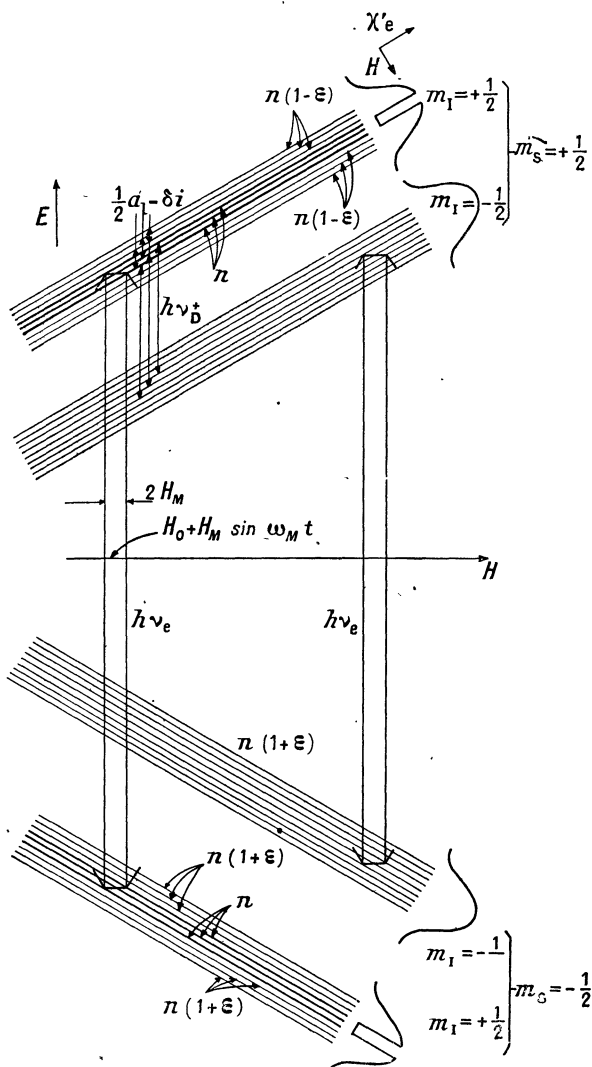


FIG. 1. — Représentation schématique du diagramme des niveaux d'énergie d'un électron donneur dans le silicium dopé au phosphore. Nous supposons pour simplifier que le champ de microondes sature complètement une partie de la ligne  $m_I = +1/2$ . Dans la technique ENDOR une désaturation partielle (c'est-à-dire un accroissement du signal) est observée lorsque les transitions «  $a_{I-Si}$  » ou «  $a_D$  » sont induites. En haut à gauche de la fig., au lieu de  $\frac{1}{2} a_1 - \delta i$ , lire  $\frac{1}{2} a_1 \rightarrow Si$ . En bas à droite (à gauche du crochet) au lieu de  $m_I = -\frac{1}{2}$  lire  $m_I = -\frac{1}{2}$ .

dans un champ magnétique externe et se produit à une fréquence de microondes. L'écart suivant, plus petit,  $h\nu_D$  dû à l'interaction hyperfine avec le donneur, est de l'ordre de dizaines de Mc/s et peut encore être résolu par les méthodes ordinaires de la résonance paramagnétique. L'interaction hyperfine avec les  $^{29}Si$  s'étend depuis quelques Mc/s

jusqu'à pratiquement zéro pour ceux des  $^{29}Si$  qui sont très éloignés du donneur et n'interagissent donc pas avec le spin électronique. Dans la figure 1 ces interactions sont représentées pour des raisons de simplicité comme des niveaux discrets bien qu'en pratique la largeur de chaque niveau soit supérieure à la distance qui les sépare. Dans une expérience de résonance électronique ordinaire ces niveaux ne sont donc pas résolus et constituent la cause de la largeur de raie observée.

