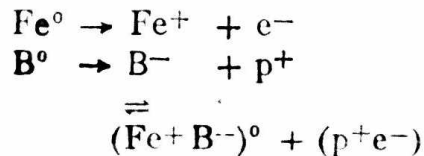


# NHỮNG CHUYỂN DỜI «CẤM» TRONG PHỔ EPR CỦA CẶP $(Fe^+ B^-)^0$ TRONG SILIC

Hồ Sung

## 1. Mở đầu:

Do có độ linh động và nồng độ cao, nên sắt là một nguyên tố thường có mặt trong các vật liệu bán dẫn đặc biệt trong đơn tinh thể Silic. Trong Silic, sắt chiếm vị trí giữa nút mạng và hoạt động như tạp chất Donor. Nồng độ của nó có thể đạt được  $2 \times 10^{16}$  ng tử/cm<sup>3</sup>. Do năng lượng di động của nó đủ nhỏ (0,69 eV) nên sắt dễ dàng tương tác với nhau hoặc với các nguyên tử Acceptor có mặt trong tinh thể để tạo thành các cluster của sắt hoặc các complex sắt – Acceptor theo phản ứng sau đây:



Liên kết giữa sắt và các Acceptor trong các cặp này là liên kết ion nên nó không bền và dễ dàng bị phá vỡ bởi nhiệt độ. Bên cạnh cặp Sắt – Acceptor còn có cặp  $(p^+ e^-)$ . Vì vậy sự tạo cặp dẫn đến làm giảm độ linh động của hạt tải điện và do đó làm giảm độ dẫn của đơn tinh thể Silic. Sắt trong Silic rất hoạt động về phương diện điện, các trạng thái điện tích của nó có thể thay đổi từ màu này sang màu khác tùy thuộc chế độ xử lý mẫu và nhiệt độ. Các mức năng lượng của nó đã được xác định bởi các phép đo DLTS chứng tỏ rằng mức  $E_c - 0,5$  eV tương ứng với cặp  $(Fe^+ B^-)^0$ . Ngoài ra còn nhiều mức khác nữa tương ứng với sắt.

Cấu trúc điện tử của nhiều cặp giữa kim loại chuyển dời như (Cr, Mn, Fe) với các acceptor như (B, Al, Ga, Zn, In, Au và Pt) đã được mô tả trong công trình rất cò đọng của Ludwig và Woodbury<sup>2</sup>; Tất cả các cặp này (trừ cặp FeIn) nhận hướng [111] làm trục của cặp và riêng cặp FeIn thì nhận hướng [001]. Trong các cặp này, các Ion kim loại chuyển dời có cấu trúc điện tử tương tự như của các Ion cô lập. Trong khi đó các Ion acceptor lại có vỏ kín điện tử. Tác dụng chính của Ion acceptor là chỉ làm biến dạng không gian lập phương bao quanh Ion kim loại. Vì vậy các số hạng trong toán tử Spin – Hamilton là không lập phương, điều này phản ánh tính phức tạp của phổ EPR của các cặp này.

Phổ EPR của cặp  $(Fe^+ B^-)^0$  được nghiên cứu bởi nhiều tác giả [2, 3, 4]. Phổ của cặp này bao gồm 3 đường cấu trúc tinh vi [3] tương ứng với bốn trục tương [111], khi từ trường H nằm trong mặt phẳng [110]. Các đường cấu trúc tinh vi có sự phụ thuộc góc rất mạnh. Khi góc  $\theta = 55^\circ$  thì cả 3 đường này trùng khít với nhau. [3]. Cặp (FeB) có  $J = 3/2$  nhưng lại có hằng số tách phổ khi không có từ trường ngoài rất lớn  $2D \gg hv^2$  ( $v$ : tần số sóng siêu cao tần) cho nên chỉ

chuyển dời giữa các mức  $M \pm 1/2$  là được quan sát. Trong trường hợp đơn giản nhất, các đường cấu trúc tinh vi bị phân tách thành  $(2I_1+1)(2I_2+1)$  thành phần cấu trúc tinh vi. Đối với  $Fe^{57}$  ( $I = 1/2$ ) đối với B ( $I = 3/2$ ). Dạng của cấu trúc siêu tinh vi phụ thuộc rất nhiều vào giá trị  $D^2$ .

