

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

На правах рукописи

УДК 537.611.43: 621.318.14

НУРУТДИНОВА ИННА НИКОЛАЕВНА

ПОЛЯ ДЕФЕКТОВ И ФОРМА РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ

01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

КИЕВ - 1992



Робота виконана в Інституті напівпровідників АН України

Научний керівник: доктор фізико-математических наук,
професор Ройцин А.Б.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математических наук,
зав. лабораторією Брик А.Б.
доктор фізико-математических наук,
старший научний співробітник Сабурова Р.В.

Ведущая організація: Інститут проблем матеріалознавства
АН України (г. Київ).

Захист проводиться "18" сентября 1992 г. в 14¹⁵ годин
на засіданні спеціалізованого ради К 016.25.01 при
Інституті напівпровідників АН України по адресу:
252650 Київ 28, проспект Науки, 45.

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Інститута
напівпровідників АН України.

Автореферат розісланий "13" жовтня 1992 г.

Учений секретар
спеціалізованого ради

Беляев А.Е.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН УРСР

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создаваемые различными дефектами в кристаллах микроскопические внутренние поля оказывают существенное влияние на свойства этих кристаллов, а в ряде случаев принципиально их меняют. Поэтому исследование полей дефектов в кристаллах является одной из важных задач. Среди многочисленных методов физики твёрдого тела для этих целей успешно применяются электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), параэлектрический резонанс (ПЭР) и другие резонансные методы. Они позволяют изучать внутренние электрические поля, поля упругих напряжений, градиентов электрических полей и т.д. и получать всестороннюю информацию о дефектной структуре кристаллов, а именно: устанавливать тип дефектов, их концентрацию, электронную структуру, распределение по кристаллу и другие характеристики. Получение такой подробной информации обеспечивается непрерывным развитием резонансных методов и предусматривает целый комплекс исследований. Существенная роль в этих исследованиях отводится изучению формы резонансных линий. Дефекты в кристаллах формируют некоторое внутреннее поле, которое меняется от одного резонирующего центра к другому, что проявляется в виде неоднородного уширения резонансных линий. Поэтому исследование формы неоднородно уширенных линий позволяет получать различные характеристики дефектов, а также открывает возможность исследования нехарактерных для данного резонанса дефектов. Так, в ЭПР возможно исследование непарамагнитных дефектов косвенным образом — по их влиянию на парамагнитные частицы.

Детальное исследование формы резонансных линий, необходимое для установления дефектной структуры кристаллов, предполагает теоретический расчёт формы линий и сопоставление его результатов с экспериментальными данными. Для этих целей существует несколько теоретических методов. Для расчёта неоднородно уширенных линий, к которым относятся резонансные линии, обусловленные полями дефектов, наиболее широко применяется статистическая теория формы линии. Однако, статистическая теория, достаточная для описания линий, обусловленных линейными по возмущающим полям эффектами, в случае нелинейных эффектов сталкивается с принципиальными трудностями. В то же время нелинейные поправки к энергии резонирующего центра в ряде объектов исследований оказываются первыми неравными нулю и определяют формы линии. Другие существующие подходы к расчёту формы линии решают ограниченный круг проблем, не выясняя природы дефектов, ко-

торая является одним из главных вопросов исследования. Обособленно рассматриваются методы расчёта формы линий в неупорядоченных системах различной природы.

Исследование формы резонансных линий на современном уровне, необходимом для установления дефектной структуры кристаллов, требует развития подхода к расчёту формы линий, обобщающего существующие методы и позволяющего преодолеть их трудности, в частности, решить проблему последовательного учёта нелинейных эффектов, а также подойти с единой точки зрения к расчёту формы линий в неупорядоченных системах.

Круг проблем, связанных с последовательным расчётом формы резонансных линий, включает также расчёт функции распределения полей, обуславливающих форму линий. Закон распределения полей важно знать и для других научных и прикладных задач, например, при изучении кооперативных явлений и т.д. Часто закон распределения полей представляют в виде произведения функций распределения компонент полей. Если различные компоненты полей создаются одними и теми же источниками, то мультипликативное представление оказывается неадекватным реальной ситуации. Необходимо рассчитать функции распределения полей типичных дефектов, не используя мультипликативное приближение. Сопоставление этих функций с используемыми приближёнными функциями позволит определить какое влияние оказывает выбор функции распределения на результаты расчётов, в частности, формы линий, что определит область применения мультипликативного приближения.

Одними из наиболее распространённых дефектов в кристаллах являются электрические дефекты: точечные заряды, диполи, квадруполь и т.д. Поэтому именно эти дефекты рассмотрены нами в качестве источника уширения резонансных линий. С другой стороны, например, уширение упругими полями деформаций на микроуровне имеет электрическую природу. Развитие альтернативной модели электрических мультиполей позволит описывать формы линий, обусловленных такими дефектами, как изозарядовые замещения и т.п. Изучение электрических дефектов и создаваемых ими полей ставит задачу расчёта формы линий с учётом влияния градиентов электрических полей, что дополнит описание резонансных линий, уширение которых имеет электрическую природу.

