

# Электронный парамагнитный резонанс взаимодействующих спинов в $n$ -Ge. I. Спектр и $g$ -фактор

© А.И. Вейнгер<sup>¶</sup>, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек, С.И. Голощапов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 20 ноября 2006 г. Принята к печати 30 ноября 2006 г.)

Изучено изменение спектра электронного парамагнитного резонанса и  $g$ -фактора, обусловленное взаимодействием спинов в изоляторном состоянии  $n$ -Ge:As вблизи фазового перехода изолятор–металл. Обнаружено, что в этой области происходит уменьшение  $g$ -фактора с ростом уровня легирования, и в непосредственной близости от перехода появляется анизотропия  $g$ -фактора. Проанализировано влияние компенсации и возникающего антиферромагнитного упорядочения на величину  $g$ -фактора. Показано, что с приближением к точке перехода резко возрастает высокотемпературная граница наблюдения электронного парамагнитного резонанса.

PACS: 71.20.Mq, 71.30.+h, 76.30.Da

## 1. Введение

Как известно, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) в окрестности фазового перехода изолятор–металл (ИМ) в полупроводниках [1–4] претерпевает ряд изменений, связанных с взаимодействием спинов. Первые измерения ЭПР взаимодействующих спинов были проведены в  $n$ -Si:P [1]. В этом материале вблизи фазового перехода в изоляторном состоянии наблюдалось исчезновение сверхтонкой структуры и антиферромагнитный сдвиг резонансной линии. Значительно позже был исследован ЭПР в  $n$ -Ge:As главным образом в металлическом состоянии [2]. В этом состоянии резонансные линии имели дайсоновскую форму, что связано с высокой проводимостью образцов. Кроме того, наблюдалось увеличение ширины резонансной линии по мере увеличения степени компенсации образцов. Анализ ЭПР-спектров в  $4H$ -SiC:N и  $n$ -Ge:As в изоляторном состоянии [3,4] позволил установить резкое уменьшение концентрации одиночных спинов по мере приближения к критической точке фазового перехода ИМ и существование антиферромагнитного сдвига резонансной линии в области перехода, качественно такого же, как в Si.

Оказалось, что во всех исследованных материалах наиболее заметные изменения ЭПР-спектров наблюдаются в основном в изоляторном состоянии. В связи с этим в настоящей работе нами проведено более глубокое изучение магнитных свойств  $n$ -Ge:As в этом состоянии вблизи фазового перехода ИМ. При приближении к критической концентрации наряду с исчезновением сверхтонкой структуры и расширением температурного диапазона наблюдения ЭПР были обнаружены существенные изменения  $g$ -фактора: уменьшение его значения, зависимость от компенсации и температуры, а также появление анизотропии в непосредственной близости от точки фазового перехода. Далее приводится описание и обсуждение этих результатов.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Основная серия экспериментальных образцов изготавливалась по технологии нейтронного трансмутационного легирования. Исходные некомпенсированные образцы Ge:As имели концентрацию приблизительно  $3.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . В результате введения трансмутационной акцепторной примеси Ga получена серия образцов, компенсация которых зависела от флюенса тепловых нейтронов, а концентрация основной примеси As оставалась практически постоянной. Параметры образцов представлены в табл. 1. Расчет разностной концентрации доноров и акцепторов производился из эффекта Холла с помощью калибровочных кривых, учитывающих изменение коэффициента Холла в зависимости от магнитного поля, концентрации примесей и температуры [5].

Из таблицы видно, что в полученной серии компенсированных образцов концентрация электронов  $n = N_D - N_A$  уменьшается от  $3.58 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при компенсации  $K = 0$  до  $0.98 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $K = 0.8$ , перекрывая таким образом значительную область изоляторного состояния, примыкающую к точке перехода ИМ ( $n_C = 3.7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $K = 0$ ). Такой набор образцов позволил с малым шагом проследить за изменением параметров ЭПР взаимодействующих спинов и связать это взаимодействие с изменением основных параметров полупроводника.

Кроме того, измерения производились и на некомпенсированных образцах с разным уровнем легирования (образцы 16–19) для того, чтобы сравнить влияние компенсации на взаимодействие спинов, причем три из таких образцов (17–19) являлись изоляторными, а образец 16 — металлическим.

Все образцы имели форму плоских параллелепипедов, размеры  $10 \times 3.5 \times 1$  мм и были ориентированы так, как показано на рис. 1, а. Вращение образца при записи спектров происходило вокруг оси [110], так что при повороте его на  $90^\circ$  магнитное поле  $H$  переходило

<sup>¶</sup> E-mail: anatoly.veinger@mail.ioffe.ru

Таблица 1. Параметры образцов

№ образца	Концентрация электронов $n_n, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	Концентрация мышьяка $N_{As}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	Компенсация $K = N_{Ga}/N_{As}$
1	3.58	3.58	0
2	3.49	3.63	0.04
3	3.25	3.76	0.14
4	3.00	3.89	0.23
5	2.86	3.97	0.28
6	2.35	4.24	0.44
7	2.13	4.36	0.51
8	1.95	4.46	0.56
9	1.91	4.48	0.57
10	1.89	4.49	0.58
11	1.56	4.67	0.67
12	1.52	4.69	0.68
13	1.44	4.73	0.69
14	1.41	4.75	0.70
15	0.98	4.98	0.80
16	5.75	5.75	0
17 (1)	3.58	3.58	0
18	1	1	0
19	0.2	0.2	0

из положения  $\parallel[101]$  в положение  $\parallel[100]$ . Заметим, что главные оси долин зоны проводимости в Ge расположены вдоль направлений  $[111]$  и поле  $H \parallel [100]$  имеет одинаковые углы со всеми главными направлениями долин.

