

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Физический факультет

Кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники

**Определение плотности волновой функции локализованного
электрона на ядре донора на основе исследования сверхтонких
расщеплений спектров ЭПР**

Лабораторный практикум по курсу

«Магнитные резонансы в твёрдых телах»

(Описание к лабораторной работе)

Нижегород

2018 г.

УДК 621. 315.416

Определение плотности волновой функции локализованного электрона на ядре донора на основе исследования сверхтонких расщеплений спектров ЭПР: Лабораторная работа по курсу «Магнитные резонансы в твердых телах» / Сост. А.А. Ежевский, – Н. Новгород: ННГУ, 2018. –18 с.

Настоящее описание предназначено для студентов старших курсов физического факультета ННГУ, обучающихся по направлению подготовки: 11.04.04 Электроника и наноэлектроника; Направленности (профили): твердотельная электроника и наноэлектроника

Составитель: докт. физ.-мат. наук, профессор А.А. Ежевский

Рецензент: докт. физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой электроники

твёрдого тела ННГУ Е.С. Демидов

Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского

© Кафедра физики полупроводников и оптоэлектроники Нижегородского
государственного университета им Н.И. Лобачевского

Оглавление

1. Теоретическая часть	5
2. Практическая часть (указания к выполнению лабораторной работы).	13
3. Контрольные вопросы	14
Литература	14

Цель работы: ознакомиться с природой сверхтонких взаимодействий в твердых телах, по измеренным спектрам ЭПР определить плотность волновой функции на ядре для мелких донорных примесей в кремнии и выяснить ее зависимость от атомного номера примеси.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Используя явление спинового резонанса, студенту предлагается исследовать природу сверхтонких взаимодействий в твердых телах, по измеренным спектрам ЭПР определить плотность волновой функции на ядре для мелких донорных примесей в кремнии и выяснить ее зависимость от атомного номера примеси

Для выполнения работы студенту предлагается:

1. Установка для изучения спектров электронного парамагнитного резонанса: спектрометр электронного парамагнитного резонанса BRUKER-EMXplus–10/12 Electron-Spin Resonance Spectrometer System с гелиевым криостатом, со стабилизацией температуры в диапазоне 3.8-300К. ;
2. Набор образцов кремния, легированных донорными примесями: Li, P, As, Sb, Bi;
3. Персональный компьютер и программные средства записи и обработки спектров спектрометра электронного парамагнитного резонанса BRUKER-EMXplus–10/12 Electron-Spin Resonance Spectrometer System: Bruker WinEPR Acquisition, и Bruker WinEPR Processing.

1. Теоретическая часть

При анализе сверхтонкой структуры спектров ЭПР мы рассматриваем взаимодействия магнитного момента электрона с магнитными моментами ядер (сверхтонкие взаимодействия), благодаря которым могут наблюдаться спектры с гораздо большим числом компонент. В них может участвовать ядро атома, которому принадлежит неспаренный электрон, либо ядра атомов близлежащих координационных сфер в твердом теле. Такое взаимодействие называют еще суперсверхтонким в твердых телах или сверхтонким на лигандах, приводящим к неоднородному уширению линий ЭПР.

Спиновое квантовое число известных ядер, обладающих собственным спиновым моментом, принимает одно из следующих значений: $1/2, 1, 3/2, 5/2, 3, 7/2, 9/2, 5, 6, 7$. Мультипольность состояний ядерных спинов дается выражением $2I+1$. Известно, что для ядер, у которых атомная масса и порядковый номер четные, $I=0$. Если порядковый номер нечетный, а атомная масса четная, то I – целое число; если же атомная масса нечетная, то I – полуцелое число. Изотопический спин ядра (изоспин) определяется с помощью простого выражения $(N-Z)/2$, где N – число нейтронов, Z – число протонов, равное порядковому номеру атома.