Таким образом, диссертация посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию дефектов в кристаллах на основе анализа формы резонансных линий. Теоретическая часть включает развитие общего подхода к расчёту формы неоднородно уширенных резонансных линий и его использование для рассмотрения наиболее типичных и распро-

странённых дефектов. Экспериментальная часть посвящена изучению дефектов методом ЭПР в конкретных кристаллах: 1) $ZnWO_4 : Ce^{3+}$; 2) облучённый электронами твёрдый раствор $Si - Ge$.

Цель работы. Целью настоящей работы являлось изучение полей дефектов в кристаллах на основе исследования формы резонансных линий. В рамках этих исследований выделим следующие основные задачи: 1) развитие общего подхода к расчёту формы неоднородно уширенных резонансных линий; 2) анализ различных подходов к расчёту функции распределения полей дефектов, сопоставление результатов расчётов различными методами, расчёт функции распределения электрических полей дефектов сложной структуры (тетраполей и мультиполей более высокого порядка) и функции распределения компонент тензора градиентов электрических полей дефектов; 3) использование предложенного метода расчёта для решения проблемы расчёта формы линий, обусловленных нелинейными по возмущающим полям слагаемыми; 4) применение метода для получения конкретных выражений для формы линий, обусловленных: а) квадратичными эффектами по электрическим полям различных дефектов (точечные заряды, диполи), б) неоднородными электрическими полями, в) электрическими полями дефектов сложной структуры; 5) исследование методом ЭПР полей дефектов в конкретных кристаллах: а) монокристаллы $ZnWO_4 : Ce^{3+}$, б) облучённый твёрдый раствор $Si - Ge$.

Научная новизна. В диссертации получены следующие научные результаты:

1. Разработан общий метод расчёта формы неоднородно уширенных резонансных линий. Метод представляет собой следующий шаг в развитии статистического подхода к расчёту формы линий, позволяет последовательно рассматривать любые порядки теории возмущений, содержит существующие методы в качестве частных случаев и является их обобщением и дальнейшим развитием.

2. Получены формы резонансных линий, обусловленных квадратичными эффектами по электрическим полям дефектов (точечных зарядов и диполей).

3. Получены функции распределения в кристаллах: а) компонент тензора градиентов электрических полей, создаваемых дефектами, б) электрических полей, создаваемых тетраполями и мультиполями более высокого порядка.

4. Получены формы резонансных линий, обусловленные взаимодействием

вием квадрупольного момента парамагнитного центра с градиентами электрического поля как в отсутствие, так и при наличии линейного электрополевого эффекта.

5. Экспериментально наблюдалось и описано теоретически проявление в форме линий ЭПР Ce^{3+} взаимодействия квадрупольного момента парамагнитного центра с градиентами электрического поля в кристаллах $\text{ZnWO}_4 : \text{Ce}^{3+}$.

6. Исследовано влияние полей упругих напряжений, создаваемых присутствием атомов Ce в кремнии, на форму линий ЭПР радиационных Si-Si центров.

Практическая ценность. Знание дефектной структуры кристаллов необходимо не только для чисто научных, но и многих прикладных задач, в частности, для формирования заданных свойств кристаллов. Установление природы дефектов, их электронной структуры, закона распределения и других характеристик резонансными методами включает подробный анализ формы резонансных линий. Развитый метод расчёта позволяет получить формы неоднородно уширенных линий различных резонансных явлений (ПР, ПЭР, ЯМР, и др.), даёт возможность при этом учитывать любые порядки теории возмущений. Полученные в работе конкретные выражения для формы линий могут быть непосредственно использованы для интерпретации экспериментов по исследованию дефектов в кристаллах. Как научное, так и прикладное значение имеют и функции распределения электрических полей дефектов и их градиентов, рассчитанные в работе.

Изучение методом ЭПР микроскопических неоднородных полей на конкретном примере $\text{ZnWO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ открывает возможности исследования кристаллов с неоднородными электрическими полями (кристаллы со сверхструктурой, несоразмерные фазы, объекты, полученные чередованием тонких слоёв различных кристаллов, голографическими методами и т.д.).