Для измерения спектров ЭПР в образцах использовался ЭПР-спектрометр E-112 „Varian“, работающий на частоте 10 ГГц, с криостатом ESR-9 „Oxford Instruments“, что позволяло записывать спектры в широком диапазоне температур от 3.2 до 300 К. Обычно при температурах выше 100 К спектры уширялись и исчезали. С уменьшением уровня легирования в серии некомпенсированных образцов максимальная температура наблюдения ЭПР уменьшалась от приблизительно 100 до 10 К. В серии же компенсированных образцов она практически не изменялась.

При записи сигналов ЭПР возникали особенности, связанные с увеличением проводимости наиболее сильно легированных образцов в области гелиевых температур. Они заключались в изменении добротности резонатора, которая с ростом проводимости сначала уменьшалась из-за увеличения нерезонансного СВЧ-поглощения, затем вновь начинала увеличиваться, когда поглощение падало из-за уменьшения толщины скин-слоя. Для учета этой особенности использовался резонатор с двумя пучностями магнитной компоненты СВЧ-поля. При определении концентрации спинов одновременно с сигналом ЭПР от исследуемого образца записывался сигнал от эталона фирмы „Varian“, который имел концентрацию спинов  $2.58 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и  $g = 2.0028$  (образец представляет собой длинную цилиндрическую ампулу диаметром 4 мм, на 1 см длины которой приходит-

ся указанная концентрация). Вычисление концентрации спинов производилось сравнением с этим эталонным образцом.

### 3. Экспериментальные результаты

#### 3.1. Изменение спектра ЭПР вблизи фазового перехода ИМ

На рис. 1, *b* показаны спектры ЭПР Ge:As при температуре  $T = 3.2 \text{ К}$  с приведенной амплитудой для образцов с различной концентрацией примесных электронов. Рисунок показывает, что в изоляторном состоянии вдали от критической точки в спектре еще наблюдается сверхтонкая структура, состоящая из четырех линий,

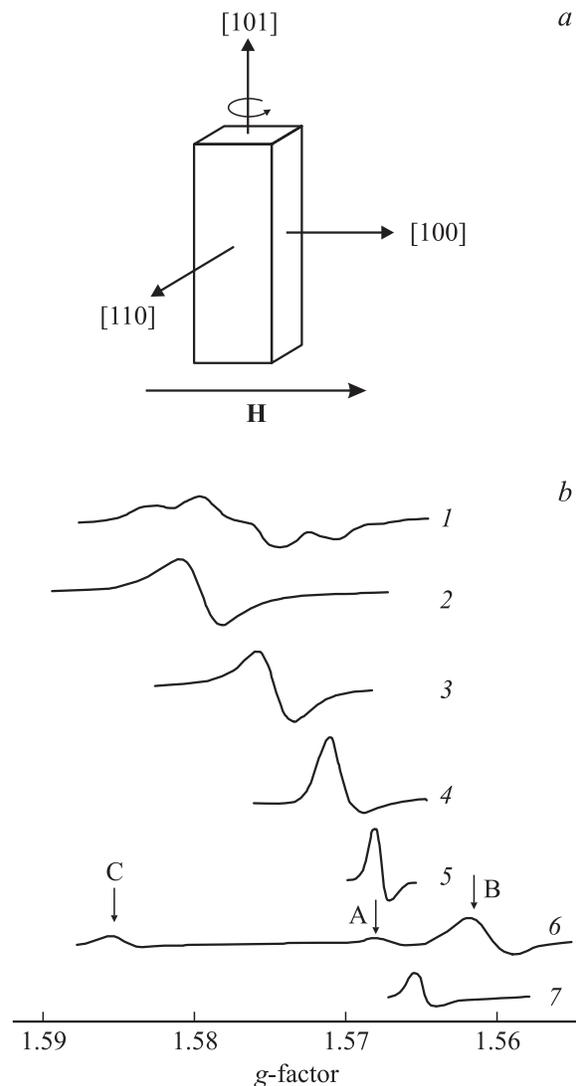
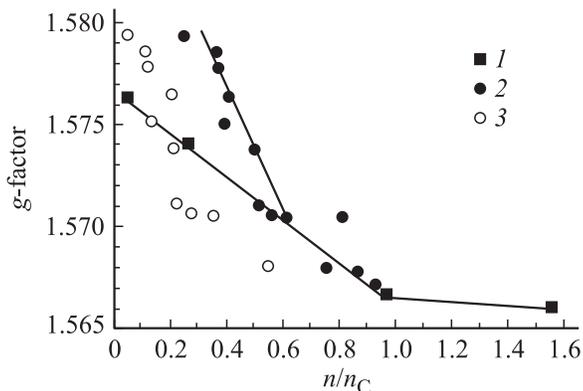


Рис. 1. *a* — геометрия эксперимента, *b* — изменение спектра ЭПР в Ge:As при приближении к фазовому переходу ИМ. Концентрации,  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 0.2, 2 — 0.98, 3 — 1, 4 — 2.35, 5 — 3.58, 6 — 3.58, 7 — 5.75; все спектры, кроме 6, записаны при  $H \parallel [100]$ , спектр 6 записан при  $H \parallel [110]$ , температура записи  $T = 3.2 \text{ К}$ .