Сверхтонкое взаимодействие между электронами и ядрами может быть учтено в спиновом гамильтониане с помощью дополнительного слагаемого $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$. Но для того чтобы более полно описать взаимодействия, связанные со спином ядра, в спиновом гамильтониане кроме члена $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ нужно учесть зеемановское взаимодействие ядерного спина с магнитным полем, а также квадрупольное взаимодействие:

Воспользовавшись свойствами спиновых операторов:

$$\begin{aligned} S^2|M\rangle &= S(S+1)|M\rangle \\ S_z|M\rangle &= M|M\rangle \\ S_+|M\rangle &= (S(S+1) - M(M+1))^{1/2}|M+1\rangle \\ S_-|M\rangle &= (S(S+1) - M(M-1))^{1/2}|M-1\rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

где $S_+ = S_x + iS_y$ и $S_- = S_x - iS_y$, которые справедливы как для электронных, так и для ядерных спинов, можно найти матричные элементы, как, например,

$$\begin{aligned} \langle M, m | S_z I_z | M, m \rangle &= M m \\ \langle M+1, m+1 | S_x I_x | M, m \rangle &= 1/4 [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} [I(I+1) - m(m+1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

и получить матрицу энергии, диагонализируя которую можно найти энергетические уровни. Для иллюстрации рассмотрим простой пример $S=1/2, I=3/2$ и предположим, что

кристаллическое поле имеет кубическую симметрию, поэтому g и A изотропные. Тогда спиновый гамильтониан сводится к форме:

$$\hat{H}_s = g\mu_B H S_z + A[S_z I_z + S_x I_x + S_y I_y] \quad (3)$$

Матрица энергии может быть записана в следующей форме:

$ M, m\rangle$	$ 1/2, 3/2\rangle$	$ 1/2, 1/2\rangle$	$ -1/2, 3/2\rangle$	$ 1/2, -1/2\rangle$	$ -1/2, 1/2\rangle$	$ 1/2, -3/2\rangle$	$ -1/2, -1/2\rangle$	$ -1/2, -3/2\rangle$
$ 1/2, 3/2\rangle$	$1/2G + 3/4A$							
$ 1/2, 1/2\rangle$		$1/2G + 1/4A$	$(\sqrt{3}/2)A$					
$ -1/2, 3/2\rangle$		$(\sqrt{3}/2)A$	$-1/2G - 3/4A$					
$ 1/2, -1/2\rangle$				$1/2G - 1/4A$	A			
$ -1/2, 1/2\rangle$				A	$-1/2G - 1/4A$			
$ 1/2, -3/2\rangle$						$1/2G - 3/4A$	$(\sqrt{3}/2)A$	
$ -1/2, -1/2\rangle$						$(\sqrt{3}/2)A$	$-1/2G + 1/4A$	
$ -1/2, -3/2\rangle$								$-1/2G + 3/4A$

Здесь $G = g\mu_B H$. Диагонализация блоков этой матрицы дает восемь уровней:

$$E_{8,4} = 3/4A \pm 1/2G$$

$$E_{7,1} = -1/4A \pm 1/2(G^2 + 2AG + 4A^2)^{1/2}$$

$$E_{5,3} = -1/4A \pm 1/2(G^2 - 2AG + 4A^2)^{1/2}$$

$$E_{6,2} = -1/4A \pm 1/2(G^2 + 4A^2)^{1/2} \quad (3)$$

На Рис.1 показана диаграмма этих уровней в зависимости от величины магнитного поля.