## 2. Phương pháp thực nghiệm:

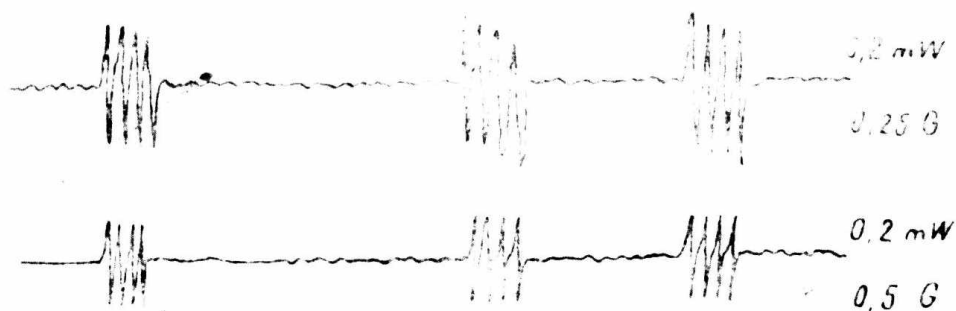
Các mẫu được dùng trong nghiên cứu là Silic loại p pha tạp Bor với điện trở suất từ 1, 1.5 đến 2  $\Omega\text{cm}$ . Kích thước mẫu  $2 \times 3 \times 20\text{mm}^3$ . Sắt được khuếch tán vào tinh thể theo hai cách: trực tiếp và ngẫu nhiên. Cách trực tiếp là cho sắt phủ lên bề mặt mẫu ở trong chân không sau đó nung nóng đến nhiệt độ  $1150^\circ\text{C}$  dưới luồng hơi Argon trong khoảng thời gian 4 giờ và làm lạnh đột ngột đến nhiệt độ Nitơ lỏng. Lớp  $SiO_2$  và các tạp chất khác ở bề mặt được làm sạch nhờ hỗn hợp Axit  $HNO_3 : HF$  với tỉ lệ 3 : 1 trong thời gian 4 phút. Cách thứ hai cũng tiến hành tương tự như trên chỉ khác là không cho sắt phủ lên mặt mẫu.

Phổ EPR được ghi trên máy trong dải X. Từ trường H nằm trong mặt phẳng [110] của mẫu. Các phép đo được tiến hành ở nhiệt độ thấp ở trên các mẫu với các loại điện trở suất từ 1, 1.5 đến 2  $\Omega\text{cm}$ . Trên máy Varian 20 của Phòng thí nghiệm Cộng hưởng từ, trường Đại học tổng hợp Karl-Marx Leipzig, (CHDC Đức).

## 3. Kết quả:

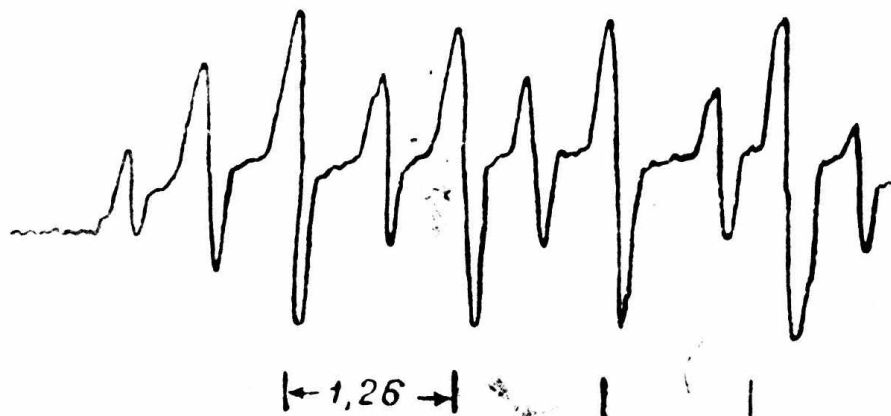
Trong tất cả các mẫu đều quan sát được các đường phổ của  $Fe^0$ ,  $Fe^+$  và cặp (FeB). Các đường phổ của  $Fe^0$  và  $Fe^+$  là đồng nhất và không có sự phụ thuộc góc. Cường độ của các đường này là đủ mạnh và thay đổi khi điện trở suất của mẫu khác nhau. Cường độ phổ của  $Fe^0$  mạnh nhất ở mẫu có điện trở suất lớn trong khi cường độ của  $Fe^+$  mạnh nhất khi điện trở suất của mẫu nhỏ. Phổ EPR của  $Fe^+$  chỉ có một đường ở tại  $g = 3.534$  [2, 3] và không quan sát thấy cấu trúc siêu tinh vi. Điều đó chứng tỏ rằng nồng độ của đồng vị  $Fe^{57}$  rất ít trong các mẫu đã được nghiên cứu.

