



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude par résonance magnétique des propriétés à basse température du silicium fortement dopé

Denis Jerome

► **To cite this version:**

Denis Jerome. Contribution à l'étude par résonance magnétique des propriétés à basse température du silicium fortement dopé. Electrons fortement corrélés [cond-mat.str-el]. Université Paris Sud - Paris XI, 1965. Français. NNT : . tel-00848614

**HAL Id: tel-00848614**

**<https://theses.hal.science/tel-00848614>**

Submitted on 26 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY  
SÉRIE A,  
N° D'ORDRE  
124

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS  
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**JEROME Denis**

---

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude par résonance magnétique  
des propriétés à basse température du silicium fortement dopé

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 16 octobre 1965 devant la Commission d'examen

MM. KASTLER	Président
FRIEDEL DANIEL	} Examineurs
ABRAGAM	Invité

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## PROFESSEURS

Doyen ... M. ZAMANSKY

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure	Mlle	MAGAT	T Physico chimie des radioéléments
	PREMANT	T Anatomie et histologie comparée		QUINTIN	T Electrochimie
	GRASSE	T Evolution des êtres organisés		MONOD	T Chimie du métabolisme
	PREVOST	T Chimie Organique		BENOIT	T Physio. animale (Orsay)
	WYART	T Minéralo & Cristallog.		DE POSSEL	T Analyse numérique
	TEISSIER	T Zoologie		CHARLOT	T Chimie analytique
	MANGENOT	T Biologie végét. (Orsay)		LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
	AUGER	T Physique quantique et relativité		GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
	MONNIER	T Physiologie générale		CHATELET	T Chimie PCB
	PIVEYEAU	T Paléontologie		JEAN	T Physio. nucléaire (Orsay)
	ROCARD	T Physique ENS		MATTLER	T Physique SPCN
	CARTAN	T Mathématiques ENS		BERGERARD	T Zoologie (Orsay)
	LAFFITTE N.	T Chimie générale		BERTIN	T Electronique (Orsay)
	COULOMB	T Physique du globe	Mme	BOUSSIÈRES	T Radiochimie
Mlle	COUSIN	T Biologie animale SPCN		COUTURE	T Thermo. et méca. physique
	CHRÉTIEN	T Chimie minérale		ELLEMBERGER	T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	BOCQUET	T Zoologie		FRANC	T Biologie animale PCB
	KASTLER	T Physique ENS		SCHNELL	T Botanique tropicale
	EPHRUSSI	T Génétique		STLKOWSKI	T Physiologie végétale
	RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)		ACHER	T Chimie biologique
	GAUTHERET	T Biologie végétale PCB		BAUDON	T Biologie animale PCB
	LUCAS H.	T Recherches Physiques		BEAUMONT	T Biologie animale SPCN
	TOMAS A.	T Biologie cellulaire		BLAMONT	T Géophysique ionosphère
	ARNULF	T Optique appliquée		BOUREAU	T Botanique
	MORAND	T Physique enseignement		CURIE D.	T Physique MGP
	SOLLEILLET	T Physique PCB		DURAND DELGA	T Géologie
	FORTIER	T Mécanique exp. des fluides		FRON	T Chimie organique (Orsay)
	DRACH	T Zoologie		HELLER	T Physiologie végétale
	QUENEY	T Météo & Dynamique atmos.		TOURAT	T Calcul des probabilités
	GAILLEN	T Embryologie		CAILLEUX	T Géologie SPCN
	EICHORN	T Botanique		MAGNAN	T Physique électricité
	DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN		DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie Théor. & à la Phys. Nucléaire.
Mlle	CAUCHOIS	T Chimie physique	Mlle	FOURCROY	T Biologie végétale SPCN
	THELLIER	T Physique du globe		CHOQUET BRUHAT	T Mécanique analytique et méca. céleste
	L'HERITIER	T Physiologie générale Orsay	Mlle	VEIL	T Physiologie générale
	GRIVET	T Radioélectricité Orsay		LEWOPF	T Microbiologie
	PONCIN	T Mécanique générale		SIESTRUNK	T Méca. phys. & expérimentale
	DU BRÉIL	T Arith. & Théorie des nombres		LACOMBE	T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	QUELET	T Chimie organique		BROCHARD	T Physique PCB (Orsay)
	GAGNIARD	T Géophysique appliquée		CABANNES	T Mécanique générale
	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire		LESEUR	T Math. I (Orsay)
	CUVILLIER	T Microbiologie		MAZET	T Méca. générale (Orsay)
	JUNG	T Géologie		CAIRE	T Géographie physique et géo. dynamique
	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électro.		COMOLET	T Méca. des fluides
	WIEMANN	T Chimie organ. & struc.		CORABOEUF	T Physiologie animale (Orsay)
	JACQUENOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay)		DELLOUE	T Physique de l'atmosphère
	YASSY	T Physique de l'atmosphère		GORENFLOT	T Botanique II (Orsay)
	DESTOUCHES	T Théorie physique		HOUILLOIN	T Biologie animale PCB
	AMEL	T Chimie générale		JULLEN J.	T Chimie SPCN (Orsay)
	HOCART	T Minéralo. & Cristallog.		MALGRANGE	T Technique Math. de la physique (Orsay)
	MATHEU J. P.	T Physique optique		CLIVER	T Astronomie
	COUTEAUX	T Cytologie		NOZERAN	T Botanique II (Orsay)
	MAY	T Zoologie		BLANC-LA PIERRE	T Physique ENS (Orsay)
	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie		CHEVAUGEON	T Botanique (Orsay)
	FELDMANN	T Biologie végétale marine		KAHANE	T Mathématiques (Orsay)
	GUINIER	T Physique des solides (Orsay)		SAMUEL	T Mathématiques ENS féminines
	JOST	T Physiologie comparée		KOURGANOFF	T Astronomie (Orsay)
	FORRET	T Calcul des probabilités et Phys. Mathém.		THRY	T Méca. céleste
	SCHWARTZ	T Calcul diff. & Integral		ABELLES	T Physique SPCN
	CHOUARD	T Physiologie végétale		AMAT	T Physique PCB
	MALAVARD	T Aviation (Tech. Aeron.)		AUBOIN	T Géologie
	NORMANT	T Synthèse organique	Mme	BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	BENARD	T Chimie minérale		BOIGES	T Biologie marine Villefranche/mer
	BUVAT	T Botanique ENS		BRUHAT	T Math. MPC
	DUGUE	T Statistique mathématiques		BRUNN	T Géologie historique (Orsay)
	SOGLIARAC	T Psychophysologie		CHABBAL	T Physique MGP (Orsay)
	ULRICH	T Physiologie Vég. Appl.		DEHEUVELS	T Math. propé.
	MARECHAL	T Optique théor. & appl.		D'ESPAGNAT	T Physique théorique (Orsay)
	KIRRMANN	T Théories chimiques		FURON	T Géologie SPCN
	CHADEFAUD	T Botanique	Mme	GANS	T Génétique
Mlle	LE BRETON	T Physiol. de la nutrition		GENEVES	T Biologie végétale PCB
	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie		GUILBERT	T Physique CUS Orléans
	DEVILLIERS	T Anatomie & Histo. compar.		HUPE	T Pétrographie
	ERHESMANN	T Topologie algébrique		HOLLANDE	T Biologie générale
	FRANCON	T Physique SPCN		LIONS	T Analyse numérique
	GLANGEAUD	T Géographie phys. & géol.		MAITTE	T Chimie PCB
	ROCHEMENT	T Mathématiques MGP		MEYER	T Physique propédeutique
	PISOT	T Technique math. de la phys.		PANGEL	T Biologie générale
	GOCH	T Géologie		RAVIER	T Pétrographie
	SCHATZMANN	T Astrophysique		ROSEAU	T Méca. théorique des fluides
	TERMIER	T Géologie générale		ROUBINE	T Electronique
	ZAMANSKY	T Mathématiques générales		SILBER	T Chimie PCB
	LENNUIER	T Physique MGP		VEBERSFELD	T Electronique
	RIZET	T Génétique Orsay		YVON	T Théories physiques
	ROUTHER	T Géologie appliquée		HERVE	T Mathématiques
	TONNELAT	T Physique théorique	Mme	NERON	T Math. MPC (Orsay)
	DIXMIER	T Mathématiques MPC		PECKER WIMEL	T Astrophysique
	SOUCRAY	T Chimie générale		BALKANSKY	T Physique MPC
	AIGRAIN	T Electrochimie générale		LE CORRE	T Electricité
	BRUSSET	T Chimie systématique		DELGROIX	T Physique théorique (Orsay)
Mme	LEVY M.	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)		CHURDIN	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
	CHAIK	T Chimie biologique		LEHMANN	T Phys. Exp. des hautes énergies
Mme	HUREL PY	T Biologie végétale PCB		NATAF	T Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	PANNETIER	T Chimie générale		ECHALIER	T Biologie animale PCB
	BRUN	T Mécanique des fluides I		BARLAUD	T Physiologie cellulaire
	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)		LIORÉ	T Physiologie végétale (Orsay)
Mme	DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)		DARS	T Géologie structurale et Géologie appliquée
	LELONG	T Mathématiques II ENS		CAMPEFORT	T Botanique (aggrégation)
Mme	BELLAIR	T Géologie SPCN		VICHNEVSKY	T Mécanique industrielle
	COTTE	T Physique électricité		BLAQUIERE	T Electronique (Orsay)
	DUBOIS J. E.	T Chimie organique		ARNOUS	T Physique théorique
	LAMOTTE	T Zoologie ENS		TATIBOUET	T Chimie (CSU Orléans)
	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay		MALLIAVIN	T Mathématique propé. (Orsay)
	OLMER	T Energétique générale		GAUDEMAR	T Chimie propé.
	ROUAILL	T Electricité (Orsay)		PEREZ Y JORBA	T Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
	GAUTHIER	T Mécanique appliquée		DAVID	T Chimie (aggrégation Orsay)
	BARCHEWITZ	T Chimie physique		BROUSSE	T Mécanique théorique
	BROSSEL	T Physique atomique		ROSCH	T Astronomie
	BIUSER	T Physiologie comparée		GUY	T Physique expérimentale
	CAMUS	T Physiologie végétale		LAZARD	T Math. MPC
	CASTAING	T Physique II Thermo (Orsay)		MOREL P.	T Physique MPC
	CURIEN	T Minéralo. & cristal.		ARSAC	T Programmation
	MOYSE	T Physiologie végétale (Orsay)		LEFEBVRE	T Chimie MPC
Mme	CHARNAUX-			CHAPEVILLE	T Biochimie
	COTTON	T Evolution des êtres organisés		BENOIT	T Chimie CPEM
	POSSOMPES	T Zoologie		RIO	T Chimie CPEM
	FULLMANN	T Chimie quantique		JAUZEN	T Géologie ENS
	TELLAC	T Physique Nucl. & radioactivité (Orsay)		PREVOST G.	T Ev CPEM
	TONNELAT	T Biol. Physico-chim. (Orsay)		FAVARD P.	T BA CPEM
	VILLE	T Econométrie		VILKAS	T Chimie CPEM
	WILLEMART	T Chimie PCB	Mlle	FICINI	T Chimie CPEM
	DODE	T Chimie (Orsay)		LEQUEUX	T Astronomie
	FREYMANN	T Recherches physiques		COHEN TANNODJI	T Physique MPC
	GUINOCHET	T Biologie végétale SPCN (Orsay)		TAVERNIER	T Physique CPEM
	ROLLET	T Chimie minérale	Mme	ROLZEN	T Physique CPEM
Mlle	JOSEIN	T Chimie SPCN		DURAND M.	T BA SPCN
	CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes		PASCAUD	T Physiologie
	ARNOULT	T Electronique Orsay		PETIT	T BA CPEN
	CHAPPELLE	T Physique I (Orsay)	Mme	BROUSSE	T Géologie (Orsay)
	DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)		CAGNIAC	T Physique aggrégation (Orsay)
	DENY	T Mathématiques générales (Orsay)		LEBRER	T Zoologie (Orsay)
	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides		SCHAEFFER	T Microbiologie (Orsay)
	LUCAS	T Géologie		DE GENNES	T Physique des solides (Orsay)
	ALLARD	T Chimie physique		RIOU	T Physique nucléaire exp. (Orsay)
	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)		CLAUSER	T Chimie biologique (Orsay)
	BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère		CHEVALIER	T Physiologie animale (Orsay)
	ALBRE FESSARD	T Psycho-physio.		JANCOVICI	T Physique atomique (Orsay)
Mme	FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)		FALK-VAIRANT	T Physique nucléaire (Orsay)
	JULIA M.	T Etudes des molécules complexes		FETIZON	T Chimie propé. (Orsay)
	LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)		CERF	T Mathématiques (Orsay)

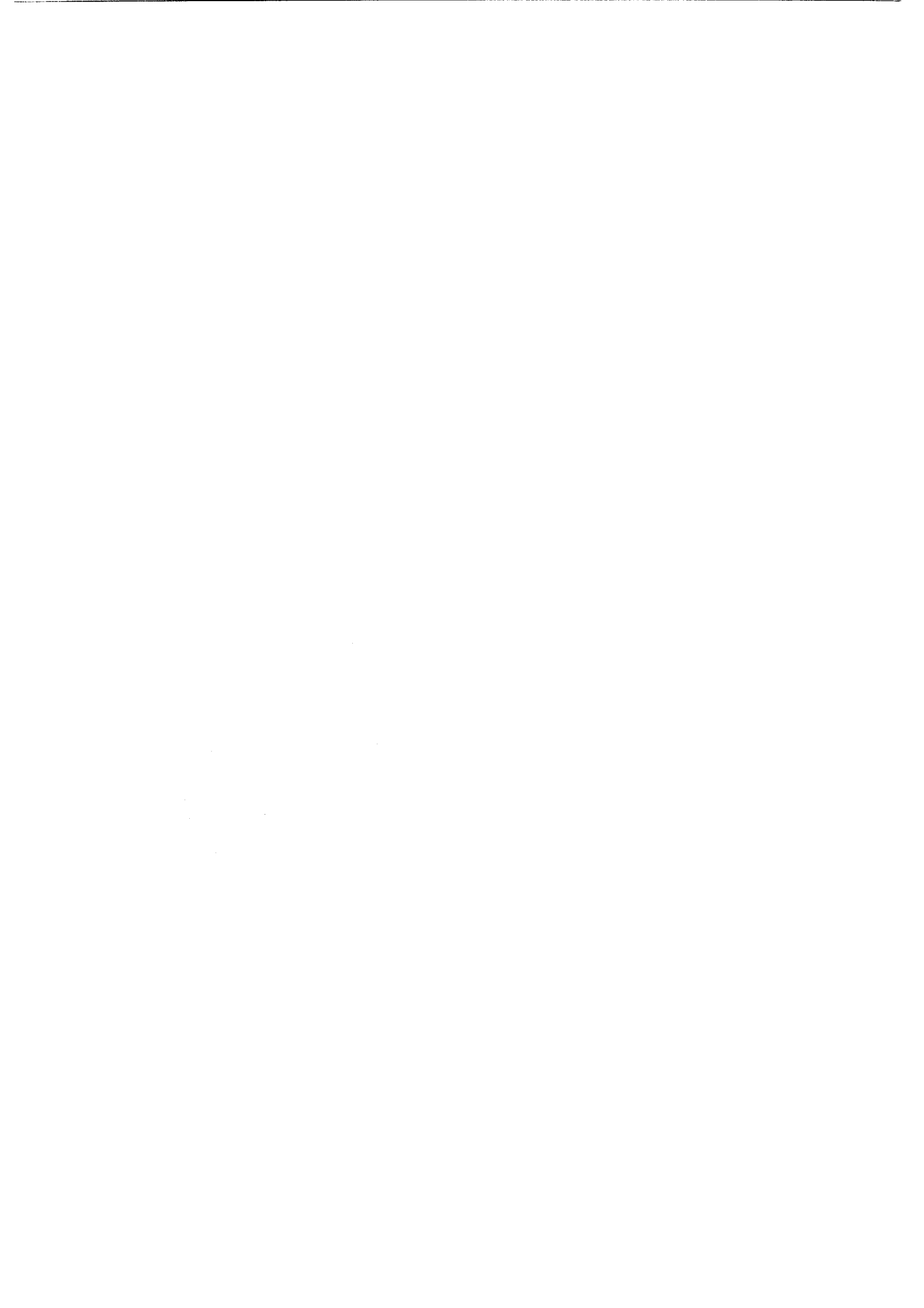
Secrétaire général ... R. POULAIN

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Chapitre I - INTRODUCTION .....	9
But de ce travail .....	9
Propriétés de transport à basse température .....	10
Plan du travail .....	10
Rappel du formalisme de Kohn et Luttinger .....	11
Chapitre II - DETERMINATION DES COUPLAGES ENTRE CENTRES DANS LE DOMAINE NON-METALLIQUE .....	13
I - Hamiltonien de spin .....	13
1a) Donneur isolé .....	13
1b) Amas de donneurs .....	14
1c) Calcul de perturbation au premier ordre .....	15
1d) Calcul de perturbation au second ordre .....	17
II - Distribution aléatoire des centres .....	17
III - Principe de l'expérience .....	18
IV - Appareillage .....	21
V - Résultats expérimentaux .....	22
VI - Estimation théorique de l'énergie d'échange .....	22
VII- Mise en évidence des centres donneurs ionisés .....	23
APPENDICE II.A.1 - Distribution aléatoire des impuretés .....	26
APPENDICE II.A.2 - Niveaux d'énergie des amas dont la valeur du couplage d'échange est voisine de la fréquence de Larmor électronique .....	27
Chapitre III - RELAXATION NUCLEAIRE DE <sup>29</sup> Si DANS LE DOMAINE NON-METALLIQUE ET INFLUENCE DES PAIRES IONISEES .....	29
I - Rappel de la théorie du "hopping" .....	29
II - Relaxation à basse température .....	30
III - Calcul de la probabilité de relaxation nucléaire .....	32
3a) Probabilité de transition directe .....	32
3b) Diffusion de spin et relaxation de l'aimantation nucléaire .....	33

	Pages
IV - Expérimentation .....	35
4a) Méthode expérimentale .....	35
4b) Résultats expérimentaux .....	36
V - Estimations relatives à la diffusion de spin .....	36
VI - Polarisation dynamique de $^{29}\text{Si}$ .....	38
APPENDICE III. A. 1 .....	42
APPENDICE III. A. 2 .....	43
APPENDICE III. A. 3 .....	44
 Chapitre IV - RELAXATION ELECTRONIQUE DANS LE DOMAINE NON-METALLIQUE ...	 45
I - Introduction .....	45
II - Situation expérimentale et théorique .....	45
2a) Revue des anciens travaux .....	45
2b) Nouvelles informations expérimentales .....	46
III - Mécanismes de relaxation .....	52
3a) Le "hopping" source de mouvement .....	52
3b) Centres relaxants .....	53
3c) Relaxation d'une paire ionisée par modulation de la structure hyperfine ...	53
3d) Discussion et relaxation de l'aimantation électronique .....	56
3e) Comparaison de la théorie avec les résultats expérimentaux .....	57
 Chapitre V - RESONANCE ELECTRONIQUE ET NUCLEAIRE DANS LE DOMAINE METAL- LIQUE .....	 59
I - Introduction .....	59
II - Le couplage électrons-noyaux dans le domaine métallique .....	62
2a) Expériences de polarisation dynamique .....	63
2b) Résultats .....	63
III - Relaxation des noyaux au voisinage d'une impureté .....	65
3a) Méthode expérimentale .....	66
3b) Discussion des résultats .....	66
IV - Relaxation des noyaux éloignés d'une impureté .....	68
4a) Variation de la relaxation nucléaire avec le champ magnétique .....	70
4b) Diffusion de spin .....	70
4c) Barrière de diffusion et temps de polarisation .....	71
V - Statistique des électrons dans la bande d'impuretés et effets des interactions électrons-électrons .....	72
5a) Etude de la susceptibilité électronique de spin .....	72
5b) Détermination de la largeur de la bande d'impuretés .....	72
5c) Susceptibilité et interaction interélectroniques .....	73
5d) Considération sur la chaleur spécifique .....	74

	Pages
Chapitre VI - FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION NUCLEAIRE DE $^{29}\text{Si}$ .....	75
I - Méthode expérimentale .....	75
II - Largeur de raie et comparaison avec la théorie .....	75
Chapitre VII - CONCLUSION .....	79
REMERCIEMENTS .....	81
REFERENCES .....	83



## PRINCIPALES NOTATIONS UTILISÉES

$N_D$	Concentration en donneurs
$N_A$	Concentration en accepteurs
$K$	Compensation d'un échantillon ( $K = N_A/N_D$ )
$R$	Distance entre deux donneurs
$\Psi(r)$	Fonction d'onde de l'état fondamental d'un donneur
$a^*$	Rayon de Bohr isotrope de la théorie de la masse effective
$b^*$	Rayon de Bohr de la forme asymptotique de la fonction d'onde d'un donneur
$\tilde{s}, \nu_e$	Spin électronique et fréquence de Larmor d'un donneur
$m_s$	Valeur propre de l'opérateur $s_z$
$\tilde{I}, \nu_I$	Spin nucléaire et fréquence de Larmor d'un donneur
$\tilde{I}_{(1)}, \nu_n$	Spin nucléaire et fréquence de Larmor de $^{29}\text{Si}$
$\tilde{S}$	Spin total d'une paire $\tilde{s}_1 + \tilde{s}_2$
$M_s$	Valeur propre de l'opérateur $S_z$
$m_1, m_2$	Valeurs propres des opérateurs $I_{1z}$ et $I_{2z}$ d'une paire
$A$	Coefficient de l'hamiltonien d'interaction hyperfine scalaire $\tilde{A} \tilde{I} \cdot \tilde{s}$
$J$	Coefficient de l'hamiltonien d'interaction d'échange $\tilde{J} \tilde{s}_1 \cdot \tilde{s}_2$
$\Delta$	Energie d'excitation d'une paire ionisée
$\beta$	Magnéton de Bohr $e\hbar/4mc$
$T_1$	Temps de relaxation nucléaire de $^{29}\text{Si}$
$T_s$	Temps de relaxation direct de l'aimantation électronique globale
$\tau_s$	Temps de relaxation des électrons des paires ionisées
$\chi_p$	Susceptibilité électronique de spin

? →





## CHAPITRE PREMIER

### INTRODUCTION

Lorsqu'on remplace un atome de silicium par un atome de la cinquième colonne du tableau périodique, par exemple, du phosphore, de l'arsenic, ou de l'antimoine, quatre électrons de la couche périphérique de l'impureté établissent des liens covalents avec les électrons des quatre atomes de silicium plus proches voisins. Le cinquième électron fourni par l'impureté est le seul à présenter un magnétisme de spin. Il est soumis au potentiel coulombien attractif de la charge positive de l'impureté. Il existe des niveaux d'énergie correspondant à des états liés situés dans la bande interdite [1].