La figure 1 illustre aussi d'une façon schématique la méthode utilisée dans une expérience de double résonance. Le champ magnétique est centré sur la ligne  $m_I = +\frac{1}{2}$  et modulé par la quantité

$H_M \cos \omega_M t$ ; la fréquence de modulation était dans nos expériences de 100 cps. On applique alors le champ de microondes et la ligne est saturée. Dans la figure 1 cette situation est indiquée en faisant la population des deux états électroniques supérieur et inférieur égale à  $n$  ce qui correspond à la saturation complète. Ici  $n$  est le nombre total de donneurs divisé par le nombre de niveaux indiqués. Les autres niveaux ne sont pas perturbés et leurs populations relatives sont données par les facteurs de Boltzmann électroniques  $\epsilon \approx \mu_e H/kT$ . Si l'on modifie alors la fréquence radio, la population de l'un des niveaux électroniques représentés sera changée toute les fois que la condition de résonance sera satisfaite pour un noyau  $^{29}Si$  particulier. Ce changement de populations se manifestera par un changement dans le signal de résonance *électronique* et sera enregistré en même temps que la fréquence nucléaire pour laquelle il se produit.

Dans la figure 2 on montre les résultats expérimentaux dans du silicium dopé au phosphore ( $5 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>,  $T = 1,2$  °K  $\nu_e \approx 9\,000$  Mc/s) le champ magnétique étant dirigé suivant les différentes directions cristallines. Le centre de gravité des lignes individuelles (numérotées dans la figure A, B, C, D) est indépendant de l'orientation du champ magnétique constant et se produit à une fréquence  $\nu_{I-Si}$  donnée par

$$h\nu_{I-Si} = -\frac{\mu_{Si}}{I_{Si}} H \pm \frac{8\pi}{3} \frac{\mu_{Si}}{I_{Si}} |\mu_e| |\Psi(r_i)|^2 \quad (1)$$

où le premier terme représente la fréquence de Larmor non perturbée des  $^{29}Si$  et où le second terme résulte du terme de contact de l'interaction hyperfine de l'électron du donneur avec le noyau de  $^{29}Si$  placé au  $l^{ème}$  site cristallin. La structure additionnelle des raies (voir fig. 2) a été étudiée en détail [6] en fonction de l'angle entre le champ magnétique et les axes cristallins.

Avant toute comparaison entre théorie et expérience il est nécessaire d'assigner chacune des lignes ENDOR à un site particulier du réseau de silicium. Ce n'est pas là une tâche triviale car les

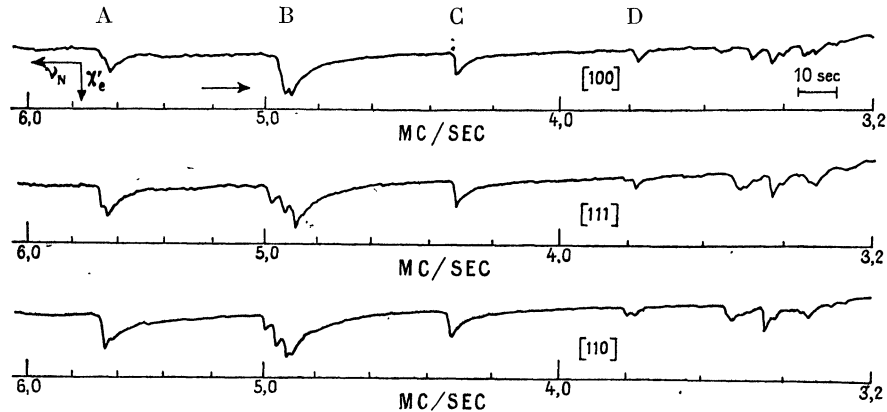


FIG. 2. — Signal d'ENDOR obtenu dans le silicium dopé au phosphore. ( $\rho = 0,18 \Omega\text{-cm} \approx 5 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3$ ,  $T = 1,2 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $\nu_e \approx 9\,000 \text{ Mc/s}$ ,  $H_0 = 3\,206,2 \text{ }^\circ\text{G}$ .) Les raies représentent les interactions hyperfines de l'électron donneur avec les noyaux de  $^{29}\text{Si}$  à différents sites cristallins. Noter le changement de structure de ces lignes lorsque la direction du champ magnétique varie.

interactions hyperfines avec les  $^{29}\text{Si}$  ne décroissent pas d'une façon monotone lorsqu'on s'éloigne du noyau donneur. Pour comprendre ce point nous décrivons brièvement les résultats de la théorie des donneurs peu profonds [4].