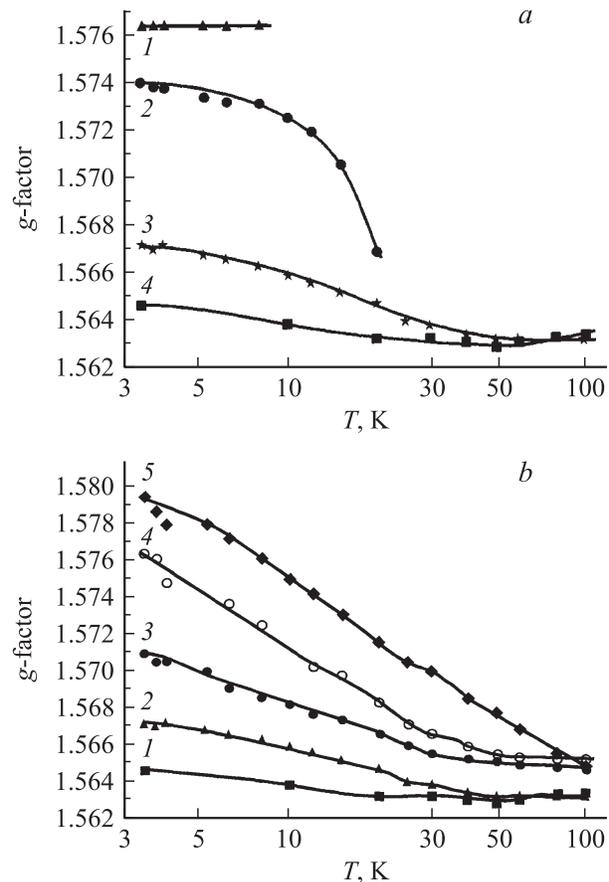
что соответствует спину ядра As ( $I = 3/2$ ) (спектр 1). Увеличение концентрации электронов до  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  приводит к тому, что сверхтонкая структура исчезает и спектр ЭПР содержит одиночную линию, площадь под которой определяется количеством свободных спинов (спектр 2). При дальнейшем увеличении концентрации форма спектральной линии становится дайсоновской, что объясняется появлением скин-эффекта в результате увеличения проводимости образцов (спектры 3 и 4). Аналогичный эффект наблюдался нами ранее при исследовании ЭПР азота в  $4H\text{-SiC}$  [3]. Однако, в отличие от  $4H\text{-SiC}$ , в  $\text{Ge:As}$  линия ЭПР не уширяется при приближении к критической концентрации, а, наоборот, происходит ее сужение. В непосредственной близости от этой концентрации спектр становится анизотропным и число линий начинает зависеть от кристаллографического направления (спектры 5 и 6). На рисунке спектр 6, записанный для магнитного поля  $H \parallel [110]$ , содержит 3 линии (А, В и С). При переходе в металлическое состояние эта анизотропия исчезает и спектр состоит из одной дайсоновской линии (спектр 7).

### 3.2. Изменение $g$ -фактора вблизи фазового перехода ИМ

При увеличении уровня легирования одновременно с изменением числа и формы линий спектра ЭПР происходит уменьшение  $g$ -фактора (увеличение резонансного магнитного поля). Это видно из рис. 1 по смещению резонансной линии в область более сильных полей. Качественно подобное поведение  $g$ -фактора есть хорошо известный факт для Si [6]. На рис. 2 показаны зависимости  $g$ -фактора от электронной концентрации в масштабе критической концентрации для некомпенсированных (черные квадраты) и для компенсированных (черные точки) образцов Ge:As при температуре  $T = 3.2 \text{ К}$ . Там же белыми точками показаны те же



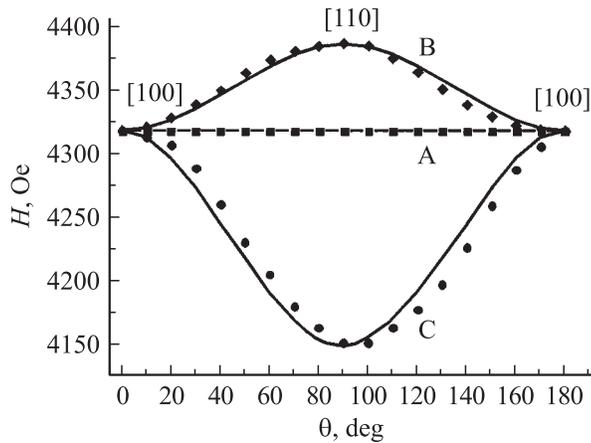
**Рис. 2.** Зависимость  $g$ -фактора в компенсированных (1) и некомпенсированных (2) образцах Ge:As при температуре 3.2 К от концентрации электронов, отнесенной к критической для перехода ИМ ( $n_C$ ); 3 — та же зависимость для компенсированных образцов с учетом зависимости  $n_C$  от компенсации [15].



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $g$ -фактора для некомпенсированных (а) и компенсированных (б) образцов Ge; номера образцов соответствуют табл. 1, а: 1 — 19, 2 — 18, 3 — 17, 4 — 16; б: 1 — 1, 2 — 8, 3 — 11, 4 — 15.

зависимости, но с учетом зависимости критической концентрации от компенсации. Из рисунка видно, что по мере удаления от точки фазового перехода ИМ в сторону изолятора происходит заметное увеличение  $g$ -фактора. Оно является линейным для некомпенсированных образцов при уменьшении концентрации от  $3.58 \cdot 10^{17}$  до  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В металлическом состоянии  $g$ -фактор также растет с уменьшением концентрации, но гораздо медленнее. Точка излома, как видно из рисунка, совпадает с критической концентрацией. Аналогично поведение  $g$ -фактора и для компенсированных образцов в области компенсаций  $0.5 > K > 0$ . Самый быстрый рост  $g$ -фактора с компенсацией происходит в области  $K > 0.5$ .

Еще более сильное различие наблюдается для температурных зависимостей  $g$ -фактора компенсированных и некомпенсированных образцов. На рис. 3 показано изменение  $g$ -фактора для некомпенсированных (рис. 3, а) и компенсированных образцов (рис. 3, б). Из рисунка видно что в относительно слабелегированном некомпенсированном образце (кривая 1) с концентрацией мышьяка  $N_{\text{As}} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$   $g$ -фактор не зависит от



**Рис. 4.** Зависимость положения резонансных линий от угла между направлением магнитного поля  $H$  и направлением  $[100]$  для некомпенсированного образца 17(1) при температуре  $T = 3.2$  К.