Pour les noyaux donneurs comme le phosphore ou l'arsenic, les orbites hydrogénoïdes sont de l'ordre de 20 Å et les énergies de liaison faibles (0,045 eV pour le phosphore) par rapport à la largeur de la bande interdite.

A haute température les donneurs sont ionisés ; l'électron excité dans la bande de conduction étant libre dans tout le volume du cristal. Au contraire à basse température les électrons restent localisés au voisinage de chaque donneur. Le spectre de résonance magnétique présente alors  $2I + 1$  raies provenant de l'interaction hyperfine entre le spin électronique et le spin nucléaire  $I$  du donneur [2, 3, 4, 5].

L'étude de ce spectre a fourni avec le travail de Feher [6] d'inestimables renseignements sur la fonction d'onde du donneur et la structure de bande du silicium. A l'aide d'une nouvelle méthode de double résonance (ENDOR), une véritable carte de la fonction d'onde a pu être obtenue, non seulement à l'emplacement du noyau donneur, mais aussi à l'emplacement des différents noyaux  $^{29}\text{Si}$  proches voisins, dont l'abondance isotopique est 4,7 % et le spin 1/2. Ce travail a confirmé la théorie de Kohn et Luttinger [7] d'après laquelle la fonction d'onde électronique d'un donneur individuel est solution d'une équation de Schroedinger à un électron utilisant l'approximation de la masse effective [1].

L'existence de six minimums équivalents pour le bas de la bande de conduction produit une dégénérescence d'ordre six de l'état fondamental du donneur dans l'approximation de la masse effective. Cette dégénérescence est en réalité levée en un état fondamental singulet et des états excités doublets et triplets par l'interaction vallée-orbite qui représente l'écart entre l'hamiltonien vrai d'un donneur et l'hamiltonien approché de la théorie de la masse effective. On a prouvé que ces niveaux excités jouent un rôle prépondérant dans le comportement des donneurs à basse température du point de vue de la relaxation électronique. L. Roth [8] et Hasegawa [9] ont calculé un processus de relaxation des spins électroniques avec le réseau qui est indépendant de leur concentration dans le cristal. De nombreuses expériences, dont celles de Feher et Wilson [10, 11, 12] ont confirmé la validité des théories de L. Roth et Hasegawa. Toutefois, le comportement statistique et dynamique des donneurs à la température de l'hélium liquide n'était réellement bien compris que dans le domaine des faibles concentrations en impuretés.

#### BUT DE CE TRAVAIL -

Tous les phénomènes qui apparaissent à des concentrations plus élevées demeureraient non seulement inexplicables, mais encore leur mise en évidence expérimentale restait particulièrement floue.

Honig [13] et Feher [10] avaient notamment déterminé que pour les concentrations supérieures à  $10^{16}$  P/cm<sup>3</sup> la vitesse de relaxation électronique augmente très rapidement avec la concentration, en désaccord avec le processus de relaxation de Roth et Hasegawa qui est indépendant de la concentration.

Un point qui avait été un peu délaissé jusqu'à présent est l'étude de la résonance de  $^{29}\text{Si}$  à basse température, aussi bien dans le domaine de concentrations où les électrons restent localisés dans les niveaux donneurs, que dans le domaine de la bande d'impuretés. Nous verrons dans la suite que le comportement des spins  $^{29}\text{Si}$  se révélera plus aisé à expliquer que celui des électrons, et nous donnera d'utiles renseignements sur la description du silicium très dopé à basse température.

Dans ce travail nous nous sommes efforcés de compléter les études existantes, et avons envisagé les phénomènes prédominants en résonance électronique et résonance nucléaire pour de fortes concentrations en donneurs. Dès 1955 Slichter [14, 15] avait attribué l'apparition de nouvelles raies dans le spectre électronique d'échantillons concentrés à l'existence d'un couplage d'échange entre donneurs. Aucune méthode expérimentale ne permettait d'évaluer un ordre de grandeur, ni même le signe de ce couplage. Nous sommes parvenu à combler cette lacune dans ce travail. Nous serons conduit à établir un parallèle entre l'étude de la résonance de  $^{29}\text{Si}$  et les propriétés de transport du silicium très dopé à basse température. Nous allons donner dès maintenant un bref rappel des propriétés de transport à basse température.

## PROPRIETES DE TRANSPORT A BASSE TEMPERATURE -

Dans le silicium de type n, la conduction est assurée par les électrons excités des niveaux donneurs dans la bande de conduction, toutefois à basse température, le nombre de porteurs libres dans la bande de conduction est réduit puisqu'il varie comme  $\exp - E_i/kT$  où  $E_i$  est l'énergie d'ionisation du donneur, et ne permet pas d'expliquer la conductivité observée.

Conwell [16] et Mott [17, 18] ont suggéré que le transport de charges pouvait provenir d'électrons liés à des sites d'impuretés et non a des porteurs libres de la bande de conduction. C'est le recouvrement faible, mais non nul, des fonctions d'onde de deux donneurs voisins qui assure dans certaines conditions, le passage par effet tunnel d'un électron d'un site donneur sur un site ionisé par la présence d'un atome accepteur proche [19, 20]. La différence d'énergie entre des sites voisins est due à la variation spatiale des champs locaux des donneurs et accepteurs ionisés. En général, cette différence d'énergie demeure très supérieure à l'énergie de résonance entre les deux sites et l'électron ne peut sauter d'un site sur l'autre que si le transfert de charge ne s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'un phonon, de manière à conserver l'énergie. En l'absence totale de compensation, la conduction par impuretés n'est plus possible à moins que le recouvrement des fonctions d'onde individuelles ne devienne très important, auquel cas on observe, à basse température, une conduction caractéristique d'un gaz d'électrons dégénérés [21].

Nous sommes en présence d'un cas particulier de la transition de l'état isolant vers l'état métallique prédite par Mott lorsque la distance entre des atomes monovalents disposés sur un réseau décroît. Les semi-conducteurs intrinsèques se prêtent bien à l'étude de la transition puisqu'il suffit d'augmenter la concentration en impuretés pour faire décroître la distance moyenne entre les électrons localisés. Le silicium cependant présente deux inconvénients importants : d'une part, la répartition aléatoire des impuretés conduit à une transition moins brusque que prévue dans le cas d'un réseau ordonné, d'autre part, la conduction dans la région non métallique ne se fait pas par excitation d'un électron dans la bande de conduction, mais par effet tunnel comme nous l'avons souligné plus haut [18].

La conduction par impuretés est extrêmement sensible à la concentration en impuretés majoritaires comme le phosphore ou l'arsenic. Elle dépend aussi de la concentration en accepteurs (nous caractérisons la compensation par  $K = N_A/N_D$ ).

Nous serons amené à étudier l'état où la conduction par impuretés est importante. C'est le cas des concentrations inférieures à la concentration critique  $N_c$  de la transition. Nous appellerons cet état, l'état non métallique par opposition au domaine des concentrations supérieures à  $N_c$  où les électrons se délocalisent et forment l'état métallique. Pour le silicium dopé au phosphore  $N_c \sim 2 \times 10^{18}$ .

## PLAN DU TRAVAIL -

Dans le chapitre II, nous envisageons les effets de l'interaction d'échange entre deux donneurs. L'interaction hyperfine est traitée comme une perturbation à partir de l'hamiltonien d'échange et de l'hamiltonien Zeeman des électrons. Un calcul de perturbation des déplacements des sous-niveaux sous l'effet de l'hamiltonien hyperfin est effectué au second ordre. On s'aperçoit que les effets, en général très faibles, peuvent devenir importants lorsque la grandeur du couplage d'échange

est proche de la fréquence de Larmor électronique. Une étude expérimentale du spectre des transitions ENDOR d'un amas de deux atomes confirme le calcul de perturbation. La forme et l'intensité des raies ENDOR nous amèneront à considérer une distribution aléatoire des impuretés dans l'échantillon. Sans ambiguïté nous concluons que le couplage est antiferromagnétique.

Une raie ENDOR particulièrement étroite est attribuée à la présence de donneurs ionisés voisins d'un amas.

Nous examinons, dans le chapitre III, le rôle joué par des donneurs ionisés. Le saut d'un électron du site d'un donneur neutre vers le site d'un donneur ionisé est une source de mouvement pour cet électron.

Le saut de l'électron module l'intensité du champ local dipolaire "vu" par les noyaux  $^{29}\text{Si}$  voisins d'une paire ionisée (phosphore neutre-phosphore ionisé). Nous calculons la probabilité de relaxation nucléaire sous l'effet de ce champ fluctuant pour les noyaux proches des centres relaxants. En admettant que la polarisation se transmette par diffusion de spin vers les noyaux éloignés une formule théorique du temps de relaxation de l'aimantation est obtenue. Des expériences effectuées sur des échantillons de diverses compensations confirment tous les points de la théorie dont l'élément de base, le "hopping" intervient aussi dans l'explication de la conduction par impuretés. Le spectre de polarisation dynamique de  $^{29}\text{Si}$  met clairement en évidence le couplage dipolaire entre les spins nucléaires et les centres paramagnétiques fixes.

Dans le chapitre IV, nous examinons la relaxation électronique des donneurs isolés à basse température. Un processus de relaxation fortement dépendant de la concentration est mis en évidence à 1,25°K. Le temps de relaxation, qui est pratiquement indépendant du champ magnétique appliqué pour de faibles concentrations, devient proportionnel à  $H^2$  pour la concentration  $8 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>. Dans les champs élevés le processus intrinsèque ( $1/T_s \propto H^4$ ) l'emporte et nos résultats s'accordent bien avec ceux de Feher.

L'origine de la relaxation dépendant de la concentration est encore peu claire.

Nous calculons un processus de relaxation pour l'électron d'une paire ionisée, basé sur la modulation par le "hopping" de l'interaction hyperfine entre le spin électronique et le spin nucléaire du donneur.

Dans le chapitre V, la résonance de  $^{29}\text{Si}$  est étudiée dans le domaine métallique. L'interaction hyperfine avec les noyaux des donneurs est moyennée par le mouvement des électrons et le spectre de résonance électronique ne présente plus qu'une seule raie étroite à basse température semblable à celle des électrons de conduction d'un métal. Le couplage électrons-noyaux est scalaire comme le prouvent les expériences de polarisation dynamique. Dans le voisinage des donneurs la densité électronique est importante et la modulation du champ hyperfin "vu" par les noyaux assure la relaxation spin-réseau comme pour un métal. Un mécanisme de diffusion intervient suffisamment loin d'un donneur pour assurer la relaxation de la majorité des noyaux. La variation du temps de relaxation nucléaire des noyaux éloignés des impuretés avec le champ magnétique est correctement expliquée par la théorie de diffusion de spin rapide à l'extérieur d'une barrière de diffusion.

La mesure absolue de la susceptibilité à diverses températures rend compte de la forme particulière de la bande d'impuretés et notamment de sa faible largeur (évaluée à 19°K). Les effets de corrélation interviennent de manière appréciable dans la détermination de la susceptibilité des spins électroniques.

Dans le chapitre VI, la possibilité de réaliser de grandes augmentations de l'aimantation nucléaire par polarisation dynamique nous permet d'obtenir la forme du signal d'absorption des noyaux dilués  $^{29}\text{Si}$ , dont l'observation est rendue très délicate par l'extrême longueur du temps de relaxation spin-réseau à basse température. La confrontation de nos résultats est faite avec la théorie de la largeur de raie en réseau dilué.

Avant de terminer cette introduction, nous allons préciser rapidement les résultats du formalisme de Kohn et Luttinger [7] que nous emploierons au cours du travail pour décrire l'état fondamental d'un donneur.

## RAPPEL DU FORMALISME DE KOHN ET LUTTINGER -

Dans la théorie de la masse effective [1], l'état fondamental de l'électron lié au donneur se décrit par une fonction d'onde produit d'une fonction de Bloch du bas de la bande de conduction et d'une fonction enveloppe  $F(r)$ .

La fonction enveloppe est la solution de l'équation de Schroedinger pour un électron dont la masse est égale à la masse effective du bas de la bande de conduction, soumis au potentiel coulombien de la charge positive du donneur réduit par la constante diélectrique statique du milieu  $\epsilon_0$ .

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 - \frac{e^2}{K_0 r}\right) F(\tilde{r}) = E F(\tilde{r}) \quad (\text{I. 1})$$

Lorsque la bande de conduction présente comme dans le silicium six minimums équivalents pour les valeurs des vecteurs d'onde  $\tilde{k}_p$  ( $p = 1, \dots, 6$ ) l'état fondamental du donneur est six fois dégénéré. Cette dégénérescence est levée lorsqu'on tient compte des corrections au formalisme de la masse effective, et l'état fondamental singulet devient une superposition symétrique des fonctions correspondant aux six vallées.

$$\Psi(\tilde{r}) = \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{p=1}^6 F_p(\tilde{r}) u_p(\tilde{r}) \exp i\tilde{k}_p \cdot \tilde{r} \quad (\text{I. 2})$$

$F_p(\tilde{r})$  est la fonction solution de l'équation de Schroedinger relative à la direction  $\tilde{k}_p$  prise pour axe des  $z$ ,  $u_p(\tilde{r}) \exp i\tilde{k}_p \cdot \tilde{r}$  est une fonction de Bloch associée à la vallée de vecteur d'onde  $\tilde{k}_p$ .

L'approximation de la masse effective est mauvaise pour la description des orbites qui pénètrent dans le proche voisinage du noyau. La valeur propre de l'énergie de l'état fondamental donnée dans l'équation (I. 1) est en désaccord avec la valeur de l'énergie d'ionisation observée par des mesures optiques ou thermiques ( $E_{\text{mass eff}} = 0,029$  eV alors que  $E_{\text{obs}} = 0,045$  eV pour Si-P et  $E_{\text{obs}} = 0,049$  eV pour Si-As).

Toutefois, à suffisamment grande distance de l'impureté, Kohn a montré que l'on pouvait remplacer les six fonctions  $F_p(\tilde{r})$  par une fonction unique et isotrope  $F(r)$  satisfaisant une équation (I. 1) avec la valeur  $E_{\text{obs}}$  pour l'énergie. Le comportement asymptotique de  $F(r)$  est tel que

$$F(r) \sim e^{-r/b^*} \quad (\text{I. 3})$$

où  $b^*$  est relié au rayon de Bohr isotrope  $a^*$  de la théorie de la masse effective par la formule

$$b^* = a^* \left( \frac{E_{\text{mass eff}}}{E_{\text{obs}}} \right)^{1/2} \quad (\text{I. 4})$$

On peut, comme l'ont fait Miller et Abrahams [20], tenir compte de l'anisotropie des orbites dans la forme asymptotique des fonctions  $F_p(\tilde{r})$  et les écrire sous la forme :

$$F_p(\tilde{r}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2 b}} \exp - \left( \frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2} \right)^{1/2}. \quad (\text{I. 5})$$

Les rayons d'orbite transverses et longitudinaux sont reliés aux masses effectives transverses et longitudinales et à l'énergie d'ionisation observée par les relations :

$$a = \hbar \left( \frac{2m_{\perp}}{E_{\text{obs}}} \right)^{1/2} \quad b = \left( \frac{m_{\parallel}}{m_f} \right)^{1/2} a \quad (\text{I. 6})$$

L'approximation des fonctions isotropes (I. 3) et celle des fonctions anisotropes (I. 5) sera employée dans la suite.

CHAPITRE II

DÉTERMINATION DES COUPLAGES ENTRE CENTRES  
DANS LE DOMAINE NON MÉTALLIQUE

.... Satil consulte la pythonisse d'ENDOR ....

I Samuel 28

I - HAMILTONIEN DE SPIN [5] -

1a) Donneur isolé.

L'électron lié à un donneur est soumis à de nombreuses interactions dont les plus importantes sont les interactions du moment orbital et du moment de spin entre eux et avec un champ magnétique appliqué ou avec les moments magnétiques des noyaux voisins. En général les phénomènes de résonance magnétique se réfèrent au niveau d'énergie situé le plus bas, dont le comportement magnétique est décrit par une expression appelée "hamiltonien de spin" [22, 23]. La résonance est caractérisée par :

a) Le couplage Zeeman avec le champ extérieur  $\beta \tilde{H} \cdot g \cdot \tilde{S}$  qui est en fait un couplage scalaire parce que  $g$  est un tenseur diagonal dont la valeur est très proche de 2.

b) Le couplage hyperfin avec le noyau donneur  $h \tilde{I} \cdot A \cdot \tilde{S}$ . Le tenseur  $A$  est isotrope.

c) Le couplage Zeeman du noyau donneur avec le champ extérieur  $h \nu_I \tilde{I} \cdot \tilde{I}$ .

d) Les couplages hyperfins avec les noyaux  $^{29}\text{Si}$  voisins  $\sum_I h \tilde{I}_I \cdot a_I \cdot \tilde{S}$ . Les tenseurs  $a_I$  se composent d'une partie principale scalaire et d'une partie dipolaire que nous négligerons.

L'absence de dégénérescence orbitale, bloque le paramagnétisme orbital.

En unité de fréquence l'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H} = \nu_e s_z + A \tilde{I} \cdot \tilde{S} + \nu_I I_z + \sum_I a_I \tilde{I}_I \cdot \tilde{S} \quad (\text{II. 1})$$

Les valeurs propres de  $s_z$  et  $I_z$  sont de bons nombres quantiques dans l'approximation des champs élevés et les niveaux d'énergie du donneur sont calculés au premier ordre :

$$E = \nu_e m_s + A m_s m_I + \nu_I m_I + \sum_I a_I m_s m_I.$$

Une transition électronique habituelle correspond à  $\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = 0, \Delta m_1 = 0$

Dans l'hamiltonien (II. 1)  $\nu_e$  et  $A$  sont des quantités positives,  $\nu_I$  est négatif pour un moment nucléaire positif comme celui de  $^{31}\text{P}$ .

Pour le phosphore ( $I = \frac{1}{2}$ ) le spectre électronique comprend deux raies  $\nu_e \pm \frac{A}{2}$ , pour l'arsenic ( $I = \frac{3}{2}$ ) quatre raies  $\nu_e \pm \frac{3A}{5}, \nu_e \pm \frac{A}{2}$ .

-----  
(\*) Le facteur  $g$  du donneur phosphore isolé est très voisin de celui d'un électron libre. Il a été mesuré avec précision par Feher [6] ;  $g = 1,99850$ .

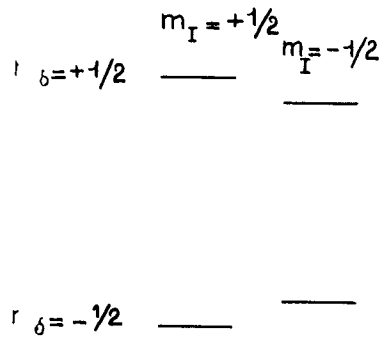


Figure II.1 - Niveaux d'énergie d'un donneur placé dans un champ magnétique statique.

Le dernier terme de l'hamiltonien (II.1) ne donne pas un spectre électronique résolu, il contribue seulement à la largeur inhomogène des transitions électroniques habituelles.

En plus des raies hyperfines observées sur le spectre de résonance électronique à basse température, de nouvelles raies apparaissent vers le centre du spectre pour une concentration supérieure à  $10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>.

1b) Amas de donneurs.