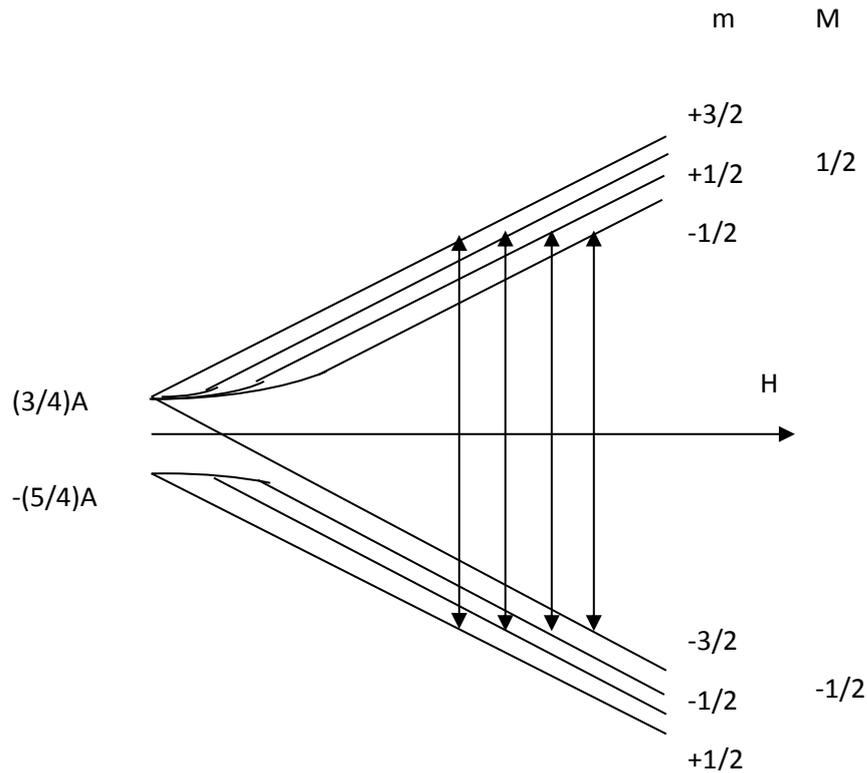


Рис.1. Диаграмма энергетических уровней в зависимости от величины магнитного поля для системы $S=1/2$, $I=3/2$ с учетом сверхтонкого взаимодействия.

Для того чтобы более полно описать взаимодействия, связанные со спином ядра, в спиновом гамильтониане кроме члена $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ нужно учесть зеемановское взаимодействие ядерного спина с магнитным полем, а также квадрупольное взаимодействие:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{S} \vec{g} \vec{B} - g_N \mu_N \vec{B} \vec{I} + \vec{S} \vec{A} \vec{I} + \vec{I} \vec{Q} \vec{I}, \quad (4)$$

Здесь g_N - ядерный g фактор, μ_N - ядерный магнетон, A и Q - тензоры, описывающие сверхтонкое и квадрупольное взаимодействия, соответственно.

Если электронное зеемановское взаимодействие в этом гамильтониане значительно больше других взаимодействий, то, применяя методы теории возмущения, можно найти приближенные собственные значения гамильтониана (4). Первый порядок теории возмущения дает:

$$E = g \mu_B B m_s - g_N \mu_N B m_I + A m_I m_s + Q m_I^2 \quad (5)$$

Полученная система энергетических уровней соответствует спиновым волновым функциям, определяемым электронными и ядерными магнитными квантовыми числами,

обычно представляемым в виде $|m_S, m_I\rangle$. В качестве примера на рис. 2 показана диаграмма энергетических уровней для парамагнитного центра с $S=1/2$ и $I=3/2$.

Под действием микроволнового электромагнитного поля можно вызвать переходы, (на рис. 2 они обозначены цифрами 1,2,3,4) регистрируемые в ЭПР эксперименте, соответствующие правилам отбора:

$$\Delta m_S = \pm 1, \quad \Delta m_I = 0. \quad (6)$$

В результате, спектр будет состоять из $2I+1$ линий сверхтонкой структуры, положения которых задаются следующим уравнением:

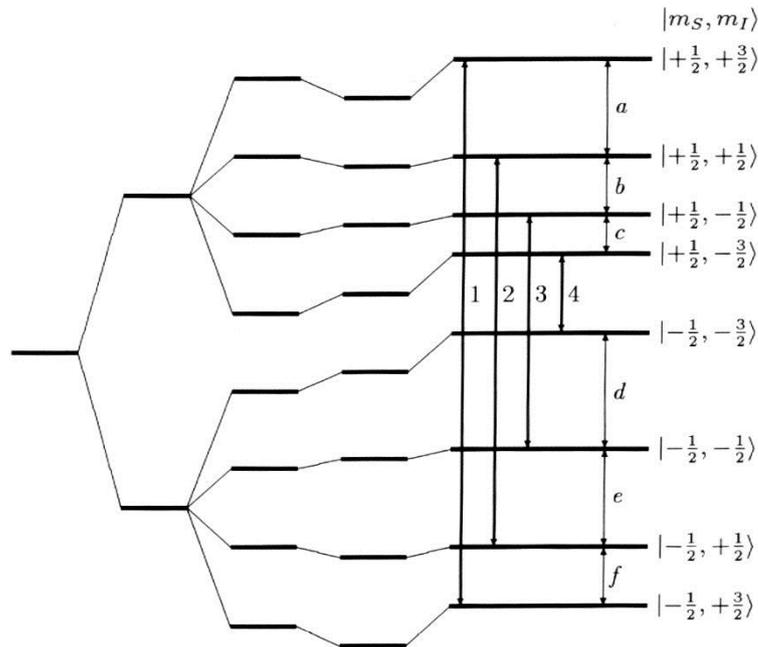


Рис.2. Диаграмма энергетических уровней для парамагнитного центра с $S=1/2$ и $I=3/2$ с учетом сверхтонкого, ядерного зеемановского и квадрупольного взаимодействий.

$$H_{m_I} = \frac{h\nu - Am_I}{g\mu_B}, \quad (7)$$

где m_I пробегает значения от $-I$ до I . Расстояние между линиями сверхтонкой структуры в спектре ЭПР в первом порядке теории возмущения, примененной здесь, равно параметру сверхтонкого взаимодействия A . Как видно, в первом порядке теории возмущений ядерное зеемановское и квадрупольное взаимодействия не влияют на положения линий ЭПР. Если величина сверхтонкого взаимодействия будет меньше ширины линии ЭПР, то сверхтонкая структура в ЭПР эксперименте будет неразрешенной.

Природу изотропного сверхтонкого взаимодействия, дающего обычно наибольший вклад, нельзя описать классической теорией, поскольку диполь-дипольные

взаимодействия между спинами электронов и ядер, порождающие локальные поля, усредняются к нулю из-за сферически симметричного распределения s-электронов. (Только s-электроны дают вклад в изотропное сверхтонкое взаимодействие). Объяснение основывается на так называемом Ферми контактном взаимодействии, суть которого сводится к тому, что электроны 1s, 2s и 3s орбиталей имеют, как показано на рис. 3, ненулевую плотность в точке ядра (p, d, f- орбитали имеют узловую точку). Энергия изотропного взаимодействия магнитного момента электрона с ядерным спином в этом случае находится с помощью выражения

$$W_{\text{изо}} = -\frac{8\pi}{3} |\Psi(0)|^2 \mu_{e_z} \mu_{N_z} \quad (8)$$

Например, 1s-волновая функция водорода равна:

$$\psi_{1s} = \left(\frac{1}{\pi r_0^3} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{-r}{r_0} \right), \quad (9)$$

где r – радиус первой борвской орбиты (0.0529нм). При $r=0$ значение $|\psi(0)|^2$ равно $\left(\frac{1}{\pi r_0^3} \right)$. Используя это значение можно рассчитать энергию $W_{\text{изо}}$ по уравнению (8).