температуры, но ЭПР наблюдается только при температурах ниже 10 К. При увеличении концентрации As до  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (кривая 2) появляется зависимость  $g$ -фактора от температуры, очень слабая ниже 10 К и очень резкая при более высоких температурах. При этом зависимость можно проследить только до температуры 20 К, выше которой сигнал ЭПР исчезает.

В более сильно легированном образце (кривая 3) с  $N_{As} = 3.58 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , который находится в изоляторном состоянии, но в непосредственной близости от критической точки, и в металлическом образце (кривая 4) с  $N_{As} = 5.75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  [7]  $g$ -фактор уменьшается с ростом температуры, но эта зависимость слаба, а сам спектр ЭПР наблюдается вплоть до температуры 100 К. При высоких температурах выше 40 К  $g$ -факторы для обоих образцов практически совпадают.

В компенсированных образцах по мере увеличения компенсации и уменьшения электронной концентрации происходит увеличение  $g$ -фактора (резонансная линия сдвигается в слабые магнитные поля). С ростом температуры происходит уменьшение  $g$ -фактора (резонансная линия сдвигается в область сильных полей), причем зависимость от температуры усиливается с ростом компенсации таким образом, что при высокой температуре (80–100 К)  $g$ -факторы для всех компенсированных образцов практически совпадают.

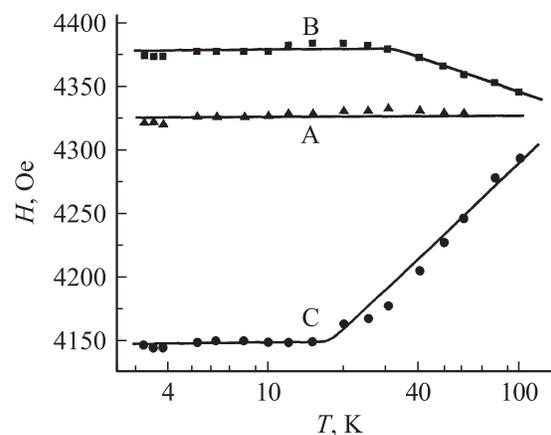
Наблюдается явная температурная область существования ЭПР от компенсации образца. При одной и той же холловской концентрации  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в некомпенсированном образце 18 (рис. 3, *a*, кривая 2) сигнал ЭПР наблюдается только до 20 К, а в компенсированном до  $K = 0.8$  образце 15 (рис. 3, *b*, кривая 4) сигнал ЭПР наблюдается вплоть до 100 К. Это качественно соответствует поведению верхней границы состояния, когда электроны в основном находятся в примесной зоне, а не в зоне проводимости.

В непосредственной близости от фазового перехода ИМ на изоляторной стороне  $g$ -фактор становится анизотропным. Хорошо известно (см., например, [6]), что мелкие примеси и свободные электроны в кубических полупроводниках, к числу которых относится и Ge, дают изотропный спектр ЭПР. Однако на рис. 4 видно, что в некомпенсированном образце с  $N_{As} = 3.58 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 3.2$  К спектр ЭПР состоит из одной линии, только когда магнитное поле направлено вдоль оси  $[100]$ . Во всех остальных направлениях в плоскости  $(110)$ , в которой вращался образец, спектр ЭПР содержит три линии. Одна из них (самая слабая А) изотропна, а положение двух других (В и С) зависит от угла между направлением магнитного поля и направлением оси  $[100]$ . Максимальное расщепление спектра наблюдается в направлении  $[110]$ . Угловая зависимость положения анизотропных резонансных линий хорошо описывается стандартной зависимостью [6] (систематическая ошибка связана с неточностью гониометра):

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (1)$$

где  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  — наблюдаемые параллельное (совпадающее с  $[100]$ ) и перпендикулярное (совпадающее с  $[110]$ ) значения  $g$ -фактора;  $\theta$  — угол, отсчитываемый от направления  $[100]$ .

На рис. 5 показана температурная зависимость положения резонансных линий в том же образце, когда направление магнитного поля совпадает с направлением оси  $[110]$ . Видно, что в низкотемпературной области ( $T < 20$  К) положение линий не зависит от температуры. При более высоких температурах расщепление анизотропных линий начинает уменьшаться, однако его можно проследить вплоть до  $T = 100$  К. Линейная экстраполяция положения линий в область высоких температур показывает, что расщепление спектра должно исчезнуть при температуре порядка 150 К, когда положение всех линий совпадает.



**Рис. 5.** Температурная зависимость положения резонансных линий в некомпенсированном образце 17(1) при направлении поля вдоль оси  $[110]$ .

Таблица 2. Сдвиг линий ЭПР

№ образца	Расстояние между линиями $\Delta H$ , Э
1	229
2	53.5
3	29
4	104

Наиболее сильная анизотропия  $g$ -фактора наблюдается в некомпенсированном образце 1. В слабо компенсированных образцах 2, 3 и 4 анизотропия гораздо слабее. Величина наблюдаемого расщепления между линиями при направлении поля вдоль оси [110] для этих четырех образцов представлена в табл. 2. В более сильно компенсированных образцах 5–15 резонансная линия становится изотропной. Изотропны и спектры слабо легированных образцов 18 и 19, а также металлического образца 16.

#### 4. Обсуждение результатов экспериментов

Описанные выше эксперименты показывают, что взаимодействие спинов приводит к ряду коренных изменений в спектрах ЭПР кристаллов Ge, выяснению природы которых посвящен настоящий раздел. Напомним, например, что резкое изменение концентрации спинов вблизи точки перехода ИМ связано как с возникновением антиферромагнетизма, так и с возможным появлением кластеров металлической фазы и обсуждалось нами ранее в [8]. В данной публикации мы обсудим причины изменения  $g$ -фактора при приближении к критической концентрации для фазового перехода ИМ. Конкретно нас будет интересовать его зависимость от уровня легирования, компенсации, температуры и направления магнитного поля относительно главных осей кристалла.