Lorsque deux donneurs de spins  $s_1$  et  $s_2$  sont suffisamment proches l'un de l'autre, le recouvrement de leurs fonctions d'onde introduit une interaction entre les spins électroniques que nous écrivons  $J \tilde{s}_1 \cdot \tilde{s}_2$  [14]. On admet que le recouvrement des fonctions d'onde est suffisamment faible pour ne perturber que d'une manière négligeable la valeur  $A$  de l'interaction hyperfine. Les expériences vérifieront cette hypothèse. Pour obtenir les niveaux d'énergie du système de quatre spins couplés, nous devons diagonaliser l'hamiltonien suivant [23] :

$$\mathcal{H} = \nu_e (s_{1z} + s_{2z}) + J \tilde{s}_1 \cdot \tilde{s}_2 + A(\tilde{s}_1 \cdot \tilde{I}_1 + \tilde{s}_2 \cdot \tilde{I}_2) + \nu_I (I_{1z} + I_{2z}) \quad (\text{II.2})$$

Lorsque  $J \gg A$ , on peut classer les états du système décrit par l'hamiltonien (II.2) suivant les valeurs propres des opérateurs  $|\tilde{S}|^2 = |\tilde{s}_1 + \tilde{s}_2|^2$  et  $S_z = s_{1z} + s_{2z}$ . En champ magnétique nul, il y a deux états : un triplet  $S = 1$  et un singulet  $S = 0$ . Les trois niveaux électroniques du triplet sont dégénérés  $|T_1 \rangle$ ,  $M_s = +1$ ,  $|T_0 \rangle$ ,  $M_s = 0$ ,  $|T_{-1} \rangle$ ,  $M_s = -1$ .

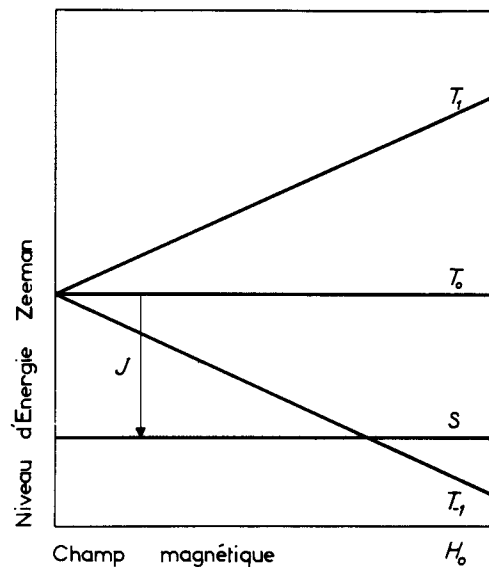


Figure II.2 - Niveaux d'énergie du système des deux spins électroniques placés dans un champ magnétique statique et couplés par une interaction d'échange.

La dégénérescence de l'état électronique triplet est levée par le champ magnétique en trois sous-niveaux  $M_s = +1, 0, -1$  (voir figure II.2). Une dégénérescence des sous-niveaux nucléaires subsiste, qui n'est qu'en partie levée par l'interaction hyperfine et l'interaction Zeeman nucléaire.

L'interaction hyperfine

$$\mathcal{H}_p = A(\tilde{I}_1 \cdot \tilde{S}_1 + \tilde{I}_2 \cdot \tilde{S}_2) \quad (\text{II. 3})$$

qui ne commute ni avec l'hamiltonien Zeeman, ni avec l'hamiltonien d'échange, possède des éléments de matrice entre des états du triplet et aussi entre des états du triplet et du singulet.

1c) Calcul de perturbation au premier ordre.

Dans la multiplicité de spin  $S = 1$ ,  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  peuvent être remplacés par  $\tilde{S}/2$  et l'hamiltonien (II. 2) devient

$$\mathcal{H} = \nu_e S_z + \frac{J}{4} + \frac{1}{2} A \tilde{S} \cdot (\tilde{I}_1 + \tilde{I}_2) + \nu_I (I_{1z} + I_{2z}) \quad (\text{II. 4})$$

En ne tenant compte que de la partie diagonale de l'hamiltonien de structure hyperfine, les niveaux d'énergie du système sont calculés au premier ordre :

$$E_{M_s m_1 m_2} = \frac{J}{4} + \nu_e M_s + \frac{1}{2} A M_s (m_1 + m_2) + \nu_I (m_1 + m_2) \quad (\text{II. 5})$$

et présentés sur la figure II. 3.

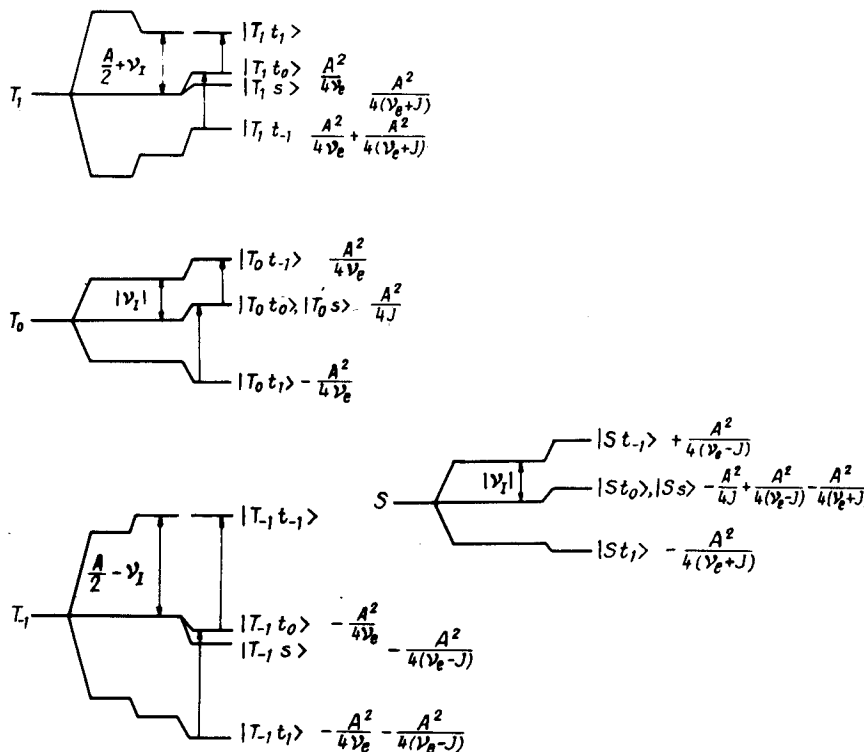


Figure II. 3 - Représentation des déplacements d'énergie du second ordre pour les différents sous-niveaux nucléaires d'un amas de deux atomes (pas à l'échelle exacte), avec l'hypothèse d'un couplage antiferromagnétique inférieur à  $\nu_e$ . Les bonnes fonctions d'onde d'ordre zéro ont été écrites à côté de chaque niveau.

Une transition électronique permise correspond à  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta M_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$  ; les fréquences des transitions sont :

$$\nu = \nu_e + \frac{A}{2} (m_1 + m_2) \quad (\text{II. 6})$$



Il y a deux raies  $\nu_e \pm \frac{A}{2}$  masquées par les raies hyperfines des donneurs isolés (figure II.4), et une raie à la fréquence  $\nu_e$ , deux fois plus intense qui correspond aux deux possibilités de satisfaire l'égalité  $m_1 = m_2 = 0$ .

Les mêmes considérations sont valables pour la multiplicité de spin  $S = \frac{3}{2}$  pour un amas de trois atomes de phosphore où les trois spins jouent des rôles équivalents ( $\tilde{s}_1 = \tilde{s}_2 = \tilde{s}_3 = \tilde{S}/3$ ). Les transitions discrètes ont des fréquences  $\nu_e \pm \frac{A}{2}$ ,  $\nu_e \pm \frac{A}{4}$ .

Les deux états de spin  $S = 1/2$  donnent naissance à des raies dont les fréquences dépendent des valeurs relatives des couplages entre les trois atomes. Le spectre complexe varie d'un amas à l'autre, conduisant à un fond continu compris entre les fréquences  $\nu_e + \frac{A}{2}$  et  $\nu_e - \frac{A}{2}$ . Les seules raies discrètes fournies par les amas de quatre atomes sont les raies  $\nu_e$ ,  $\nu_e \pm \frac{A}{2}$  et  $\nu_e \pm \frac{A}{4}$ . A la température de  $1,3^\circ\text{K}$ , le spectre de résonance électronique présente des raies ( $\nu_e \pm \frac{A}{4}$ ) presque complètement noyées dans la raie de fond. Nous concluons que le nombre d'amas de quatre atomes est pratiquement négligeable par rapport au nombre d'amas de deux atomes (figure II.4) (\*).

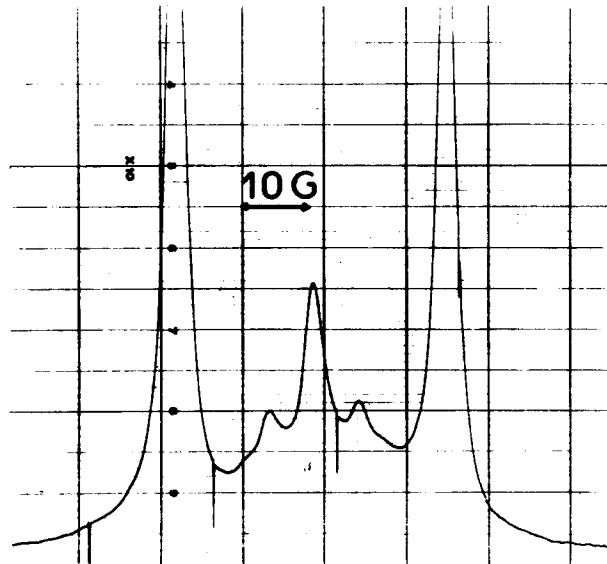


Figure II.4 - Spectre de résonance électronique du silicium dopé au phosphore ;  $8 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>, à la température de  $1,3^\circ\text{K}$ ,  $\nu_e \sim 9200$  Mc/s.

Par analogie avec les spins électroniques le couplage hyperfin des spins nucléaires conduit à classer les états nucléaires suivant trois états d'un triplet  $|t_1\rangle$ ,  $|t_0\rangle$  et  $|t_{-1}\rangle$  et un état antisymétrique singulet  $|s\rangle$ .

En présence de l'hamiltonien  $\mathcal{H}_p$  (II.3) présenté comme une perturbation qui commute avec l'opérateur  $F_z = S_z + I_{1z} + I_{2z}$ , les valeurs propres de  $F_z$  sont de bons nombres quantiques :  $F_z = 2, 1, 0, -1, -2$ .

-----

(\*) On doit aussi considérer tous les amas de deux atomes dont la valeur du couplage d'échange est comprise entre 0 et A. Les fréquences des transitions électroniques de tels amas contribuent à la raie de fond de la figure II.4, on retrouve pour  $J = 0$  les fréquences  $\nu_e \pm \frac{A}{2}$  et pour  $J \gg A$  les fréquences  $\nu_e$ ,  $\nu_e \pm \frac{A}{2}$ .

Nous définissons un opérateur parité dont la valeur propre est +1 lorsque la fonction d'onde sur laquelle il agit change de signe par permutation des deux spins électroniques entre eux ainsi que des deux spins nucléaires.

Par exemple l'état  $|T_{1, s}\rangle$ , qui est le produit d'un triplet symétrique électronique, et d'un singulet antisymétrique nucléaire, est de parité négative ; la valeur propre de  $F_z = -1$ .

L'interaction  $\mathcal{H}_p$  qui est invariant par permutation de  $\tilde{I}_1$  et  $\tilde{I}_2$  et de  $\tilde{S}_1$  et  $\tilde{S}_2$  est paire.  $\mathcal{H}_p$  ne peut donc coupler que des états de même parité et de même  $F_z$ .

#### 1d) Calcul de perturbation au second ordre.

Prenant comme états de départ, les fonctions propres d'ordre 0, les éléments de matrice de  $\mathcal{H}_p$  s'en déduisent et de là les déplacements d'énergie calculés au second ordre  $(\Delta E)_2$ .

a)  $|T_1\rangle$

Les quatre états  $|T_1, t_1\rangle$ ,  $|T_1, t_0\rangle$ ,  $|T_1, t_{-1}\rangle$  et  $|T_1, s\rangle$  sont dégénérés en l'absence des hamiltoniens hyperfin et Zeeman nucléaire.

$|T_1, t_1\rangle$ , seul état  $F_z = 2$ , n'est couplé à aucun autre état  $(\Delta E)_1 = \frac{A}{2} + \nu_1$   $(\Delta E)_2 = 0$ .

$|T_1, t_0\rangle$  est couplé à  $|T_0, t_1\rangle$

$$\langle T_1, t_0 | \mathcal{H}_p | T_0, t_1 \rangle = A/2 \quad (\Delta E)_1 = 0 \quad (\Delta E)_2 = \frac{A^2}{4(\nu_e + J)}$$

$|T_1, s\rangle$  est couplé à  $|S, t_1\rangle$

$$\langle T_1, s | \mathcal{H}_p | S, t_1 \rangle = -A/2 \quad (\Delta E)_1 = 0 \quad (\Delta E)_2 = \frac{A^2}{4\nu_e}$$

$|T_1, t_{-1}\rangle$  est couplé à  $|T_0, t_0\rangle$  et  $|S, s\rangle$

$$(\Delta E)_1 = -\left(\frac{A}{2} + \nu_1\right) \quad (\Delta E)_2 = \frac{A^2}{4\nu_e} + \frac{A^2}{4(\nu_e + J)}$$

b)  $|T_0\rangle$

La dégénérescence des états  $|T_0, t_0\rangle$  et  $|T_0, s\rangle$  n'est pas levée au second ordre  $(\Delta E)_1 = 0$  et  $(\Delta E)_2 = \frac{A^2}{4J}$  pour les deux états

$$\text{Pour } |T_0, t_1\rangle \quad (\Delta E)_1 = -|\nu_1| \quad (\Delta E)_2 = -\frac{A^2}{4\nu_e}$$

$$\text{Pour } |T_0, t_{-1}\rangle \quad (\Delta E)_1 = +|\nu_1| \quad (\Delta E)_2 = +\frac{A^2}{4\nu_e}$$

On étend aisément le calcul du second ordre à tous les autres niveaux du triplet et du singulet électronique.

Le calcul de perturbation n'a de sens que lorsque  $J \gg A$  et  $J \neq \nu_e$ ,  $\nu_e + A/2$ .

Dans l'appendice (II.A.2) nous traitons le cas du couplage  $J = \nu_e$ ,  $\nu_e + A/2$ .

Tous les résultats du calcul figurent sur le diagramme (II.3), on a supposé  $J > 0$ , c'est-à-dire un couplage antiferromagnétique. C'est une hypothèse de travail pour l'instant.

## II - DISTRIBUTION ALEATOIRE DES CENTRES -

La répartition des impuretés dans le silicium est aléatoire. Le rayon  $R^*$  de la sphère atomique d'une impureté est déterminé par la relation

$$\frac{4\pi}{3} R^{*3} = \frac{1}{N_D}$$

Dans l'appendice (II. A. 1) nous établissons que la probabilité  $P(R)dR$  de trouver un donneur premier voisin d'un donneur pris comme origine à une distance  $[R, R + dR]$  est donnée par une loi de Poisson :

$$P(R)dR = \frac{3R^2}{R^*3} \exp - \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 dR \quad (\text{II. 7})$$

$J$  dépend de la distance  $R$  entre les deux donneurs et nous pourrions définir une fonction de distribution pour le couplage.

Le traitement de perturbation ne s'adresse qu'à un amas de deux atomes. Pour que les spins de deux donneurs voisins placés en  $\tilde{R}_1$  et  $R_j$  couplés par l'interaction d'échange  $J_{ij}$  donnent un spectre des niveaux d'énergie prévu par la formule (II. 5), il est nécessaire d'une part, d'avoir  $J_{ij} \gg A$  et d'autre part, que l'interaction d'échange des donneurs de l'amas avec n'importe quel autre donneur satisfasse  $J_{(i)(j) \dots (k)} \ll A \quad K \neq i, j$ .

Tableau I

FREQUENCES DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

$\nu_e - \frac{A}{2}$	{	$\nu_e - \frac{A}{2} + \frac{A^2}{4(\nu_e + J)}$	$ T_0, t_{-1}\rangle \longrightarrow  T_1, t_{-1}\rangle$
		$\nu_e - \frac{A}{2} + \frac{A^2}{4\nu_e}$	$ T_{-1}, t_{-1}\rangle \longrightarrow  T_0, t_{-1}\rangle$
$\nu_e$	{	$\nu_e - \frac{A^2}{4J} + \frac{A^2}{4\nu_e}$	$ T_0, t_0\rangle \longrightarrow  T_1, t_0\rangle$
		$\nu_e - \frac{A^2}{4J} + \frac{A^2}{4(\nu_e + J)}$	$ T_0, s\rangle \longrightarrow  T_1, s\rangle$
		$\nu_e + \frac{A^2}{4J} + \frac{A^2}{4\nu_e}$	$ T_{-1}, t_0\rangle \longrightarrow  T_0, t_0\rangle$
		$\nu_e + \frac{A^2}{4J} + \frac{A^2}{4(\nu_e - J)}$	$ T_{-1}, s\rangle \longrightarrow  T_0, s\rangle$
$\nu_e + \frac{A}{2}$	{	$\nu_e + \frac{A}{2} + \frac{A^2}{4\nu_e}$	$ T_0, t_1\rangle \longrightarrow  T_1, t_1\rangle$
		$\nu_e + \frac{A}{2} + \frac{A^2}{4(\nu_e - J)}$	$ T_1, t_1\rangle \longrightarrow  T_0, t_1\rangle$

Tableau II

FREQUENCES DES TRANSITIONS NUCLEAIRES

$ T_{-1}, t_0\rangle \longrightarrow  T_{-1}, t_1\rangle \frac{A}{2} - \nu_1 + \frac{A^2}{4\nu_e}$	$ T_1, t_0\rangle \longrightarrow  T_1, t_1\rangle \frac{A}{2} + \nu_1 - \frac{A^2}{4\nu_e}$	$ T_0, t_1\rangle \longrightarrow  T_0, t_0\rangle \nu_1 + \frac{A^2}{4\nu_e} + \frac{A^2}{4J}$
$ T_{-1}, t_1\rangle \longrightarrow  T_{-1}, t_0\rangle \frac{A}{2} - \nu_1 + \frac{A^2}{4(\nu_e - J)}$	$ T_1, t_1\rangle \longrightarrow  T_1, t_0\rangle \frac{A}{2} + \nu_1 - \frac{A^2}{4(\nu_e + J)}$	$ T_0, t_0\rangle \longrightarrow  T_0, t_1\rangle \nu_1 + \frac{A^2}{4\nu_e} - \frac{A^2}{4J}$

III - PRINCIPE DE L'EXPERIENCE -

L'hamiltonien d'interaction du système des quatre spins avec un champ magnétique oscillant est un opérateur proportionnel à

$$\alpha (s_{1x} + s_{2x}) + \beta (I_{1x} + I_{2x}) \quad (\text{II. 8})$$

Il peut induire des transitions électroniques  $\Delta M_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_1 = \Delta m_2 = 0$  ou des transitions nucléaires  $\Delta M_s = 0$ ,  $\Delta(m_1 + m_2) = \pm 1$ . Une perturbation comme  $s_{1x} + s_{2x}$  ou  $I_{1x} + I_{2x}$  préserve la parité totale du système. Les règles de sélection des transitions induites par (II. 8) sont :  $\Delta F_z = \pm 1$  et  $\Delta P = 0$ .

Les fréquences des transitions électroniques d'un amas sont présentées sur le tableau I. Les déplacements dus à l'échange sont en général très petits. Le déplacement relatif de fréquence électronique est  $\sim 4 \times 10^{-5}$  lorsque  $J \neq \nu_e$  ou  $\nu_e + \frac{A}{2}$ .

L'élargissement des raies électroniques par l'interaction hyperfine avec les noyaux  $^{29}\text{Si}$  voisins masque totalement les effets du second ordre.

Certains effets du second ordre ont cependant été mis en évidence directement sur le spectre électronique lorsque les spins électroniques sont très fortement polarisés, à 1,25°K dans un champ magnétique de 25 000 gauss [24](\*).

Le tableau II présente les fréquences des transitions nucléaires. D'une part les déplacements relatifs de fréquence sont relativement importants ( $\sim 10^{-2}$ ), d'autre part la condition  $\Delta M_s = 0$ ,  $\Delta m_1 = 0$  pour tous les spins  $^{29}\text{Si}$  élimine le dernier terme de l'hamiltonien (II. 1) qui produit l'élargissement des transitions électroniques.

C'est la raison pour laquelle une largeur de raie ENDOR peut être inférieure de plusieurs ordres de grandeur à la largeur de la raie électronique. Les effets de l'échange seront facilement mis en évidence sur le spectre ENDOR d'un amas et aisément interprétables.

Le tableau II indique que les transitions ENDOR se rangent en trois groupes, deux dont les fréquences sont au premier ordre  $\frac{A}{2} - \nu_I$  et  $\frac{A}{2} + \nu_I$  et un dont la fréquence moyenne est proche de la fréquence de Larmor d'un atome de phosphore " $\text{nu}$ "  $|\nu_I|$ .