Kohn et Luttinger montrent que la fonction d'onde d'un donneur dans l'état fondamental peut être représentée par une combinaison linéaire de six fonctions d'ondes qui correspondent aux six minima de la bande de conduction minima, qui pour le silicium se trouvent dans les directions [100]. Cependant la position du minimum  $k_0/k_{\text{max}}$  de la bande de conduction n'est pas connue. Les fonctions d'onde ont la forme

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{j=1}^N F^j(r) u^j(r) e^{ik_0^j r} \quad (2)$$

où  $N$  est le nombre de minima équivalent,  $u^j(r) e^{ik_0^j r}$  est l'onde de Bloch au minimum  $j$  et  $F^j(r)$  est une fonction enveloppe hydrogénoïde obtenue en résolvant une équation de Schrödinger qui comporte une masse effective obtenue à partir de la valeur expérimentale de l'énergie de liaison du donneur. A partir de l'équation (2) nous voyons qu'à l'emplacement du donneur les six fonctions d'onde s'ajoutent et  $|\Psi(0)|^2$  aura une valeur appréciable.

Cependant lorsque  $r$  croît les termes  $e^{ik_0^j r}$  produiront des interférences entre les six fonctions d'ondes. Puisque les effets d'interférences dépendent de la position du minimum de la bande de conduction la comparaison avec la théorie des résultats d'une expérience ENDOR devrait donner une valeur de  $k_0$ . Comme on l'a déjà dit, la difficulté de cette comparaison réside dans le fait que par suite des effets d'interférences la valeur de  $|\Psi(r_i)|^2$  à l'emplacement du  $i^{\text{ème}}$  silicium ne décroît pas d'une façon monotone lorsque  $r_i$  croît.

Si nous n'avions à notre disposition que la partie isotrope de l'interaction hyperfine la corrélation entre les lignes observées et l'interaction avec un silicium placé à un site  $r_i$  déterminé serait pratiquement impossible. Heureusement deux critères supplémentaires facilitent l'identification. L'un est l'amplitude relative d'une ligne ENDOR qui doit être consistante avec le nombre de sites cristallins occupés et l'autre est la structure additionnelle de chaque ligne. De la variation angulaire de cette structure on peut déduire la symétrie du site cristallin considéré par rapport au centre d'impuretés.

Les détails [6] du processus d'identification sont assez longs et ne seront pas reproduits ici. Les résultats obtenus pour le silicium dopé au phosphore sont donnés dans la table ci-dessous :

TABLE

INTERACTIONS HYPERFINES DANS LE SILICIUM DOPÉ AU PHOSPHORE

SITE CRISTALLIN	INTERACTION HFS EXP $1/2 a_{\text{Si}}$ EN MC/S	INTERACTION HF PRÉDITE PAR LA THÉORIE DE KOHN ET LUTTINGER EN PRENANT $k_0/k_{\text{max}} = 0,85$
400	3,0	4,0
440	2,3	1,6
333	1,6	1,2
555	1,1	1,1