##### 4.1. Концентрационное изменение $g$ -фактора

Теория  $g$ -фактора для полупроводников была разработана еще в конце 50-х годов [9]. Согласно этой теории, отклонение величины  $g$ -фактора от его значения для свободного спина определяется спин-орбитальным взаимодействием через эффективную массу электрона и ширину запрещенной зоны полупроводника:

$$g_{\parallel 0} = 2 - (\delta/E_{13})(m_0/m_t - 1), \quad (2a)$$

$$g_{\perp 0} = 2 - (\delta/E_{13})(m_0/m_1 - 1), \quad (2b)$$

где  $g_{\parallel 0}$  и  $g_{\perp 0}$  — главные значения  $g$ -фактора, которые наблюдаются в том случае, когда все электроны находятся в одной из четырех долин зоны проводимости (например, это реализуется при одноосном сжатии вдоль

оси [111]),  $\delta$  — параметр спин-орбитального расщепления,  $E_{13}$  — энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости при  $k = 0$  (центр зоны Бриллюэна),  $m_t$  и  $m_1$  — значения эффективной массы электрона в направлениях главных осей эллипсоида эффективных масс.

При использовании формул (2) следует учесть, что в результате увеличения концентрации примесей могут изменяться два параметра (ширина запрещенной зоны и эффективная масса носителя), которые влияют на величину  $g$ -фактора. Экспериментально установлено [10], что ширина запрещенной зоны в Ge действительно меняется при высоких уровнях легирования, больших чем  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Что касается эффективной массы, то нам не известны экспериментальные или теоретические работы, указывающие на ее изменение с уровнем легирования в Ge. Однако в единственной известной нам работе, посвященной теоретическому изучению изменения эффективной массы и  $g$ -фактора в Si [11], с помощью численных расчетов показано, что как раз в области фазового перехода ИМ (для Si — при концентрациях примесей порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) должно происходить уменьшение как эффективной массы, так и  $g$ -фактора на несколько процентов. Такое поведение  $g$ -фактора качественно согласуется с представленными выше результатами для Ge (рис. 2).

Кроме того, следует учесть и другую возможную причину уменьшения  $g$ -фактора вблизи фазового перехода ИМ. В [8] показано, что вблизи фазового перехода ИМ на изоляторной стороне происходит упорядочение спинов и полупроводник переходит в состояние с локальным антиферромагнитным упорядочением. В случае, если связанные антиферромагнитным образом спины пространственно разнесены, из-за неполной компенсации магнитных моментов противоположно направленных спинов в образце возникают локальные магнитные поля. Проявляющийся в ЭПР одиночный спин почти свободно диффундирует по примесной зоне и должен чувствовать эти поля как некоторое переменное поле частоты  $\Delta f = \nu/r_0$ , где  $r_0$  — среднее расстояние между магнитными моментами в паре,  $\nu$  — скорость носителя заряда. Этот эффект может привести к изменению условия возникновения ЭПР, что можно записать следующим образом:

$$h(f + \Delta f) = g\beta(H + \Delta H), \quad (3)$$

где  $\Delta H$  — дополнительное магнитное поле, которое соответствует добавочной частоте  $\Delta f$ , действующей на спин, во время пролета в зоне действия поля пары,  $h$  — постоянная Планка,  $\beta$  — магнетон Бора.

Исходя из этого появление антиферромагнитно связанных пар в образце может быть причиной сдвига ЭПР в сильные поля. С уменьшением концентрации спинов по сравнению с критической для перехода ИМ концентрация пар уменьшается, что должно приводить к уменьшению  $\Delta f$  и добавочного магнитного поля  $\Delta H$ .

Качественно это согласуется с наблюдаемым при этом увеличением *g*-фактора. Но подобное увеличение происходит и в описанном выше эффекте изменения зонных параметров, когда работают формулы (2).

Нами было обнаружено [8], что компенсация приводит к исчезновению антиферромагнитной фазы. При условиях работы [8] это происходит при  $K \geq 0.5$ . Эта особенность позволяет разделить вклад в смещение *g*-фактора от каждого из отмеченных выше эффектов: спин-орбитального взаимодействия и антиферромагнитного сдвига в магнитном поле пар.

Действительно, как отмечалось выше, при компенсациях  $K < 0.5$  показанные на рис. 2 зависимости *g*-фактора от концентрации электронов близки как для некомпенсированных, так и для компенсированных образцов. При  $K \geq 0.5$  они существенно различаются: для компенсированных образцов *g*-фактор имеет большее значение и возрастает гораздо быстрее, чем для некомпенсированных. Можно предполагать, что это различие связано с тем, что некомпенсированные образцы остаются антиферромагнитными, а компенсированные вследствие влияния хаотических электрических полей и низкой электронной концентрации становятся парамагнитными. В таком случае следует считать, что основное смещение *g*-фактора в сильные поля, которое наблюдается для обоих типов кристаллов, происходит в результате изменения зонных параметров, которые входят в соотношение (2), и только та часть, которая определяет различие значений *g*-факторов в компенсированных и некомпенсированных кристаллах, определяется антиферромагнитным сдвигом.

Эта часть, как видно из рис. 2, увеличивается с уменьшением концентрации электронов, что, на первый взгляд, противоречит соотношению (3). Однако, из-за того, что с уменьшением плотности электронов уменьшается и концентрация металлической фазы, концентрация пар может расти. Действительно, анализ наших экспериментов показал,<sup>1</sup> что с уменьшением концентрации электронов в наших образцах в 2 раза относительная концентрация пар увеличивается в 3 раза, т.е. растет по абсолютной величине.