Dans le groupe  $\frac{A}{2} + \nu_I = 53,09$  Mc/s, une des fréquences est indépendante de J,  $\frac{A}{2} + \nu_I - \frac{A^2}{4\nu_e}$ , l'autre  $\frac{A}{2} + \nu_I - \frac{A^2}{4(\nu_e + J)}$  contribue à l'élargissement de la raie ENDOR.

Dans le groupe  $\frac{A}{2} - \nu_I = 64,11$  Mc/s c'est la fréquence  $\frac{A}{2} - \nu_I + \frac{A^2}{4(\nu_e - J)}$  qui contribue à l'élargissement de la raie.

Suivant le signe de J, l'un des deux groupes doit présenter un dénominateur singulier pour l'une des valeurs  $J = \pm \nu_e$ . Avec l'hypothèse de travail  $J > 0$ , la singularité a lieu dans le groupe  $\frac{A}{2} - \nu_I$  pour  $J = \nu_e$ . Une diagonalisation exacte est nécessaire pour les valeurs  $J \sim \nu_e$  (voir appendice II. A. 2). De tels amas ont un poids statistique faible, leurs fréquences ENDOR sont très éloignées de  $\frac{A}{2} - \nu_I$  et inobservables expérimentalement. Les variations de la fréquence ENDOR, en fonction de J pour chacun des groupes sont représentées sur les figures II, 5, 6, 7. Il est important de noter qu'il y a une bande interdite de fréquences dans le groupe  $\frac{A}{2} - \nu_I$  dont la largeur est  $\frac{A^2}{4\nu_e}$ .

Un champ magnétique de fréquence 9206 Mc/s est appliqué au centre du spectre électronique (figure II. 4). Les populations des niveaux électroniques correspondant à  $m_1 + m_2 = 0$  sont égalisées.

Un champ de radiofréquence à la fréquence  $\nu$ , qui est proche d'une des fréquences ENDOR, est appliqué en même temps.

Ce champ produit un changement dans les populations des sous-niveaux nucléaires concernés par la transition et le signal électronique varie. En faisant un balayage lent de la fréquence  $\nu$ , on peut atteindre toutes les transitions observables dans un groupe, et on admet que, pour une fréquence donnée, la variation du signal électronique est proportionnelle au nombre d'amas possédant cette fréquence dans leur spectre.

(\*) Récemment, S. Maekawa et N. Kinoshita ont étudié la variation de l'intensité de la raie des amas de deux atomes avec la température. Les résultats sont en bon accord avec les nôtres J. Phys. Soc. Japan, 20, 1447 1965.

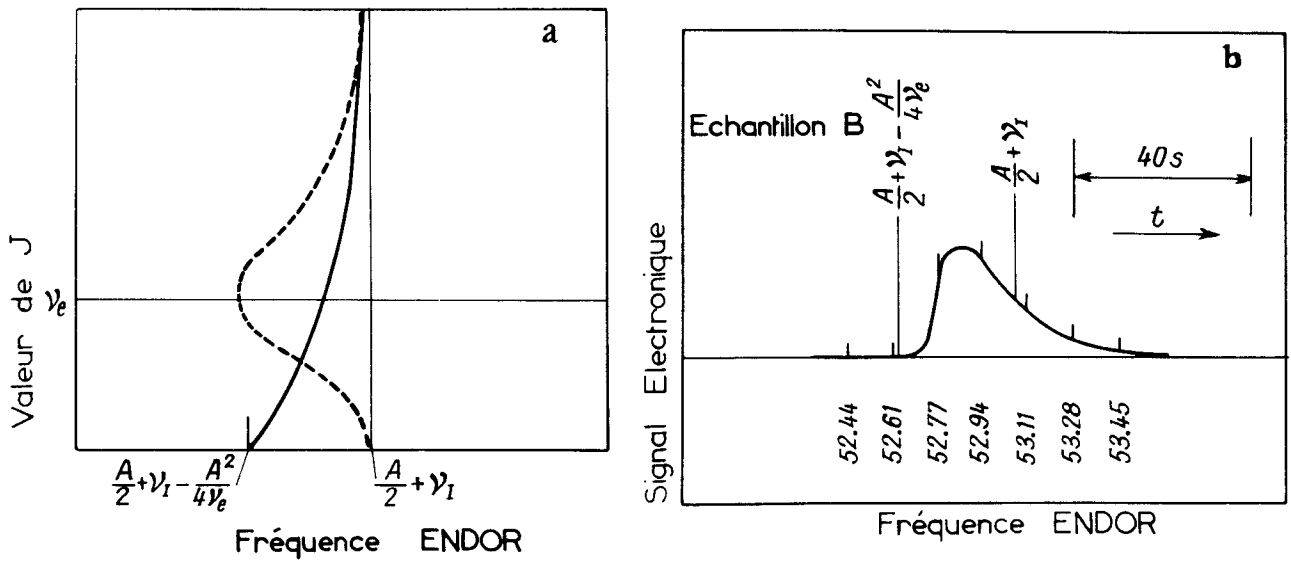


Figure II.5 - a) Valeur théorique de la fréquence ENDOR en fonction de  $J$  dans le groupe  $A/2 + \nu_1$ .  
 b) Résultat expérimental.

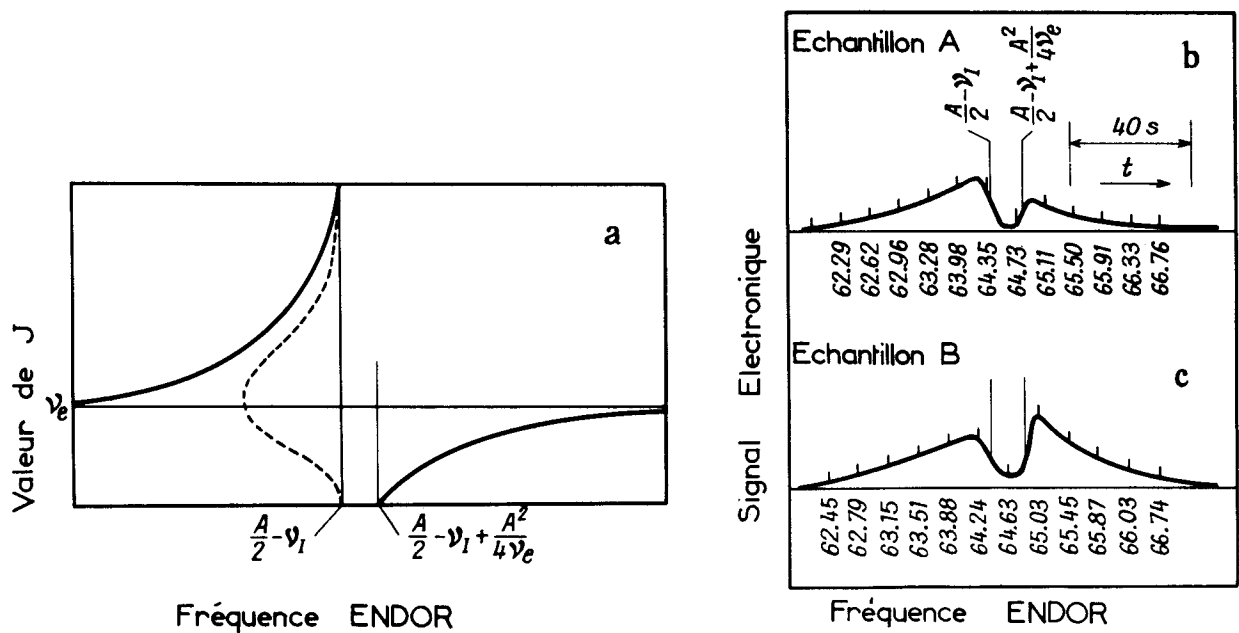


Figure II.6 - a) Valeur numérique de la fréquence ENDOR en fonction de  $J$  dans le groupe  $A/2 - \nu_1$ .  
 b), c) Résultat expérimental pour les échantillons A et B.

Par exemple, l'intensité des signaux ENDOR pour les fréquences  $\nu_1 + \frac{A^2}{4\nu_e} \pm \frac{A^2}{4J}$  reproduit la distribution de  $1/J$ .

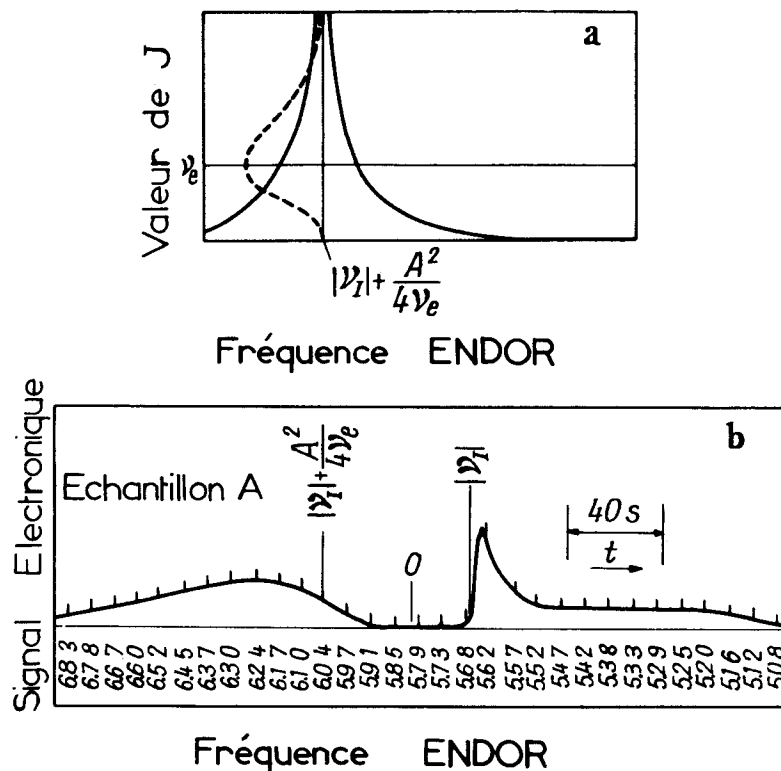


Figure II.7 - a) Valeur théorique de la fréquence ENDOR en fonction de  $J$  dans le groupe  $|v_1|$   
 b) Résultat expérimental.

#### IV - APPAREILLAGE -

Le spectromètre hyperfréquence utilisé pour ces expériences et celles des chapitres suivants est de type homodyne. La fréquence est stabilisée par un montage de Pound sur la fréquence d'absorption d'une cavité résonnante auxiliaire [25]. La détection symétrique à niveau constant permet d'observer les signaux de résonance dans le mode absorption ou dispersion tout en utilisant les cristaux dans les conditions optimales de fonctionnement. La cavité de mesure rectangulaire résonne sur le mode  $TE_{101}$ , sa longueur  $\lambda$  permet de placer l'échantillon de dimensions  $4 \times 3 \times 8$  mm exactement au centre de la cavité. Dans les expériences ENDOR, l'irradiation radiofréquence est produite par une boucle, d'axe parallèle à l'axe du guide, entourant l'échantillon à l'intérieur de la cavité. A la température de l'hélium liquide le  $Q$  de la cavité en charge avec l'échantillon est  $\sim 3000$ . La puissance radiofréquence est fournie par un générateur commercial non accordé sur la bobine d'irradiation. Le champ magnétique est modulé à la fréquence de 318 c/s et le signal est enregistré après détection cohérente.

Dans les chapitres V et VI, nous utilisons un montage légèrement modifié. Les expériences nécessitent l'emploi simultané d'un spectromètre nucléaire à bobines croisées et d'un spectromètre électronique. La bobine d'émission est placée à l'extérieur de la cavité fendue et la bobine de réception du signal à l'intérieur. L'orthogonalité des deux bobines est réalisée géométriquement et un système de compensation électrique permet de choisir le mode d'observation de la résonance nucléaire. Les signaux de résonance respectifs des électrons et des noyaux, sont observés simultanément dans le même champ magnétique ( $H_0 = 3400$  gauss).

## V - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Toutes les expériences de double résonance sur les raies des amas sont effectuées à la température de 1,3°K dans un champ de 3300 gauss sur deux échantillons monocristallins

$$N = 8 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3 \quad \rho = 0,11\Omega \cdot \text{cm}$$

$$N = 6 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3 \quad \rho = 0,13\Omega \cdot \text{cm}$$

Sur les figures II, 5, 6, 7 sont présentés les spectres ENDOR des différents groupes.

C'est la raie ENDOR du groupe  $\frac{A}{2} - \nu_I$  qui présente deux pics séparés par un intervalle de fréquence  $\sim \frac{A^2}{4\nu_e}$ . Cela montre sans équivoque qu'il y a un croisement entre l'état singulet et l'état  $|T_{-1}\rangle$ , donc que le couplage est antiferromagnétique.

On peut discuter la différence de forme des raies ENDOR observée entre les deux échantillons pour le groupe  $\frac{A}{2} - \nu_I$ . Dans l'échantillon  $8 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3$ , le pic situé vers les fréquences basses est plus intense que celui situé vers les fréquences élevées et inversement pour l'échantillon  $6 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3$ . Le pic situé vers les fréquences basses correspond à des valeurs  $J > \nu_e$  et l'autre pic à des valeurs  $J < \nu_e$ . Ce résultat est en accord avec le fait que la valeur de J la plus probable,  $J_p$ , augmente lorsque la distance moyenne entre les impuretés diminue.

Pour les fréquences ENDOR proches de  $|\nu_I|$ , nous notons deux raies dont la largeur est de l'ordre de  $A^2/4J_p$ . Elles sont observées seulement dans l'échantillon  $8 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3$ . Leur plus grande largeur dans l'échantillon  $6 \times 10^{16}$  et le manque de sensibilité de l'appareillage ne permettent pas l'observation. L'origine de la raie ENDOR particulièrement étroite qui se produit exactement à la fréquence de Larmor du phosphore "nu" sera discutée ultérieurement.

## VI - ESTIMATION THEORIQUE DE L'ENERGIE D'ECHANGE -

L'hamiltonien du système à deux électrons est donné par la formule

$$\mathcal{H}(1,2) = T(r_1) + T(r_2) + V_1(r_1) + V_j(r_1) + V_1(r_2) + V_j(r_2) + V(r_1, r_2)$$

$T(r)$  est l'opérateur d'énergie cinétique,  $V_1(r)$  et  $V_j(r)$  sont les potentiels attractifs produits par les noyaux de phosphore aux sites  $\tilde{R}_1$  et  $\tilde{R}_j$ . Les indices 1 et 2 se réfèrent aux deux électrons. Dans l'hamiltonien de spin (II.2) nous avons défini J comme la différence d'énergie entre l'état triplet et l'état singulet de spin [26].

$$J = \langle T | \mathcal{H}(1,2) | T \rangle - \langle S | \mathcal{H}(1,2) | S \rangle$$

où  $|T\rangle$  est la fonction d'onde globale du système, qui est symétrique par rapport aux variables de spin, et antisymétrique par rapport aux variables orbitales et inversement pour  $|S\rangle$ . La partie orbitale des fonctions à un électron est une fonction de Kohn et Luttinger, voir la formule (I.2). Le calcul est identique à celui qui se présente dans le cas d'une molécule d'hydrogène avec une approximation de Heitler-London [27].

$$J = \int \Psi_1^*(r_1) \Psi_j(r_1) \frac{e^2}{\gamma_0} |r_1 - r_2|^{-1} \Psi_j^*(r_2) \Psi_j(r_2) d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2 + 2 \int \Psi_1^*(r_1) \Psi_j(r_1) \int \Psi_j^*(r_2) V(r_2) \Psi_1^*(r_2) d\tilde{r}_1 d\tilde{r}_2 \quad (\text{II. 8})$$

Puisque  $V(r_2)$  est un potentiel attractif, le deuxième terme est négatif alors que le premier est positif. Si l'on néglige l'anisotropie de la fonction enveloppe  $F_p(r)$  à l'intérieur d'une vallée, l'estimation numérique de J peut s'effectuer aisément [28]. Dans un calcul approché nous avons négligé les effets d'interférences destructives entre les fonctions d'onde des différentes vallées.

Nous avons calculé la valeur de J en fonction de la distance R entre les deux donneurs, en prenant comme rayon de Bohr moyen  $b^* = 16,3 \text{ \AA}$ .

Les différents termes de (II.8) se mettent sous la forme suivante d'après Miller et Abrahams[20].

$$J = J_e + 2LS \quad (\text{II. 9})$$

$$\begin{aligned}
L &= -\frac{e^2}{\sqrt{6}\kappa_0 b^*} R \left(1 + \frac{R}{b^*}\right) e^{-R/b^*} \\
S &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left(1 + \frac{R}{b^*} + \frac{R^2}{3b^{*2}}\right) e^{-R/b^*} \\
J_e &= 0,22 \left(\frac{e^2}{5\kappa_0 b^*}\right) \left[ A e^{-2R/b^*} + \frac{6b^*}{R} \left[ T^2 \left(\gamma + \text{Ln} \frac{R}{b^*}\right) + V^2 E_1 \left(-\frac{4R}{b^*}\right) - 2TV E_1 \left(-\frac{2R}{b^*}\right) \right] \right] \quad (\text{II. 10}) \\
A &= \frac{25}{8} - \frac{23}{4} \frac{R}{b^*} - 3 \frac{R^2}{b^{*2}} - \frac{1}{3} \frac{R^3}{b^{*3}} \\
T &= 1 + \frac{R}{b^*} + \frac{R^2}{3b^{*2}} \\
V &= 1 - \frac{R}{b^*} + \frac{R^2}{3b^{*2}} \\
E_1(-x) &= -\int_x^\infty \frac{e^{-t}}{t} dt \quad \gamma = 0,57722.
\end{aligned}$$

Le calcul numérique est effectué pour les valeurs de R comprises entre 50 Å et 250 Å. Le signe de J trouvé est positif, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. La variation de J avec R est quasiment exponentielle, comme l'indique la figure II. 8.

Sur la figure II. 9, nous avons représenté, avec la courbe de distribution de R, les valeurs théoriques de J correspondantes pour les concentrations  $6 \times 10^{16}$  et  $8 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>. Il apparaît que l'approximation Heitler-London, utilisée pour le calcul de J, rend relativement bien compte des résultats expérimentaux. Le spectre des valeurs de J possibles est très étendu, pratiquement de  $10^6$  c/s jusqu'à  $10^{11}$  c/s.

La méthode ENDOR utilisée ne peut donner d'indications que sur les couplages qui sont de l'ordre de la fréquence de Larmor électronique ( $\sim 9000$  Mc/s); il est notamment impossible d'obtenir des renseignements sur les couplages compris entre zéro et A. En l'absence d'hamiltonien de structure hyperfine, le terme d'échange et le terme Zeeman commutent et les fréquences des transitions ne sont pas affectées par l'échange.

## VII - MISE EN EVIDENCE DES CENTRES DONNEURS IONISES -

Nous allons expliquer l'origine de la raie très étroite ( $< 10$  kc/s) qui apparaît exactement à la fréquence  $|\nu_1|$  dans le spectre ENDOR d'un amas de deux phosphores. Feher [6] avait déjà remarqué l'apparition d'une telle raie dans le spectre ENDOR des donneurs isolés pour un échantillon compensé à 10 %. Il l'avait attribuée à des centres de phosphore ionisés. Nos résultats sur le spectre ENDOR des amas confirment et expliquent cette hypothèse.

Nous supposons un atome de phosphore ionisé au voisinage d'un amas de deux atomes neutres ; il existe un couplage scalaire faible entre les spins électroniques de l'amas et le spin nucléaire du phosphore ionisé  $\tilde{I}$  qui se traduit par l'addition d'un terme à l'hamiltonien (II. 4).

$$\nu_1 \tilde{I}_z + a_1 \tilde{I} \cdot \tilde{s}_1 + a_2 \tilde{I} \cdot \tilde{s}_2.$$

Ces couplages viennent de ce que les fonctions d'onde des deux électrons localisés autour des deux noyaux de l'amas sont légèrement mélangées à la fonction individuelle du donneur de spin  $\tilde{I}$ . Etant donné que le mélange est très faible,  $a_1$  et  $a_2$  sont beaucoup plus petits que A. Ce nouveau terme de l'hamiltonien donne une contribution au spectre d'énergie, qui est pour l'état  $M_s$  du triplet :

$$\nu_1 m' + \frac{1}{2} (a_1 + a_2) m' M_s \quad (\text{II. 11})$$

$m'$  étant la valeur propre de  $\tilde{I}_z$ .