Sau thời gian 1 ngày giữ mẫu ở nhiệt độ phòng, cường độ của phổ của các Ion sắt có lập  $Fe^+$  và  $Fe^0$  giảm xuống rõ rệt trong khi đó phổ của (FeB) lại tăng lên. Sau khoảng thời gian 3 ngày phổ của  $Fe^0$  và  $Fe^+$  hoàn toàn biến mất còn phổ của (FeB) tăng lên hệ số 3 và giữ ổn định đến những lần đo sau. Cả ba đường cấu trúc tinh vi của cặp (FeB) đều có sự phụ thuộc góc và đều bị phân tích thành 10 đường cấu trúc tinh vi. Các đường này có biên độ rất lớn và có sự phụ thuộc góc rõ rệt. Hình vẽ 1 là phổ cấu trúc siêu tinh vi của 3 đường này. Phổ này ghi được ở nhiệt độ 18,5 K ở tần số  $\nu = 9,12$  GHz. Khi góc giữa cường độ từ trường H và trục của cặp (Hướng 111) bằng  $60^\circ$  với biên độ biến điệu và công suất sóng siêu cao tần khác nhau.



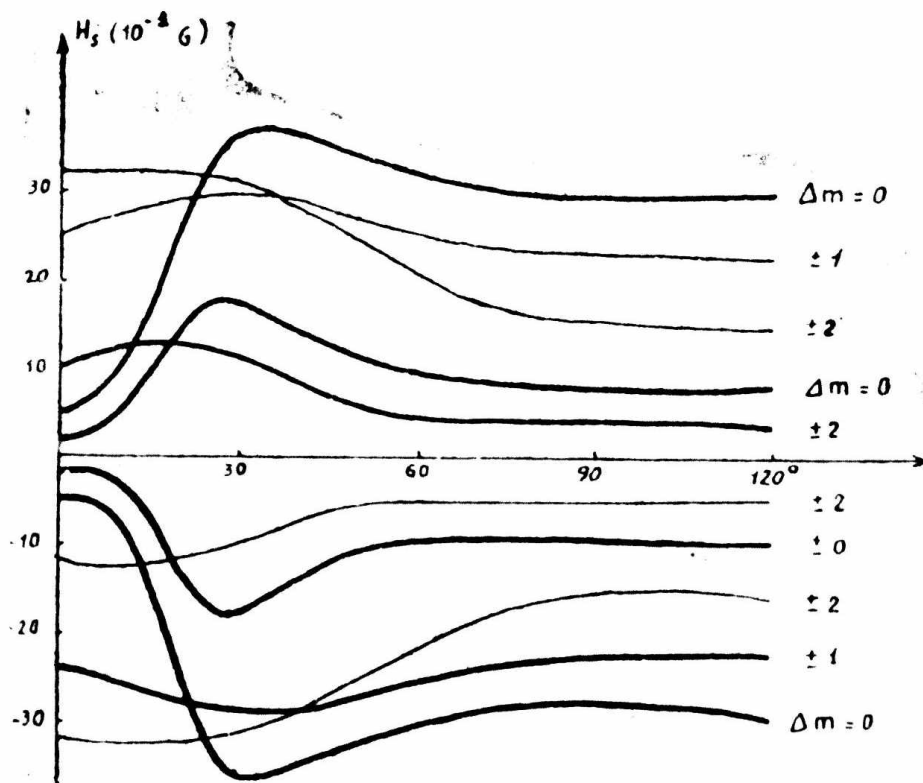
Hình 1. Phổ EPR của cặp  $(Fe+B)^0$

Nếu mở rộng giới hạn đo thì cả ba đường cấu trúc tinh vi nói trên đều bị phân tách thành 10 đường cấu trúc siêu tinh vi. Hình 2 ghi phổ của các đường này tương ứng với hướng của từ trường theo các trục tinh thể.