Кристаллы, в которых изучена дефектная структура и её параметры имеют практическое значение: $\text{ZnWO}_4 : \text{Ce}^{3+}$ представляет интерес для лазерной техники. Si-Ce является перспективным материалом полупроводникового приборостроения. Путём введения в кремний различных концентраций Ce достигаются необходимые свойства материала. Поэтому изучение характера распределения атомов Ce по кристаллу, связанных с его наличием деформаций, трансформации характеристик с ростом концентрации Ce , а также взаимодействия атомов Ce с атомами легирующей примеси, радиационными дефектами может быть использовано при разработке материалов с необходимыми свойствами. Исследо-

вание радиационных дефектов в $Si - Ge$, к которым относится рассмотренный в работе $Si - Si$ центр, также представляет интерес в вопросах радиационной стойкости материала.

Защищаемые положения. На защиту выносятся следующие положения:

1. Метод расчёта формы неоднородно уширенных резонансных линий и конкретные выражения для формы резонансных линий, обусловленных различными взаимодействиями электрической природы.

2. Расчёт функции распределения в кристаллах электрических полей различных дефектов и компонент тензора градиентов электрического поля дефектов.

3. Экспериментальное наблюдение и теоретическое описание концентрационной зависимости формы линий ЭПР G^{3+} в $ZnWO_4$ и проявления в форме линий взаимодействия квадрупольного момента парамагнитного центра с градиентами электрического поля.

4. Экспериментальное изучение и установление природы уширения линий ЭПР радиационных $Si - Si$ центров в $Si_{1-x}Ge_x$.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на:

- Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах (Казань, 1984 г.);
- Всесоюзной конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве" (Казань, 1988 г.);
- XXVII Всесоюзном семинаре по моделированию дефектов в кристаллах (Одесса, 1988 г.);
- XI Всесоюзной школе по магнитному резонансу (Алушта, 1989 г.);
- Международной школе по магнитному резонансу (Новосибирск, 1987 г.);
- конференциях молодых исследователей Института полупроводников АН Украины (Киев, 1985, 1987 гг.) и Киевского государственного университета (Киев, 1985 г.);
- научных семинарах отдела радиоспектроскопии Института полупроводников АН Украины.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 13 работах, список которых приведен в конце реферата.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, четырёх приложений, общего списка литературы, включающего 153 наименования. Объём диссертации составляет 164 страницы, включая 15 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы и основные задачи, научная новизна и практическая ценность полученных результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, кратко изложено содержание диссертации по главам.

В первой главе представлен обзор имеющихся в литературе данных по исследованиям дефектов в кристаллах на основе изучения формы линий различных резонансных явлений. В начале обзора показаны возможности резонансных методов в области исследования дефектов в кристаллах и место, отводимое в этих исследованиях анализу формы резонансных линий. После чего даётся изложение существующих общих подходов к расчёту формы линий. Поскольку внутренние поля дефектов приводят к неоднородному уширению линий, то подробно рассмотрены методы расчёта неоднородно уширенных линий (метод моментов, статистический метод, феноменологический подход) и их использование для изучения дефектов в различных кристаллах. Наиболее широко для расчёта неоднородно уширенных линий и интерпретации эксперимента используют статистический метод, реже применяют метод моментов, поскольку его преимущества проявляются, в основном, в расчётах однородно уширенных линий.

Полное и последовательное изложение и развитие статистического метода как теории расчёта неоднородно уширенных резонансных линий дано А. Стоунхэмом в обзоре 1969 г. /1/. Метод предполагает статистический характер распределения дефектов, служащих источником возмущающих полей. Местоположения дефектов между собой некоррелированы, и функция распределения дефектов представляется в виде произведения парных функций распределения каждого источника возмущения и резонирующего центра. Существенным моментом теории является предположение об аддитивности вкладов всех дефектов в смещение резонансной частоты. Если смещения резонансных частот линейны по возмущению, то при использовании основных предположений удаётся последовательно развить статистическую теорию формы линии первого порядка и получить выражения для формы линии, зависящие от природы дефектов. Таким образом получены выражения для формы линий, обуслов-

ленных внутренними полями основных видов дефектов: заряженных и незаряженных точечных дефектов, электрических диполей, дислокаций, дислокационных диполей и т.д. Однако, переход к следующему порядку теории возмущений вызывает значительные трудности как технического, так и принципиального характера. Основная из них состоит в том, что нарушается принцип аддитивности вкладов от всех дефектов в сдвиг резонансной частоты, что не позволяет использовать формализм теории. Для преодоления этой трудности иногда исключают из рассмотрения нарушающие принцип аддитивности слагаемые, так называемые, перекрёстные по дефектам члены. Это грубое приближение, оно приемлемо лишь при низких концентрациях источников возмущения. А. Стоунхэм введено дополнительное предположение, а именно: статистическое усреднение по конфигурациям всех дефектов, кроме некоторого, произвольно выделенного. Это допущение сохраняет аддитивность, а следовательно, соответствующую ей мультипликативность выражений, характерных для промежуточных выкладок теории. С использованием развитого формализма статистического метода А. Стоунхэма разработана статистическая теория второго порядка. Однако, её применение приводит зачастую к громоздким и неудобным для использования выражениям. Их невозможно довести до замкнутых аналитических выражений, так что встречающиеся там многократные интегралы для получения формы линии приходится рассчитывать численно, а в ряде случаев эти интегралы становятся расходящимися. Природа этой расходимости не исследовалась и не отмечалась в литературе, а область интегрирования формально ограничивали размерами кристалла. Нами показано в Приложении I, что при использовании подхода А. Стоунхэма для второго порядка теории возникают расходящиеся интегралы типа:

$$I = \int_0^{\infty} \frac{du}{u^2} [1 - \exp(-Au) \cos(Bu^2)] \quad (1)$$

что приводит к занулению функции формы линии. Расходимость не зависит от природы дефектов и имеет место при любом законе распространения полей $\sim R^{-n}$ при $n > 1$. Возникает эта расходимость вследствие предложенного статистического усреднения.

Таким образом, статистическая теория, в основном достаточная для расчёта формы резонансных линий, когда сдвиг резонансной частоты линеен по возмущающим полям, во втором и более высоких порядках сталкивается с принципиальными трудностями и требует усовершенствования.

При феноменологическом подходе используется формально правильное выражения для формы линий, но вид функций распределения возму-

щих полей постулируются на основе имеющихся экспериментальных данных или иных соображений. Этот подход используют в отдельных случаях, когда интересуются общими характеристиками формы линии, а также имеют основания для предположения о виде закона распределения полей, например, когда в эксперименте создаются какие-либо специальные условия. Для установления же природы дефектов требуется последовательная теория формы линии.

Рассмотрена проблема расчёта формы линий в неупорядоченных системах. Методы, служащие для этого, стоят обособленно, хотя в их основе лежат те же принципы, что и при расчётах формы линий в монокристаллах.

В заключении первой главы на основе сравнительного анализа существующих методов и состояния проблемы излагается постановка основной задачи настоящей работы. Этой задачей является развитие общего подхода к расчёту формы неоднородно уширенных резонансных линий, позволяющего преодолеть трудности статистической теории второго порядка и последовательно рассматривать любые порядки теории, а также подойти с единой точки зрения к расчёту формы резонансных линий в неупорядоченных системах различной природы.

Вторая глава посвящена изложению метода расчёта формы неоднородно уширенных резонансных линий. Мы исходили из самого общего выражения для формы резонансной линии и использовали положительные моменты существующих методов расчёта. В качестве источника возмущения рассматривали внутренние поля F , природа которых не имеет значения для изложения метода. Внутренние поля F создаются источниками возмущения, каким-либо образом распределёнными по кристаллу. Форма линии определяется следующим выражением:

$$J(\omega) = \int \varphi(\omega - \omega(F)) W(F) \rho(F) dF \quad (2)$$

где $\rho(F)$ — функция распределения возмущающих полей F , $\omega(F)$ — резонансное значение частоты, $W(F)$ — вероятность перехода между рассматриваемыми уровнями, φ — начальная форма линии резонанса, не учитывающая действие полей F .

Расчёт формы линии по формуле (2) включает два этапа. Первый предполагает расчёт функции распределения полей $\rho(F)$, второй — непосредственно расчёт функции $J(\omega)$ по формуле (2).

Для расчёта функции распределения необходимо задать тип дефектов и закон их распределения P по кристаллу. В самом распространённом случае хаотического расположения дефектов можно для расчёта

$\rho(F)$ использовать принципы статистического метода. Они приводят к следующему выражению для $\rho(F)$:

$$\rho(F) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{ixF - n \int \rho(y) [1 - \exp(-ixF(y))] dy\} dx \quad (3)$$

где $F(y)$ - набор компонент полей, создаваемых дефектом с полным набором внутренних и внешних координат y , n - концентрация дефектов.

Во второй главе для функции распределения вектора поля \vec{F} использовано часто применяемое мультипликативное приближение:

$$\rho(F) = \prod_{i=1}^3 \rho_i(F_i) \quad (4)$$

где $\rho_i(F_i)$ - функция распределения i -й компоненты поля \vec{F} .

Предложенным методом проведено рассмотрение влияния на форму линии электрических полей дефектов. В качестве источников полей задали хаотически распределённые по кристаллу точечные заряды и диполи. Смещение резонансной частоты рассмотрено в первом и втором порядках теории возмущений. Когда сдвиг резонансной частоты линеен по возмущению, то результаты расчёта формы линии в статистической теории первого порядка и рассматриваемым методом совпадают, если использовать в качестве начальной формы линии $\varphi \delta$ -функцию и положить $W = \text{const}$. В первом порядке теории преимущество предложенного подхода состоит в возможности легко учесть форму начального резонанса и вероятность перехода.