Puisque  $a_1$  et  $a_2$  sont petits, ce terme n'a aucune influence sur les fréquences des raies du spectre électronique. Dans le spectre ENDOR, il apparaît les nouvelles transitions  $\Delta m' = \pm 1$  dont les fréquences sont données par la formule



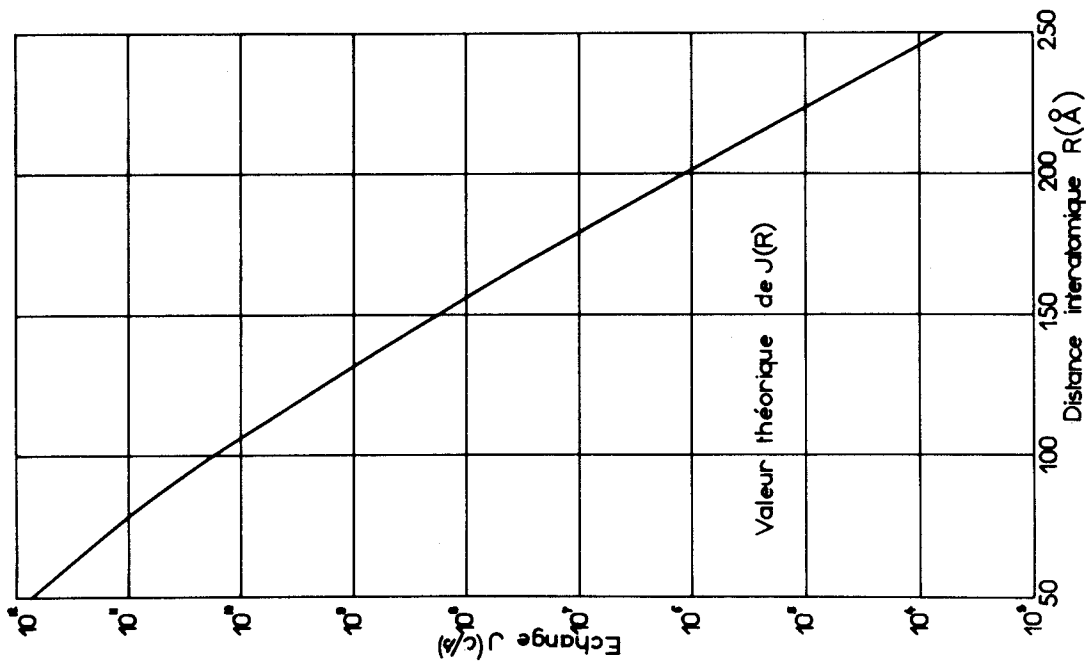


Figure II.8 - Calcul de l'interaction d'échange dans l'approximation Heitler-London.

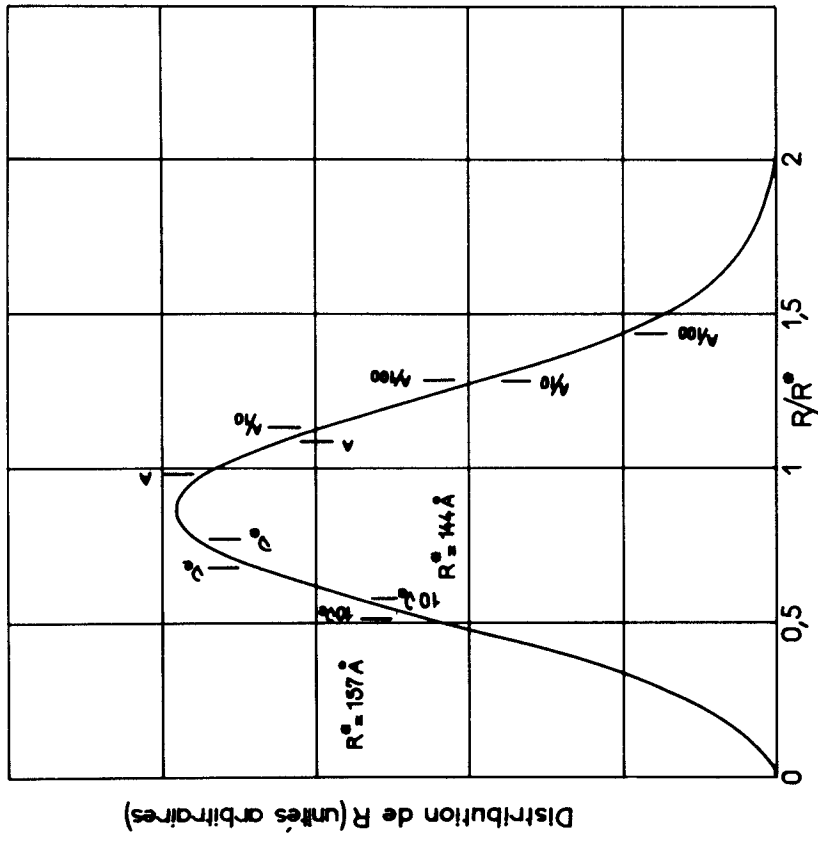


Figure II.9 - Valeur théorique des poids statistiques des interactions d'échange associées à la distribution de  $R$ .

$$\nu = |\nu_I| + \frac{1}{2} (a_1 + a_2) M_s \quad (\text{II. 12})$$

au premier ordre.

Pour l'état  $|T_0\rangle$ ,  $M_s = 0$ , la fréquence ENDOR est exactement égale à  $|\nu_I|$ .

D'autres raies ENDOR existent, pour les valeurs  $M_s = \pm 1$ , mais leur structure ne peut être observée à cause de la distribution des valeurs de  $a_1$  et  $a_2$ . Il est important de remarquer que seules les raies correspondant aux états  $M_s = 0$  des amas sont observables. Il y a évidemment des atomes de phosphore ionisés au voisinage d'atomes neutres isolés, mais leurs fréquences ENDOR sont données par  $\nu = |\nu_I| + \frac{1}{2} a m_s$ ,  $m_s$  ne pouvant prendre que les valeurs  $\pm \frac{1}{2}$ , et sont inobservables pour des raisons déjà citées. Nous ne pouvons observer que les donneurs ionisés, couplés à des amas de deux donneurs neutres, comme le prouvent les considérations expérimentales suivantes. Lorsque nous saturons une raie électronique  $\nu = \nu_e \pm \frac{A}{2}$ , et observons le spectre ENDOR, la raie très étroite à la fréquence  $|\nu_I|$  apparaît avec une intensité réduite de moitié par rapport à celle de la raie ENDOR observée en saturant la transition électronique  $\nu_e$ . Nous avons déjà vu que le spectre électronique d'un amas de 2 atomes comprend, en plus de la raie  $\nu_e$ , des raies d'intensité moitié aux fréquences  $\nu_e \pm \frac{A}{2}$ , masquées par les raies des donneurs isolés. Ainsi la transition étroite  $\nu = |\nu_I|$  que l'on observe par saturation des transitions électroniques  $\nu = \nu_e - \frac{A}{2}$  ne provient pas du spectre ENDOR d'un phosphore isolé mais des amas.

Nous étudions, dans le chapitre IV, les propriétés de relaxation du spin électronique au voisinage d'un site donneur ionisé et des précisions seront données sur la transition ENDOR due au noyau donneur ionisé.

APPENDICE II. A. 1

DISTRIBUTION ALEATOIRE DES IMPURETES

La probabilité de trouver un atome dans le volume  $v$  est  $v/\Omega$  où  $\Omega = \frac{4\pi}{3} R^{*3}$  ( $\Omega = 1/N$ ).

La probabilité de ne pas trouver d'atome dans le volume  $v$  est  $(1-v/\Omega)$ .

Le rayon  $R$  de la sphère est divisé en  $n$  parties égales, la probabilité de ne pas trouver d'atome dans la sphère de rayon  $R$  est donc

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{p=1}^n \left( 1 - \frac{4\pi R^3}{\Omega n^3} (p^3 - (p-1)^3) \right) \quad (\text{A. 1})$$

chaque facteur de (A. 1) est  $\sim e^{-4\pi R^3/\Omega n^3} (p^3 - (p-1)^3)$ .

(A. 1) est égal à :

$$\exp - \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 \quad (\text{A. 2})$$

La probabilité de trouver un atome dans la couche sphérique  $4\pi R \, dR$ , est :

$$\frac{3R^2}{R^{*3}} \, dR \quad (\text{A. 2})$$

Le produit de (A. 2) et (A. 3) conduit à la probabilité  $P(R) \, dR$  de trouver le premier voisin de l'impureté à une distance  $[R, R + dR]$

$$P(R) \, dR = \frac{3R^2}{R^{*3}} \exp - \left( \frac{R}{R^*} \right)^3 \, dR \quad (\text{A. 4})$$

La valeur moyenne de la distance entre impuretés est donnée par la formule

$$\bar{R} = \int_0^{\infty} R \, P(R) \, dR, \quad (\text{A. 5})$$

soit, d'après (A. 4)

$$\bar{R} = R^* \Gamma(4/3) \sim 0,89 R^* \quad (\text{A. 6})$$

APPENDICE II. A. 2

NIVEAUX D'ENERGIE DES AMAS DONT LA VALEUR DU COUPLAGE D'ECHANGE EST VOISINE DE LA FREQUENCE DE LARMOR ELECTRONIQUE

Nous faisons l'hypothèse que le couplage est antiferromagnétique ( $J > 0$ ). Dans un champ magnétique fixe, il apparaît un accroissement, d'une part entre les états  $|T_{-1}, s\rangle$  et  $|S, t_{-1}\rangle$  pour la valeur  $J = \nu_e$ , d'autre part entre les états  $|T_{-1}, t_1\rangle$  et  $|S, s\rangle$  pour la valeur  $J = \nu_e + \frac{A}{2}$ .

a) Lorsque  $J = \nu_e$ , la perturbation  $\pi = J\tilde{s}_1 \cdot \tilde{s}_2 + A(\tilde{I}_1 \cdot \tilde{s}_1 + \tilde{I}_2 \cdot \tilde{s}_2)$  mélange les deux états dégénérés  $|T_{-1}, s\rangle$  et  $|S, t_{-1}\rangle$ , nous appelons  $|a\rangle$  et  $|b\rangle$  les états propres, qui sont des combinaisons linéaires des états  $|T_{-1}, s\rangle$  et  $|S, t_{-1}\rangle$  (voir figure II.10).

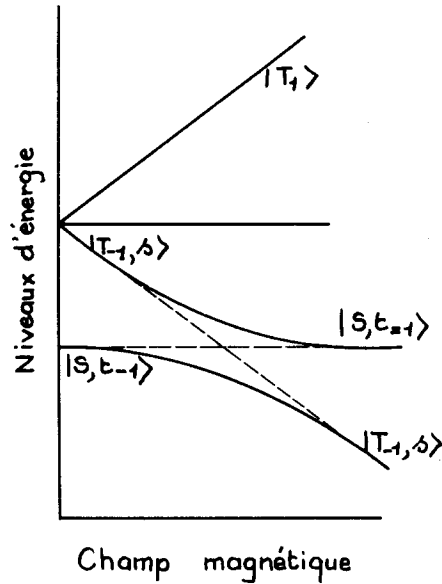


Figure II.10 - Représentation des niveaux d'énergie et des états d'un amas pour les valeurs de  $J$  voisines de  $\nu_e$ .

Les déplacements des niveaux d'énergie à partir de l'énergie de l'état singulet électronique sont les deux racines du déterminant du second ordre :

$$\begin{vmatrix} \langle T_{-1}, s | \pi | T_{-1}, s \rangle - \epsilon & \langle T_{-1}, s | \pi | S, t_{-1} \rangle \\ \langle S, t_{-1} | \pi | T_{-1}, s \rangle & \langle S, t_{-1} | \pi | S, t_{-1} \rangle - \epsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (A.1)$$

Après l'évaluation des éléments de matrice de (A.1)

$$\left(\frac{J}{4} - \epsilon\right) \left(\frac{3J}{4} + \epsilon\right) = \frac{A^2}{4} \quad (A.2)$$

Puisque la condition  $J \gg A$  est vérifiée, les racines de (A.2) sont

$$\begin{aligned} \epsilon_a &\sim J/4 \\ \epsilon_b &\sim -3J/4 \end{aligned} \quad (A.3)$$

b) Lorsque  $J = \nu_e + \frac{A}{2}$  la perturbation  $\pi$  lève la dégénérescence des deux états  $|T_{-1}, t_1\rangle$  et  $|S, s\rangle$ . Les états propres  $|a'\rangle$  et  $|b'\rangle$  sont des combinaisons linéaires des états  $|T_{-1}, t_1\rangle$  et  $|S, s\rangle$ .

Les déplacements des niveaux d'énergie  $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_b$  sont les racines d'un déterminant séculaire semblable à (A.1) (voir figure II.10).

$$\varepsilon_a \sim J/4, \quad \varepsilon_b \sim -3J/4$$

La fréquence de la transition ENDOR  $|T_{-1}, t_1\rangle \longrightarrow |T_{-1}, t_0\rangle$ , est égale à  $\nu_e/2$ , puisque, seul, le niveau  $|T_{-1}, t_1\rangle$  est fortement déplacé par la perturbation  $\pi$ , (voir la figure II.3).

**CHAPITRE III**

**RELAXATION NUCLÉAIRE DE <sup>29</sup>Si**

**DANS LE DOMAINE NON MÉTALLIQUE**

**ET INFLUENCE DES PAIRES IONISÉES**

I - RAPPEL DE LA THEORIE DU "HOPPING" -

Au chapitre II, l'existence de centres donneurs ionisés avait été prouvée dans les échantillons de type n. Une étude systématique de la relaxation de <sup>29</sup>Si prouve dans ce chapitre que de tels centres sont responsables du couplage noyaux-réseau à basse température. Nous allons revenir brièvement sur la théorie de Miller et Abrahams [19, 20], et nous envisagerons ensuite les incidences du mouvement d'un électron au voisinage d'un donneur ionisé sur les propriétés de relaxation magnétique spin-réseau.

Le système de base considéré est une paire (phosphore neutre-phosphore ionisé), définie par les coordonnées  $\tilde{R}_i$  et  $\tilde{R}_j$ . Les fonctions d'onde des deux centres sont des fonctions de Kohn et Luttinger  $\Psi_i(r)$  et  $\Psi_j(r)$  centrées respectivement sur les donneurs  $\tilde{R}_i$  et  $\tilde{R}_j$ . Une méthode variationnelle permet d'obtenir les deux états de l'électron appartenant à la paire. Nous appelons  $\Phi_i(r)$  et  $\Phi_j(r)$  ces deux états, combinaisons linéaires de  $\Psi_i(r)$  et  $\Psi_j(r)$ .

L'hamiltonien de masse effective du système est le suivant :

$$h \mathcal{H} = T + V_a - \frac{e^2}{K_0 |\tilde{r} - \tilde{R}_i|} - \frac{e^2}{K_0 |\tilde{r} - \tilde{R}_j|} \quad (\text{III. 1})$$

T représente l'opérateur énergie cinétique,  $V_a$  est le potentiel coulombien répulsif du plus proche accepteur ionisé. Un calcul de variations appliqué à (III. 1) fournit l'expression des deux états de l'électron qui, au premier ordre s'écrivent

$$\begin{aligned} \Phi_i(r) &= \Psi_i(r) + \frac{W}{\Delta} \Psi_j(r) \\ \Phi_j(r) &= \Psi_j(r) - \frac{W}{\Delta} \Psi_i(r). \end{aligned} \quad (\text{III. 2})$$

Les formules approchées (III. 3) supposent la condition  $W/\Delta \ll 1$  satisfaite. W représente une énergie de résonance dont l'intensité est liée au recouvrement des fonctions d'onde individuelles ;  $\Delta$  est la différence d'énergie entre les états  $\Phi_i(r)$  et  $\Phi_j(r)$ . A l'ordre le plus bas :

$$\Delta = \langle \Psi_j(r) | V_a | \Psi_j(r) \rangle - \langle \Psi_i(r) | V_a | \Psi_i(r) \rangle \quad (\text{III. 3})$$

$\Phi_i(r)$  définit un état de l'électron principalement localisé sur le donneur  $\tilde{R}_i$ , alors que  $\Phi_j(r)$  représente un état localisé autour de  $\tilde{R}_j$ . Les vibrations du réseau peuvent induire des transitions de l'électron entre les deux états  $\Phi_i(r)$  et  $\Phi_j(r)$  en émettant ou absorbant un phonon d'énergie  $\hbar\omega = \Delta$ . D'après la théorie de Bardeen et Shockley [29] le couplage entre les vibrations du réseau et le mouvement de l'électron prend la forme

$$h \mathcal{H}_{ep} = E_1 i \left( \frac{\hbar}{2\rho s V} \right)^{1/2} \sum_q q^{1/2} (a_q \exp i\tilde{q} \cdot \tilde{r} - a_q^* \exp - i\tilde{q} \cdot \tilde{r}) \quad (\text{III. 4})$$

$E_1$  est le potentiel de déformation,  $\rho$ ,  $s$ ,  $V$  représentent la densité, la vitesse de propagation des phonons longitudinaux et le volume du cristal ;  $a_q$  et  $a_q^*$  sont les opérateurs d'annihilation et de création d'un phonon longitudinal de vecteur d'onde  $q$ .

L'opérateur (III.4) possède des éléments de matrice entre les deux états du système total (électron + phonons).

$$|\Phi_i(r), n_q\rangle \quad \text{et} \quad |\Phi_j(r), n_q - 1\rangle$$

$n_q$  est le nombre d'occupation du mode  $q$ .

En négligeant le terme lié à la déformation des fonctions d'onde sous l'effet des vibrations du réseau (en réalité très petit, comme le prouve l'évaluation de l'appendice A de la thèse de Miller) la probabilité de transition par unité de temps de l'état  $\Phi_i(r)$  pour lequel l'électron est localisé autour du donneur situé en  $\bar{R}_i$  vers l'état  $\Phi_j(r)$  avec absorption d'un phonon, s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_{ij}} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{V}{8\pi^3} \int |\langle \Phi_j, n_q - 1 | h \mathcal{H}_{ep} | \Phi_i, n_q \rangle|^2 \delta(\hbar s q - \Delta) d^3 q \quad (\text{III. 5})$$

La forme des fonctions (III.2) minimise dans l'expression (III.5) l'influence des éléments de matrice d'ordre zéro en  $W/\Delta$  par rapport à ceux du premier ordre en  $W/\Delta$ .

Le résultat du calcul de la probabilité de transition avec absorption d'un phonon est écrit sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_{ij}} = \frac{E_i^2}{\pi \rho s^5 \hbar^4} W^2 \frac{\Delta}{\exp \frac{\Delta}{kT} - 1} ; \quad (\text{III. 6})$$

de la même façon, la probabilité de transition de l'état excité  $\Phi_j(r)$  vers l'état  $\Phi_i(r)$  avec émission d'un phonon d'énergie  $\Delta$  sera :

$$\frac{1}{\tau_{ji}} = \frac{1}{\tau_{ij}} \exp(\Delta/kT) \quad (\text{III. 7})$$

L'énergie de résonance  $W$  satisfait une loi de variation exponentielle avec la distance  $R$  entre impuretés. Sa valeur moyenne angulaire est calculée dans l'approximation des fonctions enveloppes anisotropes dont la forme est donnée dans le chapitre I, formule (I.5). Pour le silicium :

$$W^2 = \frac{1}{6} \left( \frac{2e^2}{3K_0 a} \right)^2 \left[ \frac{\pi a}{4R [(a/b)^2 - 1]} \right]^{1/2} \frac{R^2}{a^2} e^{-2R/a} \quad (\text{III. 8})$$

Avec les valeurs numériques suivantes  $\rho = 2,38 \text{ g/cm}^3$ ,  $E_i = 6,25 \text{ eV}$ ,  $s = 8,48 \cdot 10^5 \text{ cm/s}$ , les valeurs  $a = 21,1 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,3 \text{ \AA}$  avec une énergie d'excitation égale à  $kT$ , on peut évaluer  $1/\tau_{ij}$  pour la valeur moyenne de la distance entre deux sites d'impuretés  $\bar{R}$  (appendice II.A.1).

Lorsque  $N = 6 \cdot 10^{16} \text{ P/cm}^3$ ,  $\bar{R} = 137 \text{ \AA}$

$$\frac{1}{\tau_{ij}} = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (\text{III. 9})$$

L'évaluation précédente nous montre que le mécanisme de "hopping" introduit un mouvement de l'électron sautant entre deux sites, bien que la fonction décrivant son état reste localisée.

Nous allons envisager les conséquences de la modulation de l'interaction dipolaire entre le spin de l'électron de la paire et un spin nucléaire.

## II - RELAXATION NUCLEAIRE A BASSE TEMPERATURE -

A la température de l'hélium liquide, les électrons restent localisés dans les niveaux donneurs. Seuls des mouvements de "hopping" sont possibles [32]. L'examen des résultats expérimentaux (figure III.1) fait apparaître un domaine de concentrations  $N < 5 \times 10^{17} \text{ P/cm}^3$  où la vitesse de relaxation est très dépendante de la concentration et un domaine  $N > 10^{18} \text{ P/cm}^3$  où la dépendance avec la concentration est beaucoup plus atténuée. Ce dernier domaine correspond à l'état de conduction métallique à basse température et son étude est entreprise dans le chapitre V. Dans la suite nous allons expliquer l'origine de la relaxation dépendant de la concentration pour l'état de conduction non métallique [31, 30].