Hình 2. Phổ cấu trúc siêu tinh vi của cặp (FeB) trong Si khi  $H \parallel [100]$

Sự phụ thuộc góc của các đường cấu trúc siêu tinh vi nói trên mô tả ở hình 3



Hình 3. Sự phụ thuộc góc của các đường HFS

#### 4. Phân tích kết quả :

Từ phổ EPR đã quan sát thấy ngay rằng có 4 đường có biên độ lớn rõ rệt ở tất cả các góc  $\theta$  khác nhau. Các đường này chính là chuyển dời tương đương với  $\Delta M = \pm 1$  và  $\Delta m = 0$  ( $M$  số lượng tử từ điện tử,  $m$  là số lượng tử từ hạt nhân). Nguyên nhân của nó là do tương tác siêu tinh vi của các điện tử không tạo cặp (spin bằng 3/2) với mômen spin nhân của đồng vị  $B^{11}$  ( $I = 3/2$ ).

Phổ cấu trúc siêu tinh vi với spin nhân của  $Fe^{57}$  không được quan sát do nồng độ của nó quá ít như đã nói ở trên. Ở cặp  $(Fe^{+}B^{-})^0$  hằng số tách phổ không có từ trường ngoài  $D$  là rất lớn ( $2D \gg hv$ )<sup>2</sup>, đồng thời hằng số siêu tinh vi không đồng nhất cho nên phổ năng lượng tương ứng với chuyển dời này có dạng rất phức tạp với các số hạng không chéo dạng  $(S_z S_+)$   $(S_- I_+)$   $(S_z S_-)$   $(S_+ I_-)$  làm xuất hiện những chuyển dời cấm tương ứng với dạng  $(\Delta M = \pm 1, \Delta m = \pm 1, \pm 2...)$  [3]. Cả chuyển dời được phép ( $\Delta m = 0$ ) lẫn chuyển dời không được phép ( $\Delta m = \pm 1, \pm 2$ ) đều có sự phụ thuộc góc rất rõ rệt. Sự phụ thuộc góc này không những được phản ánh bởi vị trí của chúng trong từ trường mà cả ở biên độ của chúng nữa. Khi  $H \parallel [111]$  biên độ của các chuyển dời cấm và chuyển dời được phép có giá trị nhỏ nhất. Giá trị  $D$  lớn tới mức lý thuyết nhiều loạn chỉ được áp dụng đối với một số góc mà có  $\sin 2\theta$  đủ nhỏ. Với các góc  $\theta$  trong khoảng từ  $18-76^\circ$ , biên độ của các chuyển dời cấm có giá trị gần bằng biên độ của chuyển dời được phép. Vì vậy việc tính toán chính xác các mức năng lượng chỉ có thể nhờ máy tính điện tử.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K. Graff and H. Pieper J. Electrochem. Soc 128, 669 (1981)
2. G. W. Ludwig and Woodbury, Solid state Phys. 13, 223 (1962)
3. A. Abragam and B. Bleaney Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions — Clarendon Press Oxford 1970

Хо Шунг

### ЗАПРЕЩЕННЫЕ СВЕРХТОНКИЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЕКТРЕ EPR ( $F_2 - B$ ) — ПАРЫ В КРЕМНИИ

Рассмотрены десять линий сверхтонкой структуры обусловленных запрещенными переходами ( $\Delta M = 1, \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ ) вызываемыми бором. Наблюдена полная угловая зависимость этих сверхтонких расщеплений.

Ho Sung

### FORBIDDEN HYPERFINE TRANSITION IN EPR — SPECTRUM OF $(FeI) - PAIR$ IN SILICON

Ten lines of the hyperfine structure which are caused by forbidden transition ( $\Delta M = 1, \Delta m = 0, \pm 1, \pm 2$ ) due to boron were observed. The complete angular dependence of these hyperfine splittings was measured.

Bộ môn Vật lý chất rắn

Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội

Nhận bài ngày 1-10-1986