Увеличение резонансного поля в результате разрушения этого упорядочения оказывается порядка 50 Э, что соответствует добавочной частоте порядка  $10^8$  Гц. При среднем расстоянии между примесями в паре порядка  $10^{-6}$  см получаем, что скорость диффузии электрона (который двигается прыжками от одного примесного центра к другому) должна быть порядка  $10^2$  см/с. Это соответствует удельному сопротивлению порядка  $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , которое имеют исследованные образцы Ge при гелиевых температурах.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Будет опубликован позже.

<sup>2</sup> Строго говоря, при построении графика на рис. 2 следовало бы учесть зависимость критической для перехода ИМ концентрации  $n_c$  от компенсации [12]. Учет ее приводит к смещению абсцисс точек на рис. 2, в результате чего получается зависимость  $g(n/n_c)$ , показанная светлыми точками. Как видно, при этом излом в зависимости  $g(n/n_c)$

## 4.2. Изменение *g*-фактора с температурой

На изоляторной стороне перехода ИМ (рис. 3, *a* и *b*) можно выделить две области температур (высоких и низких) с заметно различным поведением *g*-фактора. Эти области температур соответствуют свободным или локализованным спинам с качественно разной температурной зависимостью проводимости [13]. Обратим внимание на то, что различие между указанными областями наиболее сильно проявляется для некомпенсированных образцов. Это мы объясняем тем обстоятельством, что введение компенсирующей примеси приводит в области высоких температур к усилению рассеяния и локализации, а в области низких — к увеличению так называемой прыжковой подвижности, если компенсация не очень велика. В целом компенсация как бы „смазывает“ эффект. Увеличение температуры приводит, во-первых, к уменьшению *g*-фактора, т.е. к сдвигу резонансных линий в сильные поля, а во-вторых, к уменьшению влияния легирования и компенсации.

Изменения *g*-фактора с температурой говорят в пользу того, что при этом происходит соответствующее изменение зонных параметров Ge. С другой стороны, с ростом температуры из-за разрушения антиферромагнитного состояния фононами *g*-фактор должен возрастать, но этот эффект гораздо слабее первого.

Действительно, для Ge известны все параметры, входящие в соотношение (2): параметр спин-орбитального расщепления  $\delta = 0.28$  эВ, расстояние между валентной зоной и зоной проводимости в точке  $k = 0$  при гелиевой температуре  $E_{13} = 0.898$  эВ, и оно линейно уменьшается с ростом температуры в соответствии с соотношением:  $\Delta E_{13}/T = -3.9 \cdot 10^{-4}$  эВ/К. Если считать, что при увеличении температуры эффективная масса электрона заметно не изменяется, то, по оценкам на основании соотношения (2), при росте температуры от 4 до 100 К второе слагаемое должно увеличиться приблизительно на 0.04. Эксперимент же показывает, что *g*-фактор действительно уменьшается, но максимальное температурное изменение составляет приблизительно 0.02 (рис. 3, *b*). Эти оценки показывают качественное согласие наших результатов с соотношением (2) теории [9].<sup>3</sup>

## 4.3. Возникновение анизотропии спектра ЭПР

Как отмечалось выше, вблизи фазового перехода ИМ возникает новое интересное явление — появление анизотропии *g*-фактора. В ионных кубических кристаллах такая анизотропия, как известно, является следствием

качественно сохранился, сдвигаясь в область меньших значений  $n/n_c$ . Абсолютная же разница между компенсированными и некомпенсированными образцами при этом заметно уменьшается, т.е. описанная процедура разделения двух вкладов в *g*-фактор становится гораздо менее определенной.

<sup>3</sup> Отметим, что лежащая в основе соотношения (2) теория [9] определяет значение *g*-фактора с точностью не более двух знаков после запятой, так что сравнение с ней не претендует на большую точность.

проявления внутренних кристаллических полей более низкой симметрии от ионов-соседей второго и более далеких порядков, окружающих парамагнитный ион [14]. В валентных полупроводниках такие поля, как правило, отсутствуют, но при высоком уровне легирования примесные центры, как мы полагаем, могут быть причиной их появления. Рассмотрим это подробнее.

Хорошо известно (см., например, [6,15]), что волновая функция донорного электрона в *n*-Ge является четырехкратно вырожденной. Это следствие того, что мелкие донорные примеси в Ge описываются суперпозицией волновых функций всех четырех минимумов зоны, причем действие всех долин усредняется, что и делает функцию, а с ней и спектр ЭПР изотропным. При малых концентрациях примесей сам факт вырождения их электронных состояний не может оказывать заметного влияния на симметрию решетки кристалла. С другой стороны, известно, что в слабо легированном полупроводнике вырождение снимается при деформации кристалла вдоль определенных осей. При этом спектр ЭПР расщепляется на несколько анизотропных линий в соответствии с заселенностью каждой долины и величиной эффективной массы электрона при данном направлении внешнего магнитного поля.

Кстати, именно поэтому в Ge при сильном давлении вдоль направления [111], когда остается заселенной только одна долина, спектр ЭПР состоит всего из одной линии, *g*-фактор которой изменяется от 2.07 до 0.98 в зависимости от кристаллографического направления и угла между направлением давления и магнитным полем.

При сильном давлении вдоль оси [110] заселенными остаются две долины и при повороте образца в плоскости (110) *g*-фактор изменяется в пределах от  $g_0$  до  $g_{\perp 0}$ , где

$$g_0 = 1/3g_{\parallel 0} + 2/3g_{\perp 0}, \quad (4)$$

$g_{\parallel 0} = 0.98$  и  $g_{\perp 0} = 2.07$  — теоретические значения *g*-фактора для одной долины.