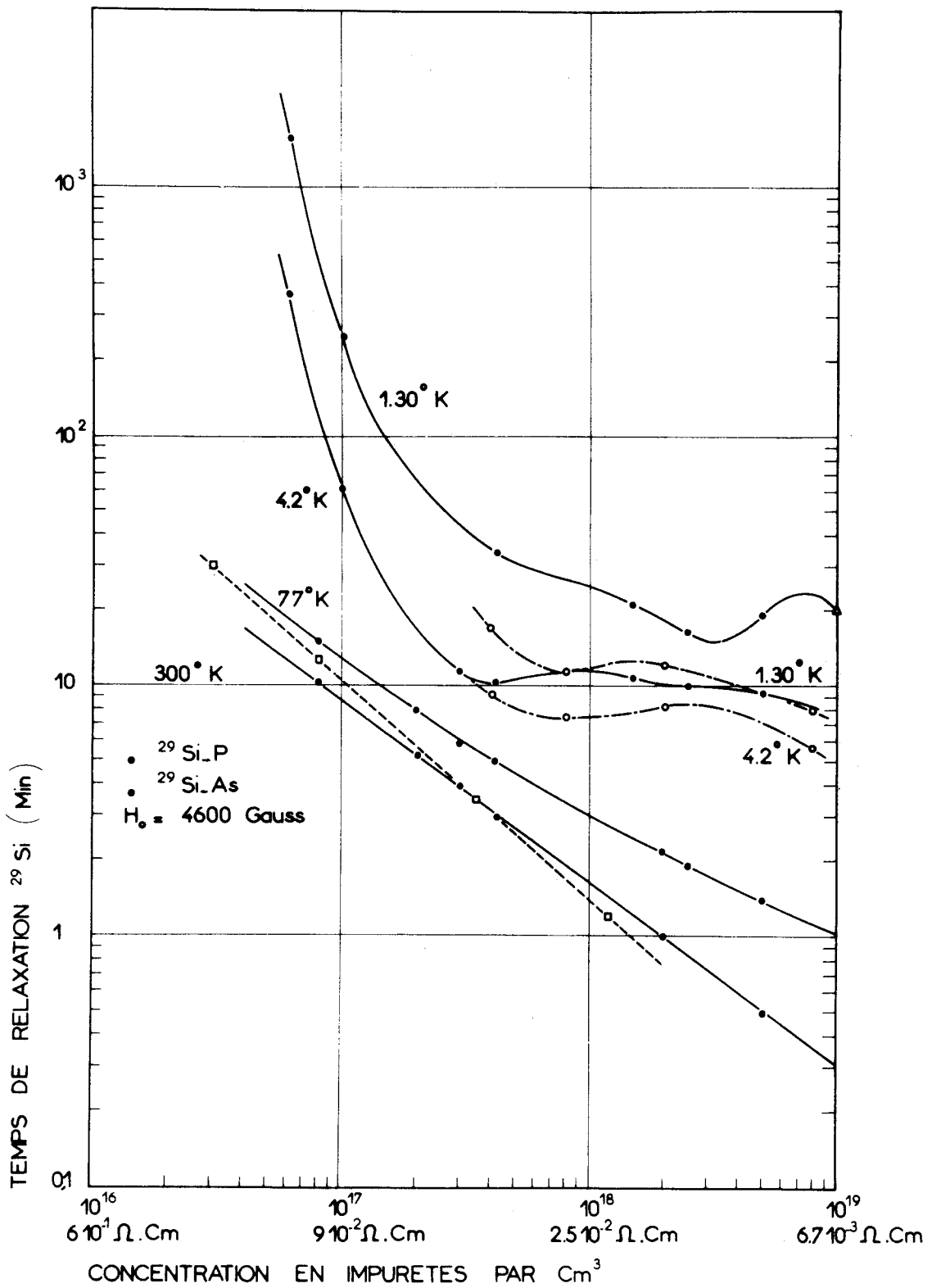


Figure III.1 - Résultats expérimentaux de la relaxation spin-réseau des noyaux  $^{29}\text{Si}$ . Les résultats □ sont ceux publiés dans la référence [58].



3a) Probabilité de transition directe.

Considérons un spin nucléaire placé au voisinage d'une paire (phosphore neutre-phosphore ionisé). Il est soumis à un champ dipolaire  $\tilde{H}_d$  que l'on peut écrire [33]

$$\tilde{H}_d = \frac{\hbar \gamma_e}{r^3} [\tilde{s} - 3\tilde{n}(\tilde{s} \cdot \tilde{n})] \quad (\text{III. 10})$$

$\tilde{n}$  étant un vecteur unitaire le long de l'axe joignant le noyau et l'électron, et r la distance entre les deux spins considérés.

A cause du processus de "hopping", ce champ devient aléatoire. Pour simplifier le calcul nous supposons que ce champ possède une certaine valeur  $H_d$  quand l'électron est dans l'état fondamental d'énergie  $E_i$  et qu'il est rigoureusement nul quand l'électron est localisé autour du noyau j. Nous admettrons aussi, pour le calcul de  $H_d$ , que l'électron est exactement localisé à l'emplacement du noyau de phosphore. Cette hypothèse est faite afin de simplifier les calculs. Les noyaux éloignés du centre relaxant sont à peu près soumis au même champ dipolaire, que l'électron soit localisé en  $\tilde{R}_i$  ou en  $\tilde{R}_j$  mais, comme nous le verrons plus loin, les noyaux éloignés ne relaxent que par l'intermédiaire de la diffusion de spin et ce sont les noyaux proches qui déterminent la vitesse de relaxation. Lorsque le temps de corrélation de la variable aléatoire (III. 10) est long devant la période de Larmor électronique, seuls les termes  $s_z I_i$  et  $s_z I_j$  dans l'interaction contribuent appréciablement à la relaxation. L'hamiltonien d'interaction peut alors s'écrire :

$$\hbar \mathcal{H} = (F_i A + F_i^* A^*)$$

quand l'électron est autour du phosphore i, et

$$\hbar \mathcal{H} = 0$$

quand il est autour du phosphore j.

$$F_i = \frac{\sin \theta_i \cos \theta_i e^{-i\varphi_i}}{r} \quad A = -\frac{3}{2} \gamma_n \gamma_e \hbar I_i s_z \quad (\text{III. 11})$$

où  $\theta_i$  et  $\varphi_i$  sont les angles polaires de la direction joignant le spin nucléaire au noyau de phosphore i<sup>(\*)</sup>. Remarquons que la variable  $F(t)$  n'a pas une valeur moyenne nulle. Pour calculer le temps de relaxation il nous faut évaluer la fonction de corrélation

$$G(t) = \langle (F(t) - \langle F \rangle) (F(0) - \langle F \rangle) \rangle.$$

Comme le rapport des populations des niveaux i et j vaut  $e^{+\Delta/kT}$ , on trouve

$$\langle F \rangle = \frac{F_i}{1 + e^{-\Delta/kT}};$$

nous poserons

$$\Delta F(t) = F(t) - \langle F \rangle. \quad (\text{III. 12})$$

-----

(\*) Ce calcul est semblable (mais non identique) au calcul de la relaxation nucléaire dans un cristal ionique due aux impuretés paramagnétiques.

(\*\*) Contrairement à ce qui se passe pour une relaxation par impuretés paramagnétiques dans un solide, ce n'est pas l'opérateur de spin  $\tilde{s}$  qui est la variable aléatoire mais la force du couplage dipolaire. Le spin  $\tilde{s}$  a pour temps de corrélation le temps de relaxation électronique  $\tau_s$ . Nous verrons au chapitre IV que  $\tau_s$  est toujours plus long que le temps de saut  $\tau_{ij}$ . Dans un champ de 3300 gauss,  $\tau_s \sim 10^4 \tau_{ij}$  et dans un champ de 330 gauss  $\tau_s \sim 10 \tau_{ij}$ . La modulation de  $\tilde{s}$  est un processus de relaxation négligeable par rapport à la modulation de la force du couplage dipolaire par le "hopping".

Le calcul de la fonction G(t) est effectué dans l'appendice. On obtient :

$$G(t) = \langle |\Delta F|^2 \rangle e^{-|t|(1/\tau_{ij} + 1/\tau_{ji})} \quad (\text{III. 13})$$

Le temps de corrélation  $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ij}} + \frac{1}{\tau_{ji}}$  de la perturbation est donné par les formules (III. 6, 7, 13).

$$\frac{1}{\tau} = B W^2 \Delta \coth \frac{\Delta}{2kT} \quad (\text{III. 14})$$

après avoir posé

$$B = \frac{E_1^2}{\pi \rho s^5 \hbar^4}$$

La transformée de Fourier de la fonction G(t) est une fonction de Lorentz. En tenant compte du rapport des populations des niveaux i et j, la moyenne du carré du module de la fluctuation de F s'écrit, à l'aide de la formule (III. 12) :

$$\langle |\Delta F|^2 \rangle = \frac{\sin^2 \theta_i \cos^2 \theta_j}{r_i^6} \frac{e^{-\Delta/kT}}{(1 + e^{-\Delta/kT})^2} \quad (\text{III. 15})$$

La probabilité de relaxation d'un spin nucléaire sous l'effet du champ fluctuant dipolaire créé par le centre relaxant d'énergie d'excitation  $\Delta$  s'écrit :

$$\frac{1}{T_1(r)} = \frac{2}{5} \frac{\gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^2 S(S+1)}{r^6} \frac{e^{-\Delta/kT}}{(1 + e^{-\Delta/kT})^2} \frac{\tau}{1 + \omega_n^2 \tau^2} \quad (\text{III. 16})$$

où  $\tau$  est donné par la formule (III. 14),  $\omega_n$  étant la pulsation de résonance nucléaire.

Nous avons remplacé les fonctions de l'angle  $\theta_i$  par leur valeur moyenne.

Nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{T_1(r)} = \frac{C}{r^6}$$

où

$$C = \frac{2}{5} \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^2 S(S+1) \frac{e^{-\Delta/kT}}{(1 + e^{-\Delta/kT})^2} \frac{\tau}{(1 + \omega_n^2 \tau^2)} \quad (\text{III. 17})$$

La probabilité de relaxation (III. 16) dépend de la distance du noyau au centre relaxant et pourrait conduire à des polarisations nucléaires spatialement inhomogènes.

### 3b) Diffusion de spin et relaxation de l'aimantation nucléaire [34],[35].

L'effet précédent est contrebalancé par la diffusion de spin nucléaire qui tend à égaliser entre elles les diverses polarisations locales. On admettra que la polarisation p satisfait une équation de diffusion donnée par :

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D \Delta p - \frac{1}{T_1(r)} (p - p_0) \quad (\text{III. 18})$$

dans le cas où il n'y a qu'un centre relaxant, où  $p_0$  est la valeur d'équilibre thermique de p.

Si tous les centres étaient identiques, De Gennes [36] a montré que l'aimantation nucléaire obéirait à une équation de relaxation avec, comme vitesse de relaxation

$$\frac{1}{T_1} = 4 \pi N b D \quad (\text{III. 19})$$

où  $b = 0,68 \left(\frac{C}{D}\right)^{1/4}$ , avec la définition (III.17) de C.N est la concentration en centres paramagnétiques.

Dans notre cas, les centres relaxants sont les paires (phosphore neutre-phosphore ionisé) et nous faisons l'hypothèse fondamentale que l'équation de diffusion (III.18) reste valable, bien que le réseau des  $^{29}\text{Si}$  soit un réseau dilué.

Il y a une distribution des valeurs de C provenant de la distribution des valeurs de  $\Delta$  et de la distribution des distances R entre les deux sites du centre. Dans ces conditions à chaque paire ( $\alpha$ ) correspond une valeur du rayon  $b_\alpha$ . En présence de diffusion de spin la vitesse de relaxation de l'aimantation globale est la somme des vitesses correspondant aux divers centres.

$$\frac{1}{T_1} = 4 \pi D \sum_{\alpha} b_{\alpha} \quad (\text{III. 20})$$

D'après (III.16) et (III.20)

$$\frac{1}{T_1} = 4 \pi D^{3/4} 0,68 \left(\frac{2}{5} \hbar^2 \gamma_e^2 \gamma_n^2 S(S+1)^{1/4}\right) \sum_{\alpha} \left(\frac{\tau_{\alpha}}{1 + \omega_n^2 \tau_{\alpha}^2}\right)^{1/4} \left(\frac{e^{-\Delta_{\alpha}/kT}}{(1 + e^{-\Delta_{\alpha}/kT})^2}\right)^{1/4} \quad (\text{III. 21})$$

Dans le cas où la condition  $\omega_n \tau_{\alpha} \gg 1$  est satisfaite

$$\frac{1}{T_1} = 4 \pi D^{3/4} 0,68 \left(\frac{2}{5} \hbar^2 \gamma_e^2 \gamma_n^2 S(S+1)^{1/4}\right) \sum_{\alpha} \frac{\tau_{\alpha}^{1/4}}{(\omega_n \tau_{\alpha})^{1/2}} \left(\frac{e^{-\Delta_{\alpha}/kT}}{(1 + e^{-\Delta_{\alpha}/kT})}\right)^{1/4}, \quad (\text{III. 22})$$

avec

$$\frac{1}{\tau_{\alpha}} = B W_{\alpha}^2 \Delta_{\alpha} \coth \frac{\Delta_{\alpha}}{2kT}$$

Pour évaluer la somme sur  $\alpha$  il faut faire une moyenne sur la variable R qui intervient dans  $W_{\alpha}$  et aussi sur  $\Delta$  qui dépend de la position du centre accepteur. Afin de simplifier les calculs, nous évaluerons ces deux moyennes comme si les deux variables  $\Delta$  et R étaient indépendantes.  $W_{\alpha}^{1/2}$  sera remplacé par sa valeur moyenne que l'on calculera en prenant pour probabilité de trouver un phosphore neutre à la distance R du phosphore ionisé la distribution de Poisson.

$$P(R) = \frac{3R^2}{R_*^3} \exp - \left(\frac{R}{R_*}\right)^3 \quad (\text{III. 23})$$

Il nous faut maintenant évaluer la probabilité  $G(\Delta) d\Delta$  pour que la différence d'énergie entre les deux sites soit comprise entre  $\Delta$  et  $\Delta + d\Delta$ . Dans ce but, nous utilisons la fonction de distribution  $\pi(R_1, R_2)$  qui représente la probabilité de trouver l'un des sites de la paire premier voisin de l'accepteur à la distance  $R_2$ . On peut montrer que pour des impuretés au hasard cette fonction vaut (Appendice III.A.2) :

$$\pi(R_1, R_2) dR_1 dR_2 = 9 \frac{R_1^2}{R_*^3} \frac{R_2^2}{R_*^3} \exp - \left(\frac{R_2}{R_*}\right)^3 dR_1 dR_2 \quad (\text{III. 24})$$

De la connaissance de  $\pi(R_1, R_2)$  et de la relation  $\Delta = \frac{e^2}{K_0} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}\right)$  on obtient aisément la fonction  $G(\Delta)$  par un calcul numérique (figure III.2). Il reste à calculer numériquement la valeur moyenne de la fonction  $\varphi(\Delta)$  qui intervient dans  $\frac{1}{T_1}$ .

$$\varphi(\Delta) = \left(\Delta \coth \frac{\Delta}{2kT} e^{-\Delta/kT}\right)^{1/4} (1 + e^{-\Delta/kT})^{-1/2}$$

Le temps de relaxation sera donné par la formule finale :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{8,5 N_A D^{3/4}}{H^{1/2}} \left[ \frac{2}{5} \hbar^2 \gamma_e^2 S(S+1) B \right]^{1/4} \overline{W^{1/2} \varphi(\Delta)} \quad (\text{III. 25})$$

La variation thermique du temps de relaxation est contenue dans la variation de  $\overline{\varphi(\Delta)}$ . Le

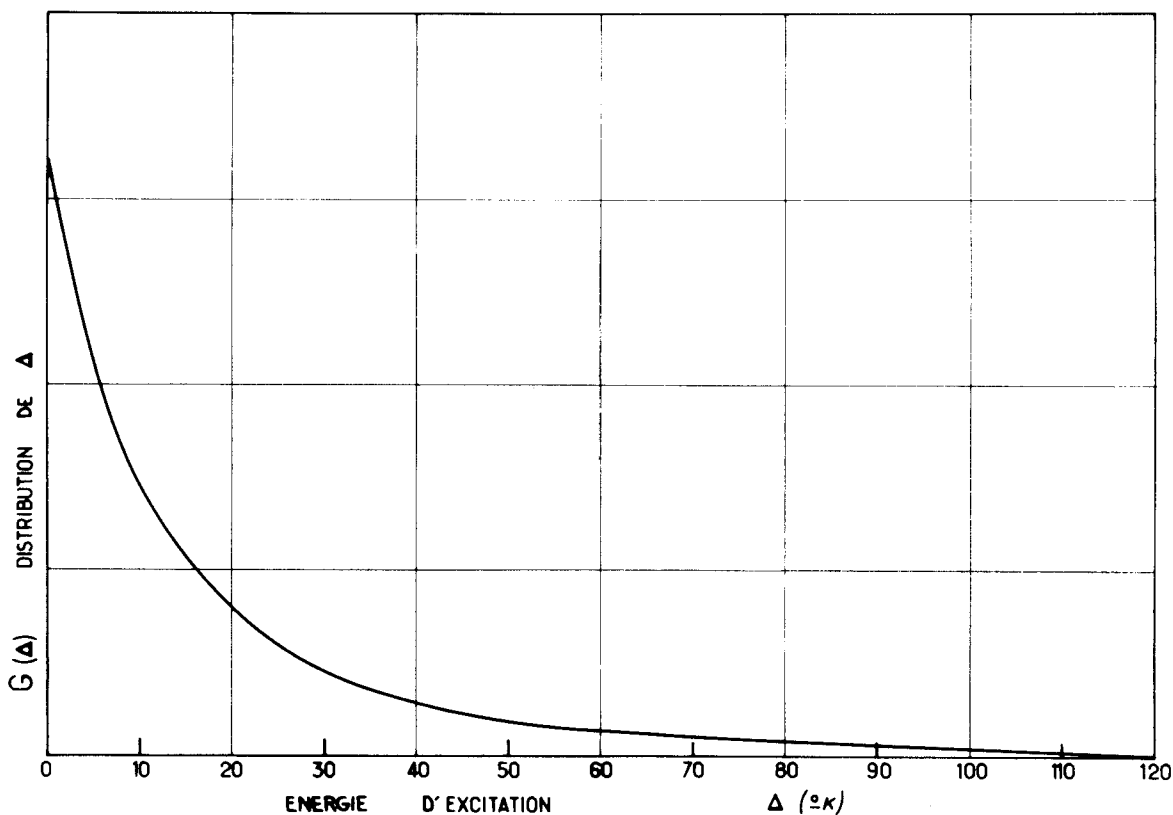


Figure III.2 - Forme théorique de la fonction de distribution de l'énergie d'excitation des centres relaxants.

rapport des moyennes à 4,2°K et 1,20°K a été calculé ce qui conduit à une variation du temps de relaxation :

$$\frac{T_1(1,20^\circ\text{K})}{T_1(4,2^\circ\text{K})} = 3,20 \quad (\text{III.26})$$

Cette variation est relativement faible.

L'explication physique de ce résultat peut se comprendre aisément ; seules les paires dont l'énergie  $\Delta$  est proche de  $kT$  contribuent efficacement à la relaxation. La variation thermique de  $T_1$  représente en réalité la variation du nombre de paires efficaces.

#### IV - EXPERIMENTATION -

##### 4a) Méthode expérimentale.

Les mesures du temps de relaxation nucléaire sont effectuées dans divers échantillons de compensation connue, et de même concentration en donneurs ( $6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>). A la température de l'hélium liquide la longueur du temps de relaxation est telle que le signal de résonance ne peut être observé qu'avec la méthode du passage rapide [33]. Cette condition nous oblige à employer des champs de radiofréquence intenses. Le montage à bobines croisées placées dans une cavité résonnante d'un spectromètre de la bande X décrit au chapitre II.4 est utilisé pour ce travail.

Le temps de relaxation est mesuré par l'observation de la décroissance du signal nucléaire augmenté par polarisation dynamique, vers sa valeur d'équilibre thermique.

L'augmentation de polarisation est obtenue par effet solide en irradiant l'échantillon avec un champ hyperfréquence dont la fréquence correspond à la fréquence de Larmor du centre du spectre électronique. Des précisions sur la polarisation de <sup>29</sup>Si par effet solide sont données au chapitre III.6.

Le temps de polarisation par effet solide étant beaucoup plus court que le temps de relaxation, un signal de départ important peut être rapidement atteint. L'observation des signaux de passage rapide a lieu dans le champ de 3300 gauss, mais la relaxation peut s'effectuer dans un champ magnétique arbitraire ; nous sommes toutefois limités vers les champs élevés par l'extrême longueur des temps de relaxation à basse température [1].

#### 4b) Résultats expérimentaux.

La relaxation est observée dans des échantillons monocristallins compensés avec des impurétés de bore ( $K = \frac{N_A}{N_D} = 0,13 ; 0,33 ; 0,67$ ), provenance Semi-Eléments. Les résultats des mesures dans le champ de 330 gauss (figure III.3) indiquent que la vitesse de relaxation reste proportionnelle à la concentration en accepteurs pour les faibles compensations, présente un maximum pour une compensation  $\sim 0,5$  et ensuite décroît pour des compensations croissantes. Ces résultats prouvent que les centres relaxants se forment au voisinage des accepteurs. Chaque centre relaxant demande un électron localisé sur l'un des sites de la paire. Aux faibles compensations, le nombre d'électrons localisés sur les donneurs  $N_D - N_A$  est très supérieur à  $N_A$  et la concentration en centres relaxants demeure proportionnelle à  $N_A$ . Vers les compensations plus élevées  $K \sim 0,5$ , la notion de centre relaxant devient beaucoup plus floue. Pour de très fortes compensations,  $K > 0,5$  au contraire le nombre de centres relaxants est proportionnel à  $(1 - K)$  (figure III.3).