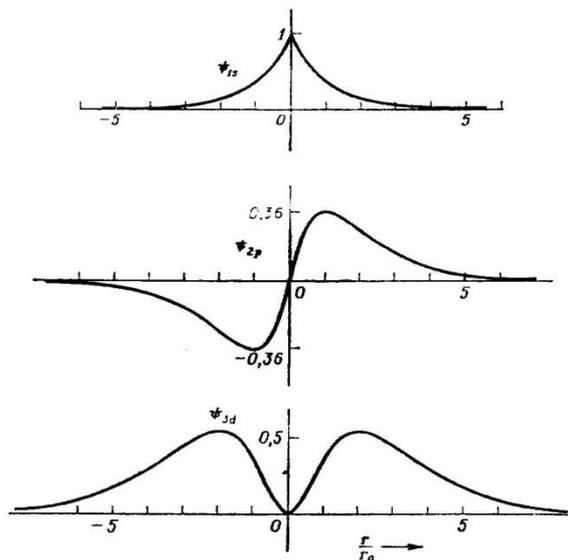


Рис.3. Зависимости радиальных частей 1s, 2p и 3d –волновых функций водорода от расстояния от ядра (r_0 – борвский радиус).

Анизотропная часть сверхтонкого взаимодействия определяется диполь-дипольным взаимодействием:

$$S \cdot \vec{B} \cdot I = \frac{\mu_0}{4\pi} g\mu_B g_N \mu_N \langle \Psi | \left\{ \frac{3(S \cdot r)(I \cdot r)}{r^5} - \frac{S \cdot I}{r^3} \right\} | \Psi \rangle \quad (10)$$

где \vec{B} – тензор второго ранга с нулевым следом. Эта часть сверхтонкого взаимодействия позволяет более детально изучать локальную симметрию парамагнитных центров, определять положение дефекта или примесного атома в решетке.

Спиновый гамильтониан для сверхтонкого взаимодействия получается из выражения (10), если заменить в нем магнитные моменты соответствующими операторами:

$$\hat{\mu}_{ez} = -g\mu_B \hat{S}_z \quad (11)$$

$$\hat{\mu}_{Nz} = g_N \mu_N \hat{I}_z$$

Тогда в операторном виде:

$$\hat{H}_{uzo} = -\frac{8\pi}{3} g\mu_B g_N \mu_N |\Psi(0)|^2 \hat{S}_z \hat{I}_z, \quad (12)$$

которое иначе записывается в виде:

$$\hat{H}_{uzo} = h A_0 \hat{S}_z \hat{I}_z, \quad (13)$$

где A_0 – константа изотропного СТВ, которая измеряется в единицах частоты (в Гц).

Гамильтониан сверхтонкого взаимодействия может быть получен на основе классической электромагнитной теории. Поведение электрона в магнитном поле H описывается путем замены p на $p + (e/c)A$, где A – векторный потенциал, определяемый как, $div A = 0$, $rot A = H$.

Магнитный диполь μ создает в точке на расстоянии r магнитное поле с векторным потенциалом

$$A = [\mu r]/r^3 = rot(\mu/r)$$

Тогда

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + 2\mu_B \vec{S} rot \vec{A}. \quad (14)$$

В первом приближении теории возмущений оставляют только линейные по A члены:

$$\hat{H} = \frac{1}{2mc} (\vec{p} \vec{A} + \vec{A} \vec{p}) + 2\mu_B \vec{S} rot \vec{A} \quad (15)$$

$$\hat{H} = 2\mu_B \frac{l\mu}{r^3} + 2\mu_B S \text{rotrot} \left(\frac{\mu}{r} \right) \quad (16)$$

где $\hbar \vec{l} = [\vec{r} \vec{p}]$. Зависящую от спина часть можно записать как

$$H_1^S = 2\mu_B S \left[\nabla \left[\nabla \frac{\mu}{r} \right] \right] = 2\mu_B [(S \nabla)(\mu \nabla) - (S \mu) \nabla^2] \frac{1}{r} \quad (17)$$

или

$$H_1^S = 2\mu_B [(S \nabla)(\mu \nabla) - \frac{1}{3}(\mu S) \nabla^2] \left(\frac{1}{r} \right) - \frac{4\mu_B}{3} (S \mu) \nabla^2 \left(\frac{1}{r} \right) \quad (18)$$

Для $r \neq 0$ второе слагаемое равно нулю на основании уравнения Лапласа, а первое описывает диполь-дипольное взаимодействие:

$$2\mu_B [3(\vec{S} \vec{r})(\vec{\mu} \vec{r})/r^5 - (\vec{\mu} \vec{S})/r^3] \quad (19)$$

При $r \rightarrow 0$ второй член в (1.3.92) равен

$$\frac{16}{3} \pi \mu_B (\vec{S} \vec{\mu}) \delta(\vec{r}) \quad (20)$$

Таким образом, гамильтониан сверхтонкого взаимодействия электрона с ядром с учетом (1.3.92) и (1.3.93) можно записать как:

$$\hat{H}_{HF} = 2\mu_B \gamma H I \left[\frac{l}{r^3} - \frac{S}{r^3} + 3 \frac{r(Sr)}{r^5} + \frac{8}{3} \pi S \delta(r) \right] \quad (21)$$

Энергия сверхтонкого взаимодействия

$$W_v^S = (\Psi | H_1^S | \Psi) = \int (\Psi | H_1^S | \Psi) d\Omega = \frac{16}{3} \pi \mu_B |\Psi(0)|^2 \quad (22)$$

Таким образом сверхтонкое взаимодействие действительно выражается гамильтонианом

$$\hat{H} = \vec{S} \vec{A} \vec{I} \quad (23)$$

где $\vec{A} = a \vec{I} + \vec{B}$,

$$a = \frac{16}{3} \pi \mu_B \gamma h |\Psi(0)|^2, \quad (24)$$

$$\vec{B} = 2\mu_B \gamma \hbar \langle \Psi | \frac{1}{r^3} | \Psi \rangle \frac{l(l+1)}{j(j+1)} \quad (25)$$

Итак, для возникновения изотропного сверхтонкого взаимодействия необходима ненулевая плотность неспаренного электрона на ядре. Тем не менее, оказалось, что изотропное сверхтонкое расщепление наблюдается и в спектрах ЭПР электронов

незаполненных d- оболочек, имеющих нулевую плотность на ядре. Для объяснения была рассмотрена возможность спиновой поляризации 1s, 2s, 3s и 4s оболочек атомов в результате s-d взаимодействия. Из этого же рассмотрения стало очевидным влияние эффектов ковалентности связей в кристаллах на константы СТВ. На рис. 4 показано как изменяется константа сверхтонкого расщепления A для примесного иона марганца Mn^{2+} при изменении степени ковалентности связи марганец - лиганд, определяемой с помощью следующего выражения:

$$c = [1 - 0.16(x_{As} - x_{Mn}) - 0.035(x_{As} - x_{Mn})^2], \quad (26)$$

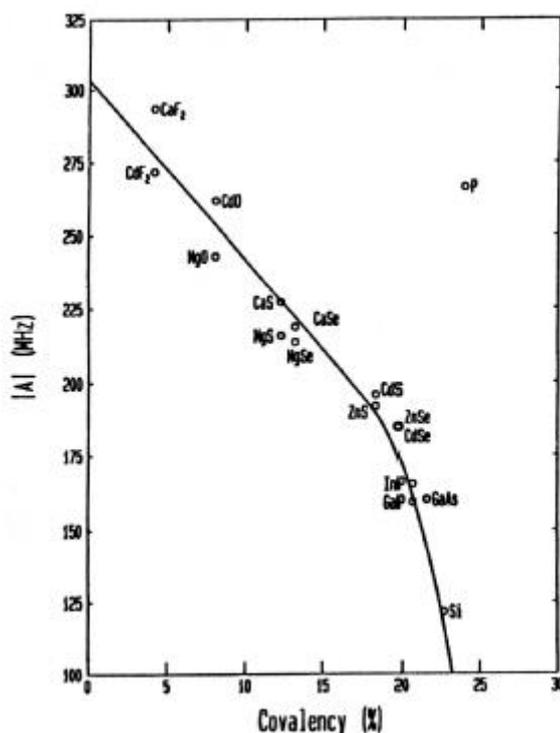


Рис.4. Изменение константы сверхтонкого расщепления A для примесного иона марганца Mn^{2+} при изменении степени ковалентности связи марганец – лиганд.

Таким образом, определяя из эксперимента константы сверхтонкого взаимодействия парамагнитного иона в кристалле, можно найти степень локализации электронной волновой функции на ионе и если она окажется отличной от 100%, то мы будем знать долю электронной плотности, делокализованной по решетке. Оказывается, как распределена электронная плотность по лигандам, или, иначе по атомам в i-ой координационной сфере вокруг парамагнитного иона, можно также узнать, если определить константы сверхтонкого взаимодействия (суперсверхтонкого) с ядрами атомов

лигандов. В этом случае ненулевую плотность на ядрах могут создавать не только s состояния, но и p -, d - и f - типа. Поэтому основную долю суперсверхтонкого взаимодействия в этом случае будет составлять изотропное контактное взаимодействие (24), в котором вместо $|\psi(0)|^2$ рассматривают $|\psi(r_i)|^2$, где r_i указывает положение ядра лиганда в решетке. Анизотропные части сверхтонкого взаимодействия на лигандах, определяемые с помощью выражения (25), также дают вклад, причем, их анизотропия будет определяться точечной симметрией атомов в координационных сферах относительно парамагнитного иона и будет меняться при переходе от одной координационной сферы к следующей. Таким образом, определяя компоненты тензора B_{ij} , можно определить с ядрами какой координационной сферы происходит взаимодействие. Обычно, в твердых телах сверхтонкое расщепление на лигандах не разрешается в спектрах ЭПР. Поэтому применяются другие методы магнитной резонансной спектроскопии, один из которых - метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).

2. Практическая часть (указания к выполнению лабораторной работы).

Задания

1. Для серии образцов кремния, легированных мелкими донорными примесями Li, P, As, Sb, Bi исследовать сверхтонкие расщепления спектров электронного парамагнитного резонанса.
2. Определить константы сверхтонкого взаимодействия и плотности волновой функции донорного электрона на ядре для мелких примесей в кремнии и выяснить ее зависимость от атомного номера примеси.
3. Установить основной вклад в сверхтонкое расщепление спектров электронного парамагнитного резонанса
4. Из характера зависимостей констант сверхтонкого взаимодействия и плотности волновой функции донорного электрона на ядре от атомного номера примеси сделать вывод об их природе.

Содержание отчета

- Описание цели исследований.

- Краткое изложение метода исследований.
- Результаты измерений (таблицы, графики).
- Выводы.
- Литература.

3. Контрольные вопросы

1. Объяснить происхождение магнитных моментов у атомов и рассмотреть различные вклады в парамагнетизм металлов и полупроводников.
2. Спиновый гамильтониан и решение уравнения Шредингера со спиновым гамильтонианом.
3. Сверхтонкая структура спектра. Природа сверхтонких и суперсверхтонких взаимодействий.
4. Плотность волновой функции на ядре и ее связь с константами сверхтонкого взаимодействия.
5. Объяснить, почему для Li не наблюдается сверхтонкая структура спектра.

Литература

1. Теория и практические приложения метода ЭПР / Дж. Вертц, Дж. Болтон // Перевод с англ. языка. Издательство МИР, Москва, 1975.
2. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. –2nd ed. / John A. Weil, James R. Bolton // Weil, John A. (John Ashley), 1929.
3. Изотопические эффекты в спиновом резонансе электронов с различной степенью локализации в кремнии / Сухоруков А.В. // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Нижний Новгород – 2012.
4. Магнитные резонансы в твёрдых телах / Е.С.Демидов, А.А.Ежевский, В.В.Карзанов // Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем». Нижний Новгород, 2007, 127 с.

**Определение плотности волновой функции локализованного электрона на
ядре донора на основе исследования сверхтонких расщеплений спектров
ЭПР**

(Лабораторная работа)

Составитель:

Ежевский Александр Александрович