Le numérotage des sites cristallins est tel qu'une unité correspond à la distance entre plus proches voisins et les axes sont choisis le long des directions [100]. Il faut noter que  $k_0/k_{\max}$  est utilisé dans la théorie de Kohn et Luttinger comme un paramètre ajustable. La valeur 0,85 correspond à l'accord optimum pour toutes les interactions hyperfines résolues, les impuretés étant l'antimoine le phosphore et l'arsenic. Aucune des interactions hyperfines étudiées expérimentalement ne s'écarte de plus de 50 % des prévisions théoriques. Les écarts les plus importants ont été trouvés pour les impuretés d'arsenic qui sont les donneurs les plus fortement liés (c'est-à-dire ayant la plus grande énergie d'ionisation) et pour les silicium les plus voisins du donneur. Il n'y a là rien de surprenant car c'est dans ces deux cas que l'approximation de masse effective utilisée par Kohn et Luttinger est le moins valable. Cependant leur théorie ne semble pas prédire correctement la valeur de l'interaction anisotrope dont la valeur est quelques pour cent de la partie isotrope. Une discussion plus détaillée de ce travail est en préparation. Dans toute la discussion précédente nous avons supposé une totale absence de diffusion de spin (c'est-à-dire une ligne dont l'élargissement était complètement inhomogène). Néanmoins, on trouve que si une partie de la raie de résonance électronique est saturée une saturation transversale est transmise à d'autres parties de la ligne qui sont séparées de la partie saturée par l'intervalle de fréquence donné par l'équation (1). Ce processus de diffusion de spin « discret » comporte le retournement de noyaux de  $^{29}\text{Si}$  (dont les fréquences de Larmor sont données par l'équation (1)) et il est capable de saturer la ligne entière.

On notera que la figure 2 représente seulement une partie du spectre de double résonance. En plus de l'interaction hyperfine avec le donneur on observe également un signal à une fréquence qui dépend de l'intensité du champ magnétique d'hyperfréquence. Ce phénomène est semblable à la « saturation rotatoire », discutée par A. G. Redfield [7] dans les expériences de résonance nucléaire.

En conclusion je voudrais remercier les Docteurs P. W. Anderson et W. Kohn pour de nombreuses et utiles discussions ainsi que Monsieur E. A. Gere pour son aide expérimentale.

#### RÉFÉRENCES

- [1] FEHER (G.), *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 834.
- [2] FEHER (G.), *Phys. Rev.*, 1957, **105**, 1122.
- [3] PORTIS (A. M.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
- [4] KOHN (W.) et LUTTINGER (J. M.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1721 ; 1955, **98**, 915.
- [5] FLECHTER (R. C.), YAGER (W. A.), PEARSON (G. L.),

HOLDEN (A. N.) et MERRITT (F. R.), *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 1392.

[6] FEHER (G.) (à paraître).

[7] REDFIELD (A. G.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1787.

#### DISCUSSION

*M. Abragam.* — Quel est le rapport du couplage anisotrope des donneurs avec  $^{29}\text{Si}$  au couplage scalaire ?

*G. Feher.* — Il varie avec la distance. En général inférieur à  $\frac{1}{10}$ .

*M. Dehmelt.* — Voudriez-vous expliciter les termes : contribution contact et contribution d'une fonction d'onde p.

*G. Feher.* — Par le terme de contact je veux parler de l'interaction isotrope habituelle type Fermi Segré, qui provient des termes en II de l'Hamiltonien. De plus on peut avoir une interaction dipole-dipole entre les électrons et le noyau  $^{29}\text{Si}$ . Si la fonction d'onde électronique est une fonction d'onde p il en résulte une interaction anisotrope.

*M. Schneider.* — Peut-on mettre en évidence dans le spectre de double résonance l'effet d'imperfections telles que des dislocations ?

*G. Feher.* — L'effet des dislocations n'a pas encore été étudié. Toutefois on a observé l'effet de la présence d'autres impuretés.

Si on introduit moins de 1 % de Ge dans Si, les raies de double résonance sont élargies d'un ordre de grandeur. Également l'introduction d'accepteurs provoque un signal à la fréquence de Larmor du noyau accepteur. Il est dû à ceux des noyaux accepteurs qui ne sont que très faiblement couplés aux électrons du donneur.

*M. Solomon.* — Si l'on reste sur la raie électronique assez longtemps est-ce que l'on finit par saturer toute la raie ?

*G. Feher.* — Oui, au bout de quelques minutes.

*M. Wolf.* — Quel est le rayon de l'orbite électronique dans le silicium dopé au Phosphore ?

*G. Feher.* — Le rayon intervient dans la fonction enveloppe  $F(r)$ . Suivant Kohn ce n'est pas une fonction isotrope de sorte que le terme rayon ne convient pas exactement. Toutefois l'ordre de grandeur d'un rayon moyen est d'environ 20 Å.