Les résultats de l'étude de la relaxation en fonction du champ magnétique et de la température sont présentés sur la figure III.4.

Comme la théorie de diffusion de spin le prévoit (III.24)  $T_1$  est proportionnel à  $H^{1/2}$  dans la gamme des champs envisagés (50 gauss - 3300 gauss) à 1,27° et 4,2°K. Le résultat demeure valable pour la relaxation d'un échantillon réputé non compensé. Il existe vraisemblablement une compensation résiduelle. Cette compensation est évaluée à 0,05 par comparaison avec les échantillons étalonnés. Cette valeur peut paraître un peu forte pour des échantillons n purs, bien que l'existence des accepteurs puisse être mise en évidence par une méthode directe (voir chapitre II.7). Une différence d'étalonnage de la concentration en donneurs pour l'échantillon pur, provenance Merck, peut expliquer la forte valeur expérimentale.

La variation de  $T_1$  entre 1,27°K et 4,2°K est mesurée dans l'échantillon  $K = 0,13$ . On trouve :

$$\frac{T_1(1,27^\circ\text{K})}{T_1(4,2^\circ\text{K})} \sim 4$$

Compte tenu des approximations faites dans la théorie, cette valeur est en relativement bon accord avec la valeur théorique (III.25).

#### V - ESTIMATIONS RELATIVES A LA DIFFUSION DE SPIN -

Le calcul de la moyenne de  $W^{1/2}$  avec la fonction de distribution  $P(R)$  est effectué numériquement, on trouve finalement  $W^{1/2} \sim 2W^{1/2}(R^*)$  où  $W^{1/2}(R^*)$  est la valeur de  $W^{1/2}$  pour  $R = R^*$ .

Pour la concentration de  $6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>  $R^* = 157 \text{ \AA}$ . Nous utilisons les valeurs numériques  $E_1 = 6,25$  eV,  $\rho = 2,38$  g/cm<sup>3</sup>,  $s = 8,48 \times 10^5$  cm/s.

A partir du résultat expérimental de  $T_1$ , de l'évaluation des moyennes  $\overline{W^{1/2}}$  et  $\overline{\varphi(\Delta)}$  on trouve d'après la formule III.8 et III.24 la valeur suivante du coefficient de diffusion :

$$D_{\text{exp}} = 2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

La seule estimation théorique du coefficient est celle de Bloembergen dans le cas de noyaux répartis sur une structure périodique de pas  $d$ .

$$D_{\text{théor}} = \frac{d^2}{50T_2}$$

Le temps de relaxation spin-spin nucléaire est déterminé par la largeur de la raie d'absorption des noyaux, observé dans un échantillon contenant  $N_D = 2,5 \times 10^{18}$  P/cm<sup>3</sup> (voir chapitre VI)

$$\frac{1}{T_2} = 685 \text{ s}^{-1}$$

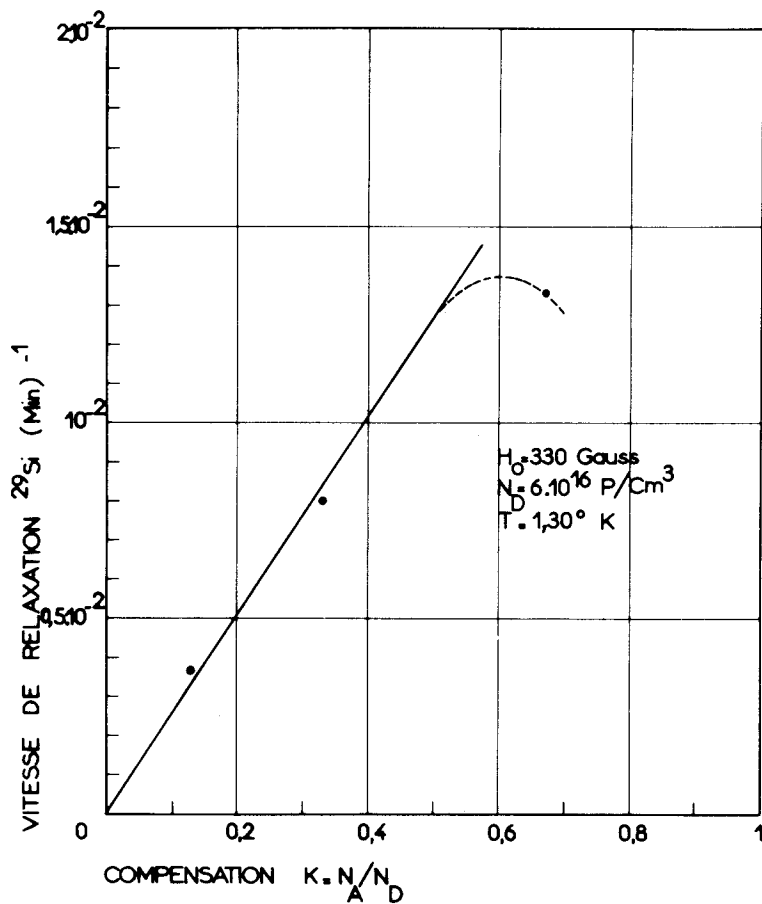


Figure III.3 - Variation de la vitesse de relaxation nucléaire en fonction de la compensation en bore dans un champ de 330 gauss.

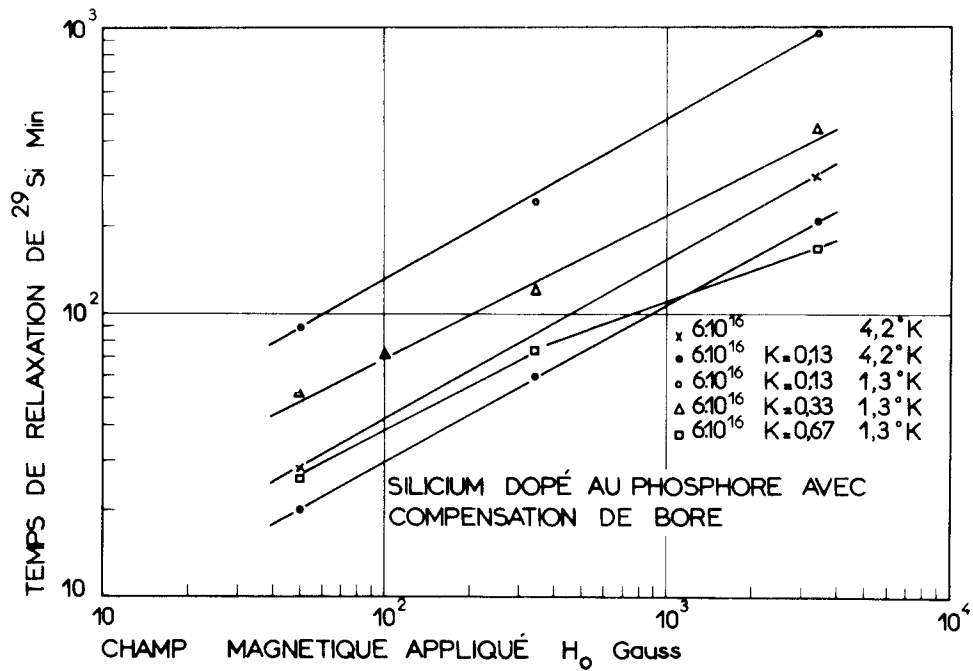


Figure III.4 - Variation du temps de relaxation nucléaire en fonction du champ magnétique appliqué pour divers échantillons compensés.

En prenant pour  $d$  une distance internucléaire moyenne,  $d = 4,5 \text{ \AA}$ , la valeur théorique de  $D$  est :

$$D_{\text{théor}} = 2,7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Nous ne devons pas attacher une trop grande signification au désaccord d'un facteur  $\sim 7,5$  entre  $D_{\text{exp}}$  et  $D_{\text{théor}}$ , vu le caractère désordonné et dilué du réseau de  $^{29}\text{Si}$ . Aucune théorie de la diffusion de spin n'existe dans ce cas.

Suivant les mêmes principes, nous pouvons estimer une valeur moyenne pour le rayon  $b$

$$\bar{b} = \frac{1}{N_A} \sum_{\alpha} b_{\alpha}$$

Avec les valeurs numériques utilisées plus haut dans un champ de 330 gauss

$$\bar{b}_{\text{exp}} = 19 \text{ \AA}$$

La valeur moyenne de  $b$  satisfait l'inégalité  $b \gg d$ , l'hypothèse qui consiste à traiter le réseau des noyaux comme un continuum se trouve ainsi justifiée.

Les noyaux situés dans des régions très voisines des impuretés sont soumis à des champs locaux de nature dipolaire qui interdisent la diffusion de spin. Nous assimilons ces régions où le coefficient de diffusion est très faible à des sphères de rayon  $b_0$  centrées sur l'atome de phosphore placé en  $\tilde{R}_1$ . En suivant la définition de Khutsishvili [37], la variation de l'interaction dipolaire moyenne entre deux noyaux voisins situés à proximité de la barrière de diffusion est égale au champ dipolaire nucléaire  $\delta$ . Une estimation de  $b_0$  conduit à la valeur 25  $\text{\AA}$ . Une difficulté surgit dans l'estimation de la valeur  $b_0$  parce que le temps de relaxation  $\tau_s$  de l'électron de la paire est beaucoup plus court que le temps de relaxation mesuré  $T_s$  des raies hyperfines. Il se peut que la situation  $\tau_s > T_2$  que nous avons supposée vérifiée pour le calcul de  $b_0$  ne soit pas satisfaite dans un champ de 330 gauss (\*).  $T_2$  est le temps de relaxation spin-spin nucléaire déterminé dans le chapitre VI.

Si  $\tau_s < T_2$ , la valeur de  $b_0$  serait réduite par le facteur  $\frac{h\nu_e}{kT}$  et deviendrait très inférieure à  $b$ . Quoiqu'il en soit, l'expérience prouve que la diffusion de spin n'est pas limitée par une barrière dans toute la gamme des champs magnétiques envisagés.

En conclusion, la forte dépendance du temps de relaxation avec la concentration en donneurs qui est observée dans tous le domaine des concentrations où la conduction à basse température fait intervenir le mécanisme du "hopping" est relativement bien expliquée par la variation exponentielle du temps de "hopping" avec la distance moyenne entre impuretés. (voir figure III. 1).

Les expériences de polarisation dynamique de  $^{29}\text{Si}$ , que nous allons décrire dans le paragraphe suivant, confirment le caractère de la relaxation par centres paramagnétiques fixes.

## VI - POLARISATION DYNAMIQUE DE $^{29}\text{Si}$

La polarisation dynamique de  $^{29}\text{Si}$  avait déjà été observée pour des échantillons de silicium faiblement dopés au phosphore ( $\sim 3 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3$ ) à la température de l'hélium liquide [38]. Nous présentons dans la suite quelques expériences de polarisation dynamique à 1,25K pour les concentrations  $10^{17}$  et  $4 \times 10^{17} \text{ P/cm}^3$  parce qu'elles confirment d'une manière cohérente les théories de la relaxation nucléaire dans le domaine non métallique.

Nous considérons les niveaux d'énergie d'un spin nucléaire  $^{29}\text{Si}$  couplé au spin électronique d'une paire ionisée. D'après Abragam et Borghini [39] les quatre états du système sont mélangés par l'interaction dipolaire (voir figure III. 5). Un mode de polarisation nucléaire efficace est la polarisation par effet solide.

(\*) Dans le chapitre IV 3c le temps de relaxation de l'électron de la paire ionisée sera évalué. Avec les conditions  $N = 6 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3$ ,  $T = 1,25\text{K}$  dans un champ de 3300 gauss  $\tau_s \sim 4 \times 10^{-3} \text{ s}$ , dans un champ de 330 gauss  $\tau_s \sim 4 \times 10^{-5} \text{ s}$ ,  $T_2 = 1,46 \times 10^{-3} \text{ s}$ .

$\tau_s$  et  $T_2$  seraient donc du même ordre à 3300 gauss, mais l'inégalité  $\tau_s \ll T_2$  serait satisfaite à 330 gauss.

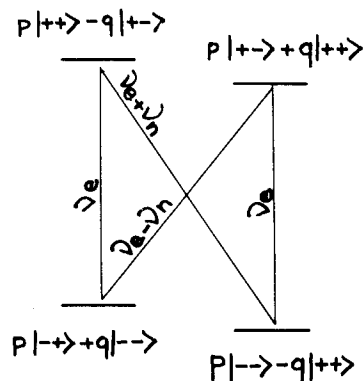


Figure III. 5 - Niveaux d'énergie d'un spin électronique  $S = 1/2$  couplé à un spin nucléaire  $I = 1/2$  situé à la distance  $r$ , par une interaction dipolaire dans un champ magnétique élevé. Les coefficients de mélange sont  $q = g\beta/r^3H \ll 1$  et  $p = (1 - q^2)^{1/2} \sim 1$ .

La saturation par un fort champ hyperfréquence de la transition à la fréquence  $\nu_e - \nu_n$  induit une augmentation de la polarisation nucléaire

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = \alpha \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \quad (\text{III. 27})$$

La saturation de la transition à la fréquence  $\nu_e + \nu_n$  induit dans les mêmes conditions expérimentales une augmentation de même grandeur mais de signe opposé. La raie de résonance électronique est élargie par les champs locaux hyperfins que produisent les noyaux  $^{29}\text{Si}$  voisins. On considère deux paquets de spins indépendants, dont les fréquences sont  $\nu + \nu_n$  et  $\nu - \nu_n$ . Pendant l'irradiation avec le champ hyperfréquence  $\nu$ , ces deux paquets seront les seuls à contribuer à la polarisation dynamique des noyaux si leur largeur reste très inférieure à la fréquence de Larmor des noyaux  $\nu_n$ . D'après les théories de l'effet solide les contributions des deux paquets sont de signe opposé.

Le spectre de polarisation dynamique tracé à fréquence fixe sera proportionnel à la dérivée par rapport au champ magnétique de la forme de l'enveloppe des paquets de spins.

Comme le soulignent Abragam et Borghini, l'observation de telles formes de spectres doit être interprétée avec précaution parce que des raies parfaitement homogènes peuvent conduire à des mêmes formes de spectres.

Les expériences de Feher [6] ont prouvé que la diffusion spectrale est relativement peu efficace à l'intérieur de la raie de résonance pour de faibles concentrations en donneurs. La figure III. 6 représente le spectre de polarisation dynamique obtenu après 5 minutes de saturation par le champ hyperfréquence en divers points du spectre de résonance électronique pour une concentration  $10^{17}$  P/cm<sup>3</sup>.

L'examen de la figure III. 6 prouve que plusieurs phénomènes sont superposés :

a) la courbe dérivée de la forme du spectre électronique est observée, ce qui est en accord avec les théories de l'effet solide dans le cas de raies de résonance réellement inhomogènes et les résultats de Feher.

b) une raie de fond très dissymétrique qui peut avoir plusieurs origines est observée.

- Les donneurs isolés dont les couplages d'échange sont voisins de l'interaction hyperfine  $A$ , et les amas de plusieurs atomes d'impuretés contribuent à une raie de fond inhomogène sur le spectre électronique habituelle (voir chapitre II, 1c). La forme du spectre de polarisation dynamique obtenue par l'intermédiaire de tels centres paramagnétiques est donc la courbe dérivée de la forme de raie de résonance(\*).

-----

(\*) Cette explication nous a été suggérée par A. Abragam.



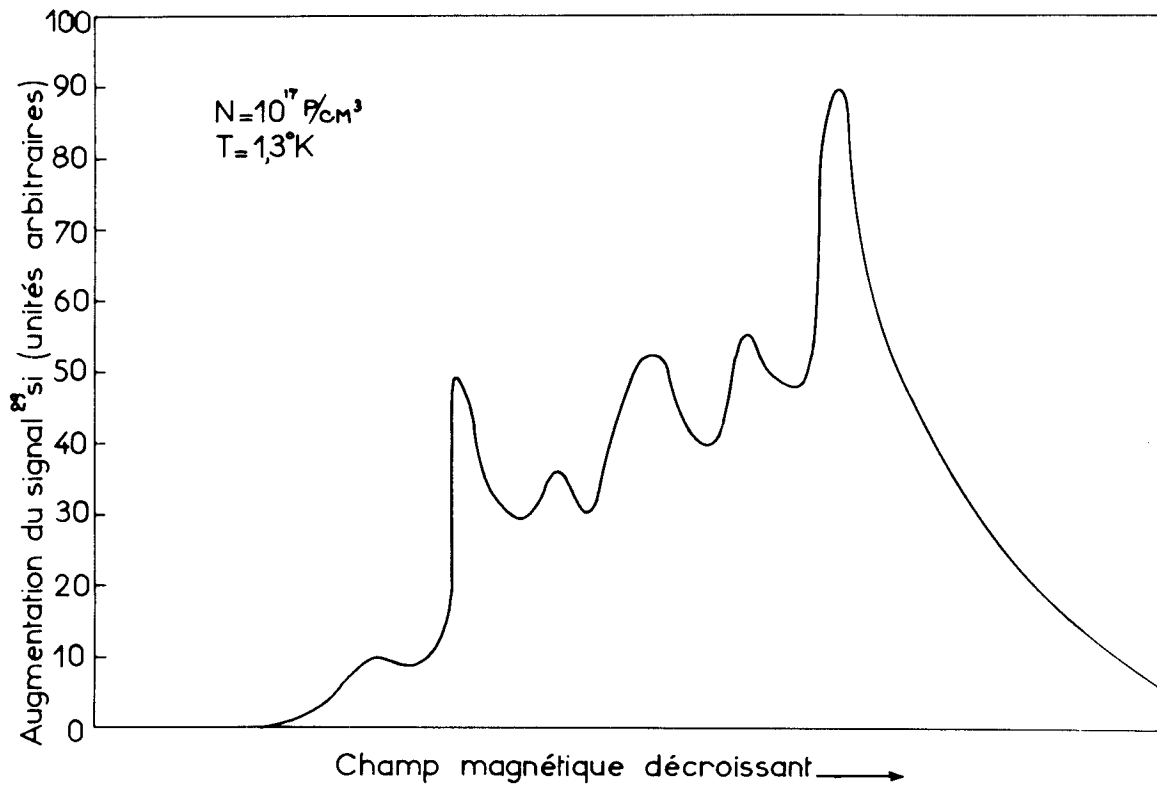


Figure III.6 - Spectre de polarisation dynamique de  $^{29}\text{Si}$  pour le silicium dopé au phosphore  $10^{17} \text{ P/cm}^3$ ,  $T = 1,25^\circ\text{K}$ .

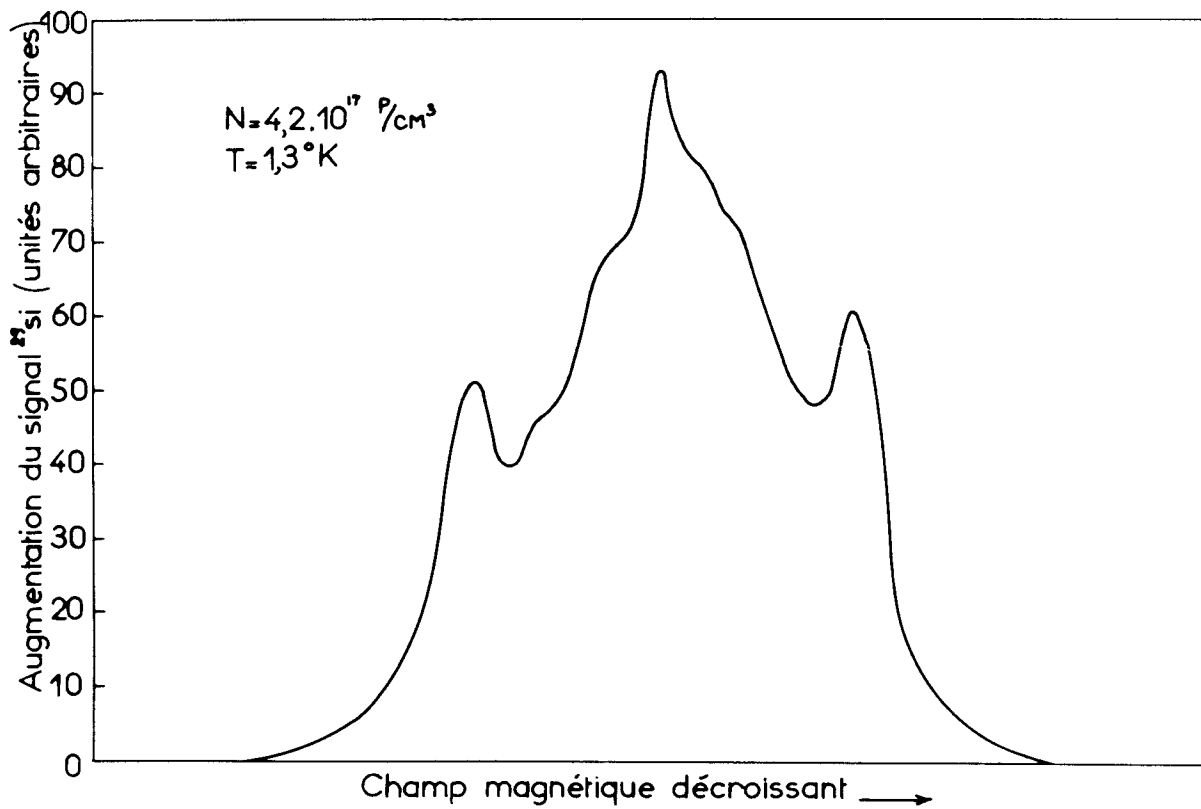


Figure III.7 - Spectre de polarisation dynamique de  $^{29}\text{Si}$  pour le silicium dopé au phosphore  $4 \times 10^{17} \text{ P/cm}^3$ ,  $T = 1,25^\circ\text{K}$ .