Во втором порядке теории, когда сдвиг резонансной частоты квадратичен по полю, на основании (2), (3) и (4) общее выражение для формы линии имеет вид:

$$N(\omega) = \int \varphi(\omega - \sum_{i=1}^3 k_i E_i^2) W(E) \prod_{i=1}^3 \rho(E_i) dE_i \quad (5)$$

где k_i - параметры, зависящие от ориентации внешних полей и констант гамильтониана.

Когда источником электрических полей являются диполи, в результате интегрирования (5), подробно представленного в Приложении II, получены точные аналитические выражения для формы линии в общем случае. Рассчитанные формы линий асимметричны, и эта асимметрия может быть существенной, что типично для квадратичных эффектов. Характерная особенность полученных формул, в отличие от других подходов, отсутствие расходимостей при любых ω .

В случае других возможных источников электрических полей, уши-

рящих резонансные линии, когда функция распределения полей имеет сложный вид, интегрирование не всегда возможно провести точно. В этих случаях можно попытаться свести получающиеся выражения к элементарным и специальным функциям с помощью машинной аналитики. Преимущества данного подхода состоит в том, что интегрирование осуществляется подряд, так что можно менять порядок интегрирования, в то время как в статистической теории оно проводится "ступенчато" (интеграл в показателе экспоненты и т.д.).

Полученные результаты использованы для интерпретации эксперимента. Проведено сопоставление представленного подхода с другими имеющимися теориями расчёта формы резонансных линий.

Близко к предложенному методу примыкают исследования полностью или частично разориентированных центров. В неупорядоченных системах роль $\rho(F)dF$ из формулы (2) выполняет закон разориентации $P(\theta, \varphi, \psi) \sin \theta d\theta d\varphi d\psi$.

Таким образом, предложенный подход можно использовать для расчёта формы неоднородно уширенных линий различных резонансных явлений, он позволяет рассматривать любые порядки теории, а также систематизирует рассмотрение неупорядоченных систем различной природы.

Третья глава посвящена расчётам функций распределения полей дефектов в кристаллах.

В большинстве случаев $\rho(F)$ представляется в мультипликативной форме (4), а вид функций распределения компонент полей постулируется или рассчитывается, как это было сделано нами в главе II. Но если различные компоненты полей создаются одними и теми же источниками, то может возникнуть корреляция между $\rho_i(F_i)$, и формула (4) будет лишь некоторым приближением. Нами проведен расчёт и сопоставление функций $\rho^{(1)}(F)$, полученных по формуле (4) и $\rho^{(2)}(F)$, рассчитанных без привлечения мультипликативного приближения. В качестве полей F рассмотрены электрические поля E точечных зарядов и диполей, хаотически распределённых по кристаллу. Для расчёта использовали статистический метод. Сопоставление $\rho^{(1)}(E)$ и $\rho^{(2)}(E)$ показало существенное различие этих функций в области малых E . Так, для диполей $\rho^{(2)}(0) = \sqrt{2} \rho^{(1)}(0)$. На бесконечности же обе функции убывает $\sim 1/E^4$.

Помимо однородных электрических полей в кристаллах могут возникать и неоднородные поля. К ним относятся, например, периодические электрические поля, характерные для сверхструктур и т.п. В случае электрических дефектов в кристаллах также имеет место неод-

нородность поля. Градиенты электрического поля в кристаллах вызывают ряд эффектов, в том числе могут быть источником уширения резонансных линий. Мы рассчитали функции распределения компонент тензора градиентов электрических полей, создаваемых типичными электрическими дефектами — точечными зарядами и диполями. В первом случае получена лоренцева функция распределения, во втором — более медленно спадающая функция:

$$\rho(E_{ij}) = \frac{1}{(\pi\xi)^{3/2}} \int_0^{\infty} \exp(-x^{3/4}) \cos(E_i x) dx \quad (6)$$

где E_{ij} — компонента тензора градиентов электрического поля, $\xi = A \cdot p^{3/4} / \epsilon^{3/4}$, A — численный коэффициент, p — дипольный момент, ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла.

Понятие электрических дефектов может быть расширено следующим образом. При таких дефектах, как изозарядовые замещения и т.п., обычно используют концепцию упругого изотропного континуума. Однако, такие дефекты в основе имеют электрическую природу и могут быть представлены набором электрических мультиполей. Нами сделан шаг в развитии модели электрических мультиполей, которая может составить альтернативу модели упругих полей. Рассмотрены хаотически распределённые по кристаллу тетраполи и мультиполи более высокого порядка. Получены общие формулы для функции распределения компонент полей и вектора \vec{E} , когда $E_i \sim 1/R^k$, $k \geq 5$:

$$\rho(E_i) = \frac{1}{(\pi\eta)^{3/2}} \int_0^{\infty} \exp(-x^{3/k}) \cos(E_i x) dx; \quad (7)$$

$$\rho(E) = (2\pi^2 E)^{-1} \int_0^{\infty} R \sin(RE) \exp(-\pi^2 R^{3/k}) dR$$

где — коэффициент, включающий параметры дефекта, а также результат интегрирования по углам в сферической системе координат.

