Jury proposé :

MM. KASTLER
FRIEDEL
DANIEL
ABRAGAM

Résumé de la thèse de Doctorat es Sciences Physiques

présentée par Denis JEROME

Thèse préparée au laboratoire de Monsieur le Professeur ABRAGAM

sous la direction de Monsieur le Professeur FRIEDEL

CONTRIBUTION A L'ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE DES PROPRIETES A BASSE TEMPERATURE DU SILICIUM FORTEMENT DOPE

Des impuretés de phosphore ou d'arsenic placées en position substitutionnelle dans un réseau d'atomes de silicium peuvent former des centres donneurs. A très basse température et pour de faibles concentrations d'impuretés, les électrons supplémentaires demeurent localisés au voisinage de chaque centre donneur. Le niveau d'énergie fondamental de l'électron supplémentaire de l'impureté est situé dans la bande des énergies interdites du semiconducteur intrinsèque.

Le recouvrement entre les fonctions d'onde des donneurs voisins augmente avec la densité d'impuretés. Au delà d'une concentration critique on observe une transition de Mott, et les électrons deviennent libres de circuler dans l'ensemble du cristal sans avoir à subir une activation thermique, comme c'est le cas pour les concentrations inférieures à celle de la transition.

Le comportement à basse température des semiconducteurs de type - n très fortement dopés n'est pas sans rappeler celui d'un métal monovalent dont la bande de conduction serait particulièrement étroite. Nous avons voulu dans ce travail étudier les conséquences de la transition de l'état non métallique vers l'état métallique sur le paramagnétisme électronique des donneurs et le paramagnétisme des noyaux de silicium [29].

1° - Dans le domaine non-métallique, l'existence d'un couplage d'échange entre les spins de donneurs voisins est à l'origine de raies supplémentaires dans le spectre de résonance électronique des donneurs à basse température. Malgré la répartition aléatoire des impuretés dans le silicium il y a des cas favorables pour l'étude du couplage d'échange : ce sont des amas de deux impuretés dont les couplages avec les impuretés voisines sont suffisamment faibles pour être négligés. La possibilité de mesure du couplage est due à la présence d'un hamiltonien d'interaction hyperfine entre le spin électronique du donneur et son spin nucléaire. Les niveaux d'énergie Zeeman électronique, d'un amas de deux atomes en présence d'une interaction d'échange supérieure à l'interaction hyperfine, se répartissent en un singulet et un triplet de spin dont la dégénérescence est levée par le champ magnétique appliqué.

Les effets de la perturbation due à l'interaction hyperfine sont calculés jusqu'au second ordre. Ils demeurent en général très faibles sauf pour le point de croisement entre l'état singulet et l'un des sous-états du

triplet électronique. Des expériences de double résonance (ENDOR) sont effectuées avec les amas de deux impuretés de phosphore pour les concentrations 8×10^{16} P/cm^3 et 6×10^{16} P/cm^3. L'étude du spectre ENDOR rend bien compte de la très large distribution du couplage d'échange et on détermine sans ambiguïté que son signe correspond à un couplage antiferromagnétique.

Une transition ENDOR particulièrement étroite ne peut être attribuée qu'à la présence de donneurs ionisés dont les noyaux sont couplés aux spins électroniques d'un amas de deux donneurs neutres par une interaction hyperfine faible. A la température de l'hélium liquide, seule la présence d'accepteurs permet l'ionisation des donneurs. Les traces d'impuretés acceptrices, mises en évidence par la méthode ENDOR, sont déterminées par le degré de pureté des échantillons.

2° - Dans le domaine non-métallique les paires formées par un atome neutre et un atome ionisé sont les centres relaxants pour la relaxation nucléaire de ^{29}Si à basse température. L'interaction dipolaire entre un spin nucléaire et le spin d'un électron est modulée par le saut de l'électron d'un site de la paire sur l'autre induit par l'agitation thermique. Nous calculons le temps de relaxation T_1, spin-réseau de l'aimantation globale des noyaux ^{29}Si, en faisant l'hypothèse d'une diffusion de spin. Des mesures sont effectuées à la température de l'hélium liquide avec des échantillons de compensations en accepteurs connues. Les résultats : T_1 proportionnel à la concentration en accepteurs et à la racine carré du champ magnétique appliqué, sont en très bon accord avec l'hypothèse des centres relaxants formés par les paires ionisées. Les expériences de polarisation dynamique de ^{29}Si par effet solide prouvent aussi l'efficacité de l'interaction dipolaire dans la relaxation nucléaire du domaine non-métallique.

3° - Nous avons envisagé le problème de la relaxation électronique dans le domaine non-métallique 10^{16} P/cm^3 < N < 10^{17} P/cm^3, à la température de l'hélium liquide. Il ressort de l'étude expérimentale du temps de relaxation direct T_S(renversement du spin électronique, sans renversement du spin nucléaire) que plusieurs mécanismes coexistent. Dans les champs magnétiques inférieurs à 6000 gauss, les processus dépendant de la concentration en donneurs prédominent sur celui qui en est indépendant dont la variation avec le champ magnétique est ($T_S \alpha H^{-4}$).

Nous proposons un mécanisme pour la relaxation dépendant de la concentration basé sur l'existence de centres relaxants à partir desquels la polarisation électronique se propage par un mécanisme de diffusion. Nous prenons les paires (phosphore neutre - phosphore ionisé) déjà envisagées plus haut comme centres relaxants. Nous calculons le mécanisme de relaxation de l'électron de la paire par la modulation de l'interaction hyperfine avec les noyaux des donneurs de la paire. Seule une théorie, de la diffusion de la polarisation électronique plus élaborée, permettrait d'obtenir un accord quantitatif avec les résultats expérimentaux.

4° - La délocalisation des électrons se traduit par une évolution de la forme du spectre de résonance électronique. Pour la concentration 2,5 10^{18} P/cm^3 à la température de l'hélium liquide, le spectre ne comprend qu'une seule raie étroite et homogène. La mesure absolue de la susceptibilité de spin confirme la dégénérescence des électrons et nous permet d'évaluer une largeur de $\sim$ 19°K pour la bande d'impuretés. En outre, on détermine que les effets de la corrélation sont importants pour les électrons de cette bande étroite. Le couplage hyperfin des électrons avec les noyaux ^{29}Si déplace leur fréquence de Larmor. Corrélativement, dans le domaine métallique, la modulation de ce couplage par le mouvement des électrons est un mécanisme particulièrement efficace pour la

relaxation des noyaux ^{29}Si voisins des impuretés. On observe expérimentalement que les temps de relaxation et les déplacements de fréquence de Larmor satisfont une relation de Korringa. Nous mettons en évidence qu'une température de spin existe parmi les noyaux éloignés des impuretés la diffusion de spin s'effectuant librement dans les régions extérieures aux sphères de diffusion nulle centrées sur chaque donneur. On obtient en outre que dans le voisinage immédiat des impuretés, la transition de l'état non métallique à l'état métallique affecte peu la densité électronique.

La forte augmentation de la polarisation nucléaire de ^{29}Si que l'on peut réaliser par effet Overhauser, permet l'observation en passage lent dans le mode absorption de la raie de résonance de ^{29}Si. Sa largeur est due à l'interaction dipolaire directe entre les noyaux. Les résultats expérimentaux sont cohérents avec la théorie de la largeur de raie en réseau dilué.