- La forme de la figure III.6 devrait être symétrique par rapport à la ligne de base s'il n'existait un phénomène de polarisation observé sur tout le spectre qui correspond à un effet Overhauser. Nous attribuons cet effet à des noyaux  $^{29}\text{Si}$  très proches voisins des paires ionisées pour lesquels le couplage hyperfin prédomine sur le couplage dipolaire [40]. La modulation de l'interaction hyperfine par le "hopping" est un processus de relaxation pour de tels noyaux.

- Pour les concentrations plus élevées en donneurs ( $4 \times 10^{17}$  P/cm<sup>3</sup> voir figure III.7) l'effet solide disparaît au profit d'un effet Overhauser obtenu sur une raie large au centre du spectre de résonance électronique. Nous reparlerons de cette raie dans le chapitre V où nous l'attribuons à des centres dont l'interaction hyperfine est moyennée par le mouvement des électrons.

Le phénomène de polarisation par effet solide a été utilisé plus haut dans la méthode de mesure du temps de relaxation nucléaire.

Expérimentalement, le temps de polarisation dynamique est nettement inférieur au temps de relaxation. Dans l'échantillon  $N = 6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>  $K = 0,33$  le temps de polarisation à 1,3°K ne vaut que 70 min alors que dans les mêmes conditions  $T_1 = 420$  min ( $H_0 = 3300$  gauss).

Une étude quantitative de l'effet solide dans le silicium nécessiterait un complément d'informations expérimentales.

APPENDICE III. A. 1(\*)

Une fonction aléatoire  $A(t)$  à valeur moyenne nulle peut prendre les deux valeurs  $A_i$  et  $A_j$  avec des probabilités  $p_i$  et  $p_j$

$$p_i A_i + p_j A_j = 0 \quad (\text{A. 1})$$

Lorsque le système est stationnaire, et si  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  représentent les temps de vie de l'état (i) et de l'état (j)

$$\frac{p_i}{\tau_{ij}} = \frac{p_j}{\tau_{ji}} \quad (\text{A. 2})$$

D'après les formules (A. 1) et (A. 2)

$$A_i \tau_{ij} + A_j \tau_{ji} = 0 \quad (\text{A. 3})$$

Pour calculer la fonction de corrélation  $G(t) = \langle A(t)A(0) \rangle$  nous supposons le processus Markovien. L'intervalle  $(0, t)$  est divisé en  $n$  intervalles  $\Delta t$ . Nous appelons  $G_i(t)$  et  $G_j(t)$  les termes de la moyenne qui intéressent l'état (j) tels que

$$G(t) = G_i(t) + G_j(t) \quad (\text{A. 4})$$

Pour un processus de Markoff

$$G_i(t + \Delta t) = G_i(t) \left[ 1 - \frac{t}{\tau_{ij}} \right] + \frac{F_i}{F_j} \frac{\Delta t}{\tau_{ji}} G_j(t)$$

et une équation semblable pour  $G_j(t)$ .

Compte tenu de (A. 3)

$$\frac{dG_i}{dt} = - \frac{1}{\tau_{ij}} [G_i(t) + G_j(t)]$$

et une équation symétrique pour  $G_j$ .

D'après (A. 4)

$$\frac{dG}{dt} = - \left( \frac{1}{\tau_{ij}} + \frac{1}{\tau_{ji}} \right) G(t) \quad (\text{A. 5})$$

L'intégration de l'équation (A. 5) conduit à une fonction de corrélation exponentielle

$$G(t) = \langle A^2 \rangle e^{-|t|(1/\tau_{ij} + 1/\tau_{ji})} \quad (\text{A. 6})$$

-----  
(\*) Cet appendice est dû à J. M. Winter.

(\*) Pour l'étude des processus de Markoff, on peut se reporter à l'article de S. Chandrasekhar. Rev. Mod. Physics, 15, 1, 1943 aussi publié dans Selected papers on noise and stochastic processes, Dover, New York.

## APPENDICE III. A. 2

### a) Calcul de la fonction $\pi(R_1, R_2)$

Défini au paragraphe 3b,  $\pi(R_1, R_2)dR_1 dR_2$  est le produit de quatre facteurs : probabilité de trouver le premier voisin dans l'intervalle  $[0, R_1]$ , probabilité de trouver le premier voisin dans l'intervalle  $[R_1, R_1 + dR_1]$ , probabilité de ne pas trouver de voisin dans l'intervalle  $[R_1, R_2]$ , probabilité de trouver le second voisin dans l'intervalle  $[R_2, R_2 + dR_2]$ .

Soit

$$\pi(R_1, R_2)dR_1 dR_2 = \frac{9 R_1^2 R_2^2}{R^{*3} R^{*3}} \exp - \left( \frac{R_2}{R^*} \right)^3 dR_1 dR_2 \quad (\text{A. 1})$$

### b) Valeur moyenne de $\Delta$

La formule (III. 3) permet d'écrire à l'ordre zéro, la différence d'énergie entre les deux sites d'une paire ionisée

$$\Delta = \frac{e^2}{K_0} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (\text{A. 2})$$

$$\bar{\Delta} = \iint dR_1 dR_2 \Delta \pi(R_1, R_2) \quad (\text{A. 3})$$

Avec (A. 1) et (A. 2) on exprime (A. 3) sous la forme

$$\bar{\Delta} = \frac{9e^2}{K_0} \int_0^{R_2} dR_1 \int_0^{\infty} dR_2 \frac{(R_2 - R_1)}{R^{*6}} R_1 R_2 \exp - \left( \frac{R_2}{R^*} \right)^3 dR_1 dR_2$$

soit :

$$\Delta = \frac{e^2}{2K_0 R^*} \Gamma(5/3)$$

Pour une concentration  $N = 6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>, on trouve pour  $\bar{\Delta} \sim 40^\circ\text{K}$ . Les paires ionisées dont l'énergie est égale à  $\bar{\Delta}$  sont peu efficaces dans la relaxation parce que la densité de phonons d'énergie  $\bar{\Delta}$  est très faible à la température de l'hélium liquide.

APPENDICE III. A. 3

CALCUL DE G(Δ)

La forme de la fonction de distribution  $\pi(R_1, R_2)$  est donnée dans l'appendice III. A. 2.  
Faisons le changement de variable

$$\Delta = \frac{e^2}{K_0} \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\Delta' = \frac{e^2}{K_0} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$F(\Delta, \Delta') \frac{\partial(R_1, R_2)}{\partial(\Delta, \Delta')} d\Delta d\Delta' = \pi(R_1, R_2) dR_1 dR_2$$

Après calcul du déterminant fonctionnel  $\frac{\partial(R_1, R_2)}{\partial(\Delta, \Delta')}$

$$F(\Delta, \Delta') d\Delta d\Delta' = 144 \Delta^{*6} \frac{1}{(\Delta' + \Delta)^4} \frac{1}{(\Delta' - \Delta)^4} \exp - \left( \frac{\Delta^* \sqrt{2}}{\Delta' - \Delta} \right)^3 d\Delta d\Delta' \quad (A. 1)$$

avec

$$\Delta^* = \frac{e^2}{K_0 R^*}$$

La probabilité pour que l'énergie  $\Delta$  de la paire soit  $[\Delta, \Delta + d\Delta]$  est donc obtenue à partir de l'intégration de (A. 1) sur la variable muette  $\Delta'$

$$G(\Delta) d\Delta = 144 \Delta^{*6} \int_{\Delta}^{\infty} \frac{1}{(\Delta' - \Delta)^4} \frac{1}{(\Delta' + \Delta)^4} \exp - \left( \frac{\Delta^* \sqrt{2}}{\Delta' - \Delta} \right)^3 d\Delta' \quad (A. 2)$$

D'après la forme (A. 2) on peut voir que  $G(\Delta)$  tend vers une limite non nulle lorsque  $\Delta$  tend vers 0

$$G(0) = \frac{3\sqrt{2}}{\Delta^*} \Gamma \left( \frac{7}{3} \right)$$

L'intégration (A. 2) pour les valeurs de  $\Delta$  non nulles est réalisée numériquement, et la courbe  $G(\Delta)$  obtenue présentée sur la figure III. 2.

Le calcul de la valeur moyenne de la fonction  $\varphi(\Delta)$

$$\bar{\varphi} = \frac{\int_0^{\infty} \left[ \Delta \coth \left( \frac{\Delta}{2kT} \right) e^{-\Delta/kT} \right]^{1/4} (1 + e^{-\Delta/kT})^{-1/2} G(\Delta) d\Delta}{\int_0^{\infty} G(\Delta) d\Delta}$$

est aussi réalisé numériquement avec la connaissance de  $G(\Delta)$ , figure III. 2.

## CHAPITRE IV

# RELAXATION ÉLECTRONIQUE DANS LE DOMAINE NON MÉTALLIQUE

### I - INTRODUCTION -

Nous allons considérer les différents modes de relaxation qui relient les quatre niveaux d'énergie d'un donneur isolé placé dans un champ magnétique. Sur la figure IV.1, trois modes de relaxation sont représentés  $T_S$ ,  $T_X$  et  $T_N$  correspondant aux règles de sélection suivantes [10]

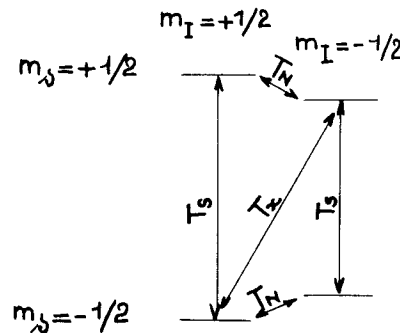


Figure IV.1 - Les différents modes de relaxation pour le spin électronique d'une impureté de phosphore.

$T_S$	$\Delta m_s = \pm 1$	$\Delta m_I = 0$
$T_X$	$\Delta m_s = \pm 1$	$\Delta m_I = \mp 1$
$T_N$	$\Delta m_s = 0$	$\Delta m_I = \pm 1$

Il existe aussi un processus  $T'_{SS}$  qui correspond au renversement simultané de deux spins donneurs pour lesquels le spin nucléaire a des orientations différentes. Nous ne l'étudions pas dans ce travail.

Avec des concentrations en donneurs inférieures à  $10^{17}$  P/cm<sup>3</sup>, les temps de relaxation à la température de l'hélium liquide présentent la particularité d'être longs par rapport à ceux observés dans la majorité des substances paramagnétiques.

L'étude expérimentale s'en trouvait facilitée, aussi a-t-elle pu être poussée assez loin. On dispose de quatre paramètres indépendants qui sont : la concentration en impuretés majoritaires, la concentration en impuretés minoritaires (définie par la compensation  $N_A/N_D$ ), le champ magnétique et la température.

### II - SITUATION EXPERIMENTALE ET THEORIQUE -

#### 2a) Revue des anciens travaux

Plusieurs auteurs ont essayé d'expliquer les différents modes de relaxation à basse température.

Dans le silicium dopé au phosphore on a trouvé que la relaxation  $T_s$  prédomine sur tous les autres modes. C'est donc la relaxation  $T_s$  qui a été le plus étudiée. Feher a montré que  $T_s$  varie dans une gamme très étendue de valeurs suivant la concentration en donneurs.

Dans un champ de 3300 gauss, le mécanisme de relaxation est indépendant de la concentration au-dessous de  $10^{16}$  P/cm<sup>3</sup> et en dépend très fortement au-dessus.

L. Roth [8] et Hasegawa [9] ont proposé une explication pour le mécanisme  $T_s$  indépendant de la concentration. Le facteur  $g$  d'un donneur dans le cas d'un réseau rigide est la moyenne d'un tenseur diagonal effectuée sur les six vallées équivalentes du silicium. Sous l'influence de contraintes uniaxiales imposées au cristal, l'équivalence est détruite et on observe un déplacement de la valeur de  $g$ (\*). L'agitation thermique modulant le facteur  $g$  peut induire des transitions du spin électronique. L. Roth et Hasegawa ont calculé suivant ce principe un processus de relaxation anisotrope dans lequel la fréquence du phonon mis en jeu pour assurer la conservation de l'énergie est égale à la fréquence de Larmor électronique. La variation avec l'intensité du champ magnétique et la température est la suivante :

$$\frac{1}{T_s} \alpha (g\beta H)^5 \coth \frac{g\beta H}{2kT} \quad (\text{IV. 1})$$

Robert [41] a vérifié la loi (IV.1) dans les champs magnétiques élevés. Dans l'approximation des hautes températures  $g\beta H < 2kT$ , un développement de la formule (IV.1) conduit à :

$$\frac{1}{T_s} \alpha (g\beta H)^4 2kT \quad (\text{IV. 2})$$

On observe une variation linéaire avec la température pour la concentration  $7 \times 10^{15}$  P/cm<sup>3</sup> entre 1,25°K et 2°K.

Honig et Stupp [13] ont vérifié la loi de variation avec le champ magnétique pour les champs compris entre 3000 et 10 000 gauss. Cette loi n'est plus vérifiée dans les champs faibles. Pour la concentration  $10^{16}$  P/cm<sup>3</sup> ces deux auteurs ont observé à 1,25°K une variation de  $T_s$  proportionnelle à  $H^{1/2}$  dans les champs inférieurs à 2000 gauss qui est attribuée à un processus dépendant de la concentration.

Castner [42] a surtout étudié la dépendance de  $T_s$  avec la température. Il a établi expérimentalement une loi en  $T^9$  valable entre 2,4°K et 5,1°K pour le silicium dopé au phosphore. Cette loi correspondrait à un mécanisme Raman qu'aucune théorie n'explique encore correctement.

Dans le silicium dopé à l'arsenic on a pu observer sensiblement les mêmes phénomènes que dans le silicium dopé au phosphore, c'est-à-dire un mécanisme  $T_s$  à un phonon (IV.2) et un mécanisme Raman. On notera que plusieurs auteurs [43-44] ont admis l'existence d'une relaxation  $T_x$  aussi efficace que la relaxation  $T_s$  pour l'arsenic. D'après la théorie de Hasegawa et Nakayama [45] où est calculé un processus  $T_x$  avec la modulation par les vibrations du réseau de l'interaction hyperfine entre l'électron et le noyau du donneur, l'importance de la relaxation  $T_x$  serait due à l'existence de fortes contraintes internes.

Igo [46] a mesuré des temps de relaxation  $T_s$  dans les échantillons de silicium dopé au phosphore et fortement compensés. Il a trouvé une vitesse de relaxation qui croît avec  $K$  et présente un maximum pour la valeur  $K \sim 0,5$ . L'étude en fonction du champ magnétique n'avait pas été faite dans de tels échantillons.

## 2b) Nouvelles informations expérimentales

### α) Mesure de $T_s$ dans les échantillons non compensés

Nous avons étudié la relaxation  $T_s$  pour les concentrations en impuretés comprises entre  $3 \times 10^{16}$  et  $10^{17}$  P/cm<sup>3</sup>. Le système des spins électroniques est tout d'abord saturé par de nombreux passages à travers le spectre de résonance dans le champ de 3300 gauss. Après avoir établi le champ magnétique à une valeur  $H$  pendant une durée  $t$ , l'aimantation électronique prend la valeur  $M_H(t)$ .

$$M_H(t) = M_H(\omega) (1 - e^{-t/T_s}) \quad (\text{IV. 3})$$

(\*) Feher et Wilson [11] l'ont effectivement observé dans Si-P, Wilson [12] l'a observé dans Ge-P et Ge-As.

Dans la formule (IV.3)  $M_H(\omega)$  représente l'aimantation d'équilibre thermique dans le champ  $H$  et  $T_s$  le temps de relaxation dans ce même champ. Un passage sur le spectre de résonance dans le champ de 3300 gauss permet de mesurer  $M_H(t)$  et ensuite d'en déduire la valeur de  $T_s$ .

Les échantillons utilisés sont tous des monocristaux. On évite la pénétration de la lumière et du rayonnement infrarouge dans la cavité de mesure. L'ensemble des résultats des mesures à 1,25°K est présenté sur la figure IV.2. Quelle que soit la concentration, la relaxation indépendante de la concentration avec une loi de variation (IV.2) prédomine dans les champs supérieurs à 8000 gauss sur la relaxation dépendant de la concentration.

Pour une concentration  $6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup> on observe dans les bas champs une variation quadratique du temps de relaxation avec le champ. Qualitativement, les mêmes résultats sont obtenus pour les échantillons dopés à l'arsenic (voir la figure IV.3). Nous avons vérifié sur l'échantillon  $6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup> que le mécanisme dépendant de la concentration est isotrope.

L'ensemble des résultats des mesures de  $T_s$  à 3300 gauss en fonction de la température est présenté sur la figure IV.4. Il est mal aisé d'attribuer une forme analytique à la variation du temps de relaxation avec la température. On observe en particulier que la loi de variation n'est ni une loi en puissance de la température, ni une fonction exponentielle de la température avec une énergie d'activation bien déterminée. A 4,2°K c'est le processus Raman indépendant de la concentration ( $1/T_s \propto T^9$ ) qui prédomine sur les autres.

Finalement, c'est leur variation avec le champ magnétique qui permet de différencier sans ambiguïté les deux mécanismes à la température de 1,25°K. En aucun cas, sauf pour les très faibles concentrations, on ne peut observer un temps de relaxation indépendant du champ magnétique ; il est vraisemblable que les champs de 3000 et 8000 gauss pour lesquels Feher [10] a mesuré  $T_s$  dans un échantillon  $7 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup> conduisent à des valeurs identiques de  $T_s$  de part et d'autre du maximum (voir figure IV.2).

β) Raie ENDOR à la fréquence  $|v_1|$

Nous allons revenir sur les détails du phénomène cité au chapitre II, qui consiste à observer une transition ENDOR particulièrement étroite à la fréquence  $|v_1|$  pendant la saturation de la transition  $v_e$  d'un amas de deux donneurs. Nous avons attribué cette raie à la présence d'un couplage hyperfin entre le noyau d'un donneur ionisé et les spins électroniques d'un amas. Etant donné la très faible concentration des accepteurs évaluée à  $\sim 10^{14}$ /cm<sup>3</sup> les centres susceptibles de fournir une raie ENDOR à la fréquence  $|v_1|$  sont peu nombreux ( $< 10^{14}$ /cm<sup>3</sup>). Seule une polarisation augmentée des spins nucléaires des donneurs permet d'expliquer l'intensité du signal observé. L'effet de la perturbation

$$v_1 m' + \frac{1}{2} (a_1 + a_2) m' M_s \quad (IV.4)$$

est représenté sur la figure IV.5a.

La fréquence de la transition ENDOR  $|T_0, t_0 + \rangle \longrightarrow |T_0, t_0 - \rangle$  est exactement égale à  $|v_1|$  alors que les fréquences ENDOR des états  $|T_1 \rangle$  ou  $|T_{-1} \rangle$  sont élargies par le terme  $1/2 (a_1 + a_2) m' M_s$  de (IV.4).

Les conditions expérimentales du chapitre II sont telles que l'échantillon est irradié par un champ hyperfréquence réglé sur la fréquence de Larmor  $v_e$  et le champ magnétique statique modulé en amplitude de 0,3 gauss. On peut donc penser que les quatre transitions électroniques sont saturées. On ne doit pas s'attendre à observer un changement du signal électronique pendant l'irradiation à la fréquence  $|v_1|$  si les transitions  $|T_1, t_0, - \rangle \longrightarrow |T_0, t_0, + \rangle$  et  $|T_0, t_0, - \rangle \longrightarrow |T_{-1}, t_0, + \rangle$  de la figure (IV.5a) sont complètement interdites (cas de figure IV.5c).

Dans le cas où ces transitions peuvent s'effectuer par un processus de relaxation, un équilibre de Boltzmann s'établit entre les populations des niveaux  $|T_1, t_0, - \rangle$  et  $|T_0, t_0, + \rangle$  d'une part et des niveaux  $|T_0, t_0, - \rangle$  et  $|T_{-1}, t_0, + \rangle$  d'autre part. Les spins des noyaux de phosphore sont alors polarisés par effet Overhauser (cas de figure IV.5d). Si les quatre fréquences des transitions électroniques de la figure IV.5a étaient rigoureusement identiques et étroites, aucun signal ENDOR ne serait perceptible, mais il est raisonnable de penser que le terme  $1/2(a_1 + a_2)m'M_s$  détruit l'équivalence entre les transitions électroniques liées à la valeur  $m' = +1/2$  et celles liées à la valeur  $-1/2$ . Ainsi le signal ENDOR observé est-il la somme de deux signaux de signes opposés et d'intensités différentes.