В главе четвёртой проанализировано влияние выбора функции распределения полей на результат расчёта форм линий по формуле (2) и проведены расчёты с функцией $\rho^{(2)}$ форм линий, обусловленных нелинейными по электрическим полям слагаемыми, градиентами электрических полей и электрическими полями сложных дефектов.

Когда сдвиг резонансной частоты линеен по возмущающему полю, расчёт показывает, что и та и другая функции распределения приводят к одинаковому результату. Когда сдвиг резонансной частоты квадратичен по полю, проведенный анализ показал существенное различие в интенсивности линий, формы которых рассчитаны с функциями $\rho^{(1)}$ и $\rho^{(2)}$. Форма линии, рассчитанная с приближённой функцией распреде-

ления $\rho^{(1)}$ (4), может качественно описывать экспериментальную форму линии, но количественные характеристики будут существенно отличаться от того результата, который получается при использовании более точной функции распределения $\rho^{(2)}$. Определена погрешность мультипликативного приближения (4) для $\rho(E)$ при расчёте ширины резонансных линий.

В результате расчёта по формуле (2) с функциями $\rho^{(2)}$ получены выражения для формы линий, уширенных квадратичными эффектами по электрическим полям хаотически распределённых по кристаллу диполей и точечных зарядов. В первом случае получены аналитические выражения, во втором – расчёт проведен численно. Проведено сопоставление этих двух случаев.

Полученные с функцией $\rho^{(2)}(E)$ результаты для случая диполь-дипольного уширения сопоставлены также с литературными результатами расчёта, проведенного в статистической теории второго порядка с ограничением области численного интегрирования /2/. Значение ширины линии в /2/ завышено приблизительно на 25% по сравнению с полученным более точным результатом. Ещё большее отличие в степени асимметрии линии.

На основе полученных в третьей главе функций распределения градиентов электрических полей рассчитаны формы резонансных линий, обусловленных взаимодействием квадрупольного момента парамагнитного центра с неоднородным электрическим полем дефектов. Когда градиенты электрического поля создаются точечными зарядами, форма линии лоренцева. В случае градиентов электрических полей диполей, функциональная зависимость формы линии аналогична (6). Характерной особенностью полученных выражений является значительное уширение линий при обычно используемых в экспериментах концентрациях. Другой особенностью могут быть более пологие, чем у лоренциана крылья линии, что является отличительной чертой квадруполь-дипольного механизма уширения резонансных линий.

Получены формы линий, когда источником уширения являются электрические поля хаотически распределённых сложных дефектов ($E \sim I/R^k$, $k \geq 5$), их вид аналогичен (7).

Пятая глава посвящена изучению полей дефектов на основе экспериментального и теоретического исследования форм неоднородно уширенных линий ЭПР. Рассмотрены два объекта: 1) $ZnWO_4 : Cr^{3+}$; 2) ($x \leq 0.015$) с радиационными $Si - Si$ центрами.

При изучении первого объекта была развита теория формы линий, уширение которых обусловлено взаимодействием квадрупольного момен-

та парамагнитных центров с градиентом электрического поля в случае, когда это взаимодействие накладывается на взаимодействие центров с электрическим полем, создаваемым теми же источниками. Рассмотрение показало, что эти механизмы уширения нельзя рассматривать независимо. В качестве источника электрического поля рассмотрены диполи, хаотически распределённые по кристаллу. Форма резонансных линий описывается формулой:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}(h) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(ht) \exp(-nF_1(t)) dt, \\
 F_1(t) &= A|t| + B|t|^{2/3}
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

где A и B — интегралы по угловым переменным.

Второе слагаемое в выражении для $F_1(t)$ содержит показатель степени у переменной t — $(2/3)$, он не совпадает с показателем $(3/4)$ для случая, когда отсутствует электрическое диполь-дипольное взаимодействие.