Для случая близких к переходу полупроводниковых образцов можно предположить, что уже имеет место заметное обменное взаимодействие носителей заряда (наиболее сильное — вдоль направления [110]), приводящее к частичному снятию долинного вырождения. Чтобы понять происхождение такого взаимодействия, обратимся к более точному описанию волновой функции донорного электрона, следуя [15]. В результате анизотропии эффективной массы волновая функция такого электрона в одной долине описывается функцией

$$F(r) = (\pi a^2 b)^{-1/2} \exp\{-[(x^2 + y^2)/a^2 + z^2/b^2]^{1/2}\}, \quad (5)$$

где *z* — направление вдоль главной оси долины, *x* и *y* — направления, перпендикулярные главной оси, *a* и *b* — эффективные боровские радиусы в соответствующих направлениях ( $a = 64.5 \text{ \AA}$ ,  $b = 22.7 \text{ \AA}$ ).

Из (5) следует, что волновая функция донорного электрона имеет вид сплюснутого эллипсоида (вид „блина“), так что при приближении к критической концентрации

для фазового перехода ИМ взаимодействие электронов в направлениях [110] оказывается гораздо сильнее, чем в [111]. Такое взаимодействие по своему проявлению в ЭПР аналогично некоторому изменению внутреннего давления вдоль [110], что и приводит к частичному снятию вырождения. При этом энергия двух долин, главные оси которых перпендикулярны оси [110], вдоль которой направлено магнитное поле, должна оставаться неизменной, а энергия двух других увеличивается (заселенность падает). В соответствии с этим спектр состоит из двух линий, одна из которых не зависит от направления магнитного поля, а другая зависит. На рис. 4 видно, что при повороте в плоскости (110) изменяется положение обеих линий. Однако сдвиг одной из них оказался слабым. Он, по-видимому, связан с неточным установлением направления оси [110]. Слабая неподвижная линия связана с той частью кристалла, которая уже перешла в металлическое состояние. Ее положение не зависит от направления магнитного поля.

Таким образом, мы считаем, что эффект анизотропии спектра ЭПР в Ge:As связан с анизотропией взаимодействия примесных электронов. Исходя из этого сравним результаты эксперимента с выводами теории [9] и [15].

Для небольших давлений и малых углов  $\theta$  с направлением [100] зависимость *g*-фактора от угла описывается соотношением

$$g - g_0 = -1/3 \sin^2 \theta [4\alpha^2 - 1](g_{\parallel 0} - g_{\perp 0}), \quad (6)$$

где  $\alpha^2$  — вероятность заполнения одной из долин с пониженной энергией по отношению к вероятности заполнения при отсутствии деформации.

Из (6) следует, что большие различия в величинах между  $g_{\parallel 0}$  и  $g_{\perp 0}$  приводят к появлению зависимости *g*-фактора от направления магнитного поля. При этом при больших давлениях, когда заполнены только две низко лежащие долины  $\alpha^2 = 0.5$ , в направлении [100]  $g = g_0$ , а в направлении [110]  $g = g_{\perp 0}$ . В нашем случае давления невелики и заполнены не только низколежащие долины, но и высоколежащие. Однако их заполнение различно, что сказывается на амплитуде линий ЭПР. Оценка заполнения долин из амплитуды сигнала ЭПР (рис. 1, спектры 5 и 6) показывает, что в нижних долинах содержится 66% всех спинов, а верхних — 34%. Отсюда следует, что вероятность заполнения одной из нижних долин  $\alpha^2 = 0.33$ . Подставляя это значение в (6), получаем при  $\sin^2 \theta = 1$ , что  $g - g_0 = -0.12$ ,  $(g_{\parallel 0} - g_{\perp 0}) = 0.13$ . Следует подчеркнуть, что соотношение (6) справедливо только для малых углов и небольших давлений. Из эксперимента (рис. 4) при  $\theta = 90^\circ$  следует, что значения  $g_0 = 1.5418$  и  $g_{\perp} = 1.6284$ , т.е.  $g - g_0 = 0.0866$ . Это менее чем в 2 раза отличается от полученного из теории [9]. Учитывая, что (6) имеет малую точность для больших углов и сама теория справедлива только с точностью до двух знаков, согласие с ней следует считать вполне удовлетворительным.

В нашем случае отсутствия внешнего давления какое-то одно выделенное направление [110] отсутствует, все

оси [110] являются равнозначными и деформация решетки возможна вдоль любой из них. Можно предполагать, что в результате обнаруженного нами взаимодействия примесей образец разбивается на малые, но макроскопические области (домены), деформированные вдоль одной из осей [110], в целом сохраняя кубическую симметрию.

Интересно оценить величину давления, оказываемого на решетку в результате взаимодействия примесей вдоль направления [110]. В [15] приведены зависимости *g*-фактора от угла  $\theta$  при давлении 1.7 кг/мм<sup>2</sup>. Из него следует, что при  $\theta = 20^\circ$   $\Delta g = 0.015$ . В нашем случае оказывается, что при том же угле  $\Delta g = 0.011$ . Считая сдвиг пропорциональным давлению, получаем, что в образце имеет место внутреннее давление около 1.2 кг/мм<sup>2</sup>.

Как показано на рис. 5, при повышении температуры выше 20 К расщепление спектра начинает уменьшаться. Естественно рассматривать этот процесс как результат повышения скорости междолинных переходов. При низкой температуре, когда частота таких переходов мала по сравнению с частотой резонансного магнитного поля (10 ГГц), электрон взаимодействует с этим полем как частица с эффективной массой, присущей той долине, в которой он находится. Если же частота междолинных переходов оказывается гораздо выше частоты внешнего СВЧ-поля, то за время взаимодействия с ним электрон много раз изменяет свою эффективную массу. Поэтому в ЭПР он проявляется как частица с некоторой усредненной эффективной массой, а следовательно, и с усредненным *g*-фактором. Аналогичный эффект наблюдался нами ранее при исследовании эффекта магнитосопротивления в СВЧ-диапазоне [16]. При низких температурах в эффекте проявлялись электроны из каждой долины в отдельности, что приводило к появлению нескольких экстремумов на полевой зависимости производной магнитосопротивления. При повышении температуры в результате междолинных переходов эффект усреднялся и наблюдалась интегральная изотропная полевая зависимость магнитосопротивления.