Получена экспериментальная концентрационная зависимость формы линии ЭПР Cr^{3+} в ZnWO_4 . Она описана свёрткой формы линии, обусловленной совместно действующими квадруполь-дипольным и диполь-дипольными механизмами (8) и формой линии, обусловленной полями точечных зарядов:

$$\mathcal{H}(h) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(ht) \exp(-\alpha t - \delta^{2/3} t^{2/3} - \gamma^{3/2} t^{3/2}) dt$$

С помощью численного интегрирования определены параметры α, δ, γ для всех использованных концентраций n . Получена общая картина трансформации ширины и формы линии ЭПР Cr^{3+} в ZnWO_4 в зависимости от концентрации ионов хрома. При малых концентрациях Cr^{3+} ($n \leq 10^{-2}$ ат.%) ширина линии не зависит от n и определяется остаточными механизмами уширения. При увеличении n появляется концентрационная зависимость ширины, и основной вклад в уширение вносят электрические поля диполей ($\text{Li}^+ - \text{Cr}^{3+}$). Роль магнитного диполь-дипольного механизма уширения при выбранной ориентации $\theta = 25^\circ$ незначительна. При концентрациях $n \gtrsim 10^{-1}$ ат.% начинает сказываться квадруполь-дипольный механизм, и наблюдается форма линии, спадающая на крыльях медленнее лоренциана. Экспериментальное наблюдение в форме линий взаимодействия квадрупольного момента парамагнитных центров с градиентами электрических полей дефектов даже на фоне обычного электрического диполь-дипольного взаимодействия показывает возможность изучения на основе анализа формы линий микроскопических неоднородных полей.

В Si_xBe_x исследованы поля упругих напряжений, создаваемые присутствием атомов Be в кремнии, на основе изучения изменений параметров формы линий ЭПР радиационных $Si-Si$ центров (кислород-вакансия в возбужденном спин-триплетном состоянии). Получена экспериментальная концентрационная зависимость спектра ЭПР $Si-Si$ центров. При рассмотренных концентрациях Be $x \leq 0.015$ в Si_xBe_x поля упругих напряжений сказываются на параметрах формы линии, в то время как другие характеристики спектра остаются без изменений. Уширение линий $Si-Si$ центров обусловлено статистическим разбросом констант спин-гамильтониана в поле упругих деформаций, создаваемом всей совокупностью атомов Be в кремнии. Форма линии ЭПР $Si-Si$ центров описана свёрткой лоренцевой и гауссовской линий. Первая из них обусловлена полями упругих напряжений, вторая - суперсвертонким взаимодействием с ^{29}Si . Теоретическое описание эксперимента позволило оценить вклад в ширину линии, связанный с упругими деформациями от присутствия атомов Be , так, при концентрации $x=0.01$ он составил 0.8 Э при ширине линии 1.2 Э.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Развита метод расчёта формы неоднородно уширенных резонансных линий, позволяющий преодолеть трудности статистической теории формы линии второго порядка и последовательно рассматривать любые порядки теории. Решена проблема последовательного расчёта формы линий, уширенных нелинейными по возмущающим полям эффектами. Предложенный подход к расчёту формы линии также может служить методом для единого рассмотрения неупорядоченных систем различной природы.
2. Получены аналитические выражения для формы резонансных линий, уширенных квадратичными эффектами по электрическим полям дефектов. Рассмотрены хаотически распределённые по кристаллу точечные заряды и диполи. Полученные результаты могут быть использованы для интерпретации эксперимента, когда источником уширения являются как электрические поля, так и другие возмущающие поля, имеющие рассмотренные законы пространства. В общем случае формы линий, описываемые полученными формулами асимметричны.
3. Получены функции распределения компонент тензора градиентов электрических полей, создаваемых хаотически распределёнными по кристаллу точечными зарядами и диполями.
4. Получены функции распределения электрических полей, создаваемых хаотически распределёнными по кристаллу тетраполями и мультиполями более высокого порядка.

5. Рассчитаны формы резонансных линий, обусловленных взаимодействием квадрупольного момента парамагнитного центра с градиентами электрического поля. В качестве источников электрического поля рассмотрены точечные заряды и диполи. Характерной особенностью полученных результатов является значительное уширение линий при обычно используемых в экспериментах концентрациях. Другой особенностью являются более пологие, чем у лоренциана, крылья линии, при сохранении симметричной формы, что является отличительной чертой квадруполь-дипольного механизма уширения резонансных линий.

6. Получены выражения для формы резонансных линий, обусловленных влиянием электрических полей тетраполей и мультиполей более высокого порядка, хаотически распределённых по кристаллу. Полученные кривые ещё более пологие, чем в предыдущем случае.

7. Получено выражение для формы резонансных линий, уширение которых обусловлено взаимодействием квадрупольного момента парамагнитного центра с градиентами электрического поля в случае, когда это взаимодействие накладывается на обычное взаимодействие центров с электрическим полем, имеющим тот же источник, что и градиенты. В качестве источника поля и его градиентов рассмотрены диполи, хаотически распределённые по кристаллу. Рассчитанная для формы линии формула не совпадает с формулой для случая, когда рассматриваемые механизмы уширения действуют независимо друг от друга.

8. На основе экспериментального и теоретического изучения формы линий ЭПР Cr^{3+} и её концентрационной зависимости исследованы поля дефектов в кристаллах ZnWO_4 . Основной вклад в уширение линий создают электрические поля дефектов, которыми являются хаотически распределённые по кристаллу диполи $(\text{Li}^+ - \text{Cr}^{3+})$, при концентрациях $n \approx 10^{-1}$ ат. % существенное влияние оказывают градиенты этих полей. Получена полная картина изменения ширины и формы линий ЭПР Cr^{3+} в ZnWO_4 в зависимости от концентрации ионов хрома.

9. Исследовано влияние полей упругих напряжений, создаваемых присутствием атомов Ce в $\text{Si}_{1-x}\text{Ce}_x$, облучённом электронами, на форму линий ЭПР молекулярных $\text{Si} - \text{Si}$ центров. Определён вклад в ширину линии упругих деформаций, он достигает значительных величин.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ

1. Кравцова И.Н., Ройцин А.Б. Форма линии ЭПР, обусловленная квадрупольным моментом парамагнитного центра. // ФТТ. - 1964. - Т.26, № 6. - С.1913-1915.

2. Бугай А.А., Кравцова И.Н., Максименко В.М., Шанина Б.Д., Шаховцов В.И. Влияние германия на свойства Si-Si центра в твердом растворе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. // ФТТ. - 1987. - Т.29, № 7. - С.2217-2220.
3. Кравцова И.И., Максименко В.М., Ройцин А.Б. Особенности проявления квадрупольного момента неинверсионных парамагнитных центров. // ФТТ. - 1987. - Т.29, № 9. - С.2605-2609.
4. Ройцин А.Б., Кравцова И.Н. Новый подход к статистической теории формы линии. // Тезисы докладов Международной школы по магнитному резонансу. - Новосибирск, 1987. - С.164.
5. Kravtsova I.N. Angular dependences of the EPR linewidth of paramagnetic center with quadrupole moments. // Phys. Stat. Sol.(b). - 1988. - V.147, N.1. - P.K91-K94.
6. Bugai A.A., Kravtsova I.N., Maksimenko V.M., Shanina B.D., Sha-khovtsov V.I. Properties of the Si-Si-center in the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. // Phys. Stat. Sol.(b). - 1989. - V.151, N.1. - P.159-165.
7. Кравцова И.Н., Неймарк Е.И., Ройцин А.Б. Распределение полей дефектов в кристаллах. // УФЖ. - 1989. - Т.34, № 8. - С.1260-1263.
8. Кравцова И.Н., Ройцин А.Б. Новый подход к статистической теории формы линии. // Квантовая электроника. Сборник. - Киев, 1989. - № 37. - С.59-68.
9. Нурутдинова И.Н., Неймарк Е.И., Ройцин А.Б. Неоднородное уширение резонансных линий инверсионных центров. // ФТТ. - 1990. - Т.32, № 1. - С.282-284.
10. Neimark E.I., Nurutdinova I.N., Roitsin A.B. A method for calculating the inhomogeneous by broadened resonance line shape. // Phys. Stat. Sol.(b). - 1990. - V.158, N.1. - P.K55-K58.
11. Кравцова И.Н., Ройцин А.Б. Вид спектра ЭПР, обусловленный квадрупольным моментом парамагнитного центра. // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по магнитному резонансу в конденсированных средах. - Казань, 1984. - С.191.
12. Кравцова И.Н., Максименко В.М., Неймарк Е.И., Ройцин А.Б. Применение ЭПР в дефектоскопии кристаллов и для идентификации сверхрешеток. // Тезисы Всесоюзной конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве". - Казань, 1988. - ч.2, С.63.
13. Бугай А.А., Кравцова И.Н., Максименко В.М., Неймарк Е.И., Шанина Б.Д. Исследование свойств твердого раствора кремний-германий методом ЭПР. // Тезисы Всесоюзной конференции "Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве". - Казань, 1988. - ч.2, С.160-161.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Stoneham A.M. Inhomogeneously broadened resonance lines in solids // Rev. Mod. Phys. - 1969. - V.41, N.1. - P.82-108.
2. Вугмейстер Б.Е., Быков И.П., Кондакова И.В., Лагута В.В. Штарковское уширение линий ЭПР дипольными дефектами в сегнетозлектриках ($K_{1-x}Li_xTaO_3:Fe^{3+}$) // ФТТ. - 1987. - Т.29, № 8. - С.2449-2454.

НУРУТДИНОВА ИННА НИКОЛАЕВНА

ПОЛЯ ДЕФЕКТОВ И ФОРМА РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ

Подписано в печать 5.06.92 г. Формат бумаги 60x84/16. Бумага офсетная 72 гр/м². Офсетная печать. Усл.-печ. листов I, 25. Уч.-изд. листов 2,0. Тираж 100. Зак. II9. Бесплатно

Институт физики АН Украины, ОНТИ.

252028 Киев-26, ГСП, проспект Науки, 46.



11/11/92

БЕСПЛАТНО

AB 25.788

~~23~~