Таким образом, можно считать, что наблюдаемый эффект понижения симметрии спектра ЭПР вблизи перехода ИМ связан с искажением решетки за счет усиления анизотропного обменного взаимодействия при „блинообразной“ волновой функции электрона, ответственной за зависимость величины электрон-электронного взаимодействия от кристаллографического направления. Такая зависимость проявляется только при низких температурах, когда отсутствует усреднение эффективной массы электронов.

## 5. Заключение

При приближении к критической для фазового перехода ИМ концентрации наблюдается существенное уменьшение *g*-фактора как для компенсированных, так и для некомпенсированных образцов *n*-Ge. Он уменьшается по двум причинам: за счет уменьшения запрещенной

зоны при увеличении концентрации мелкой примеси и за счет локального антиферромагнитного упорядочения спинов, которое приводит к появлению внутренних антиферромагнитных полей. Разрушение локального антиферромагнитного порядка хаотическими внутренними полями в сильно компенсированных образцах приводит к более сильной концентрационной зависимости *g*-фактора в компенсированных образцах по сравнению с некомпенсированными.

С повышением температуры *g*-фактор уменьшается, причем это изменение соответствует изменению проводимости: при низких температурах (прыжковая проводимость по примесным состояниям) изменения малы, а при высоких (зонная проводимость) изменения велики. В далеких от перехода ИМ некомпенсированных образцах за изменениями *g*-фактора при высоких температурах проследить не удастся из-за исчезновения сигнала. Изменение температурных зависимостей *g*-фактора определяется, как это следует из формул (2), в основном температурными изменениями ширины запрещенной зоны. Как установлено, разрушение антиферромагнитного упорядочения при повышении температуры не оказывает заметного влияния на температурные изменения *g*-фактора. Возможно, оно приводит к некоторому ослаблению его температурной зависимости.

В непосредственной близости к фазовому переходу ИМ обнаружен новый эффект — появление анизотропии *g*-фактора, которая соответствует анизотропии спектра ЭПР одноосно сжатого вдоль оси [110] слабо легированного Ge. Показано, что этот эффект является результатом анизотропии взаимодействия электронов, локализованных на примесных центрах. Поскольку волновая функция донорного электрона в Ge имеет „блинообразную“ форму, с большим эффективным боровским радиусом вдоль направления [110] и малым вдоль [111], обменное взаимодействие локализованных электронов вдоль [110] оказывается значительно более сильным, чем в направлении [111]. Это взаимодействие можно представить как избыточное внутреннее давление вдоль оси [110], вызывающее расщепление спектра ЭПР.

Работа поддержана грантами РФФИ (проект № 04-02-16587а), Фондом президента РФ (проект НШ 5920.2006.2), Президиумом и ОФН РАН.

Мы выражаем благодарность участникам семинаров Лаборатории неравновесных процессов в полупроводниках и Школы физических наук Австралийского национального университета и особенно проф. Н.С. Аверкиеву (Физико-технический институт) и докт. Вен Ксю (Wen Xu) (Австралийский национальный университет) за плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] K. Morigaki, S. Maekawa. J. Phys. Soc. Japan, **32**, 462 (1972).
- [2] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек. ФТП, **34**, 46 (2000).

- [3] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек, Е.Н. Мохов. ФТП, **37**, 874 (2003).
- [4] A.I. Veinger, A.G. Zabrodskii, T.V. Tisnek, S.I. Goloshchapov. Phys. Status Solidi C, **1**, 71 (2004).
- [5] М.В. Алексеевко, А.Г. Забродский, Л.М. Штеренгас. ФТП, **32**, 811 (1998).
- [6] Дж. Людвиг, Г. Вудбери. *Электронный спиновый резонанс в полупроводниках* (М., 1964).
- [7] А.Г. Забродский, К.Н. Зиновьева. ЖЭТФ, **86**, 727 (1984).
- [8] A.I. Veinger, A.G. Zabrodskii, T.V. Tisnek, S.I. Goloshchapov. Phys. Status Solidi C, **3**, 347 (2006).
- [9] L.M. Roth. Phys. Rev., **118**, 1534 (1960).
- [10] C. Haas. Phys. Rev., **125**, 1965 (1962).
- [11] T. Ando. Phys. Rev. B, **13**, 3468 (1976).
- [12] Н.А. Поклонский, С.А. Вырко, А.Г. Забродский. ФТТ, **46**, 1071 (2004).
- [13] А.Г. Забродский. ФТП, **14**, 1324 (1980).
- [14] С.А. Альтшуллер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп* (М., Наука, 1972).
- [15] D.K. Wilson. Phys. Rev., **134**, A265 91964).
- [16] A.I. Veinger, A.G. Zabrodskii, T.V. Tisnek, S.I. Goloshchapov. Sol. St. Commun., **133**, 455 (2005).

Редактор Л.В. Беляков

## Electron spin resonance of the interacting spins in *n*-Ge. I. Spectrum and *g*-factor

A.I. Veinger, A.G. Zabrodskii, T.V. Tisnek,  
S.I. Goloshchapov

Ioffe Physicotechnical Institute  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Electron spin resonance (ESR) and *g*-factor changes based on the spin interaction in the insulating state were investigated in Ge:As near the phase transition insulator–metal. It was found that the *g*-factor decrease took place in this concentration range with the dope level and the *g*-factor anisotropy appeared near the transition. Influence of the compensation and appeared antiferromagnetic ordering on the *g*-factor value was analyzed. It was found that the high temperature boundary of the ESR roughly grew near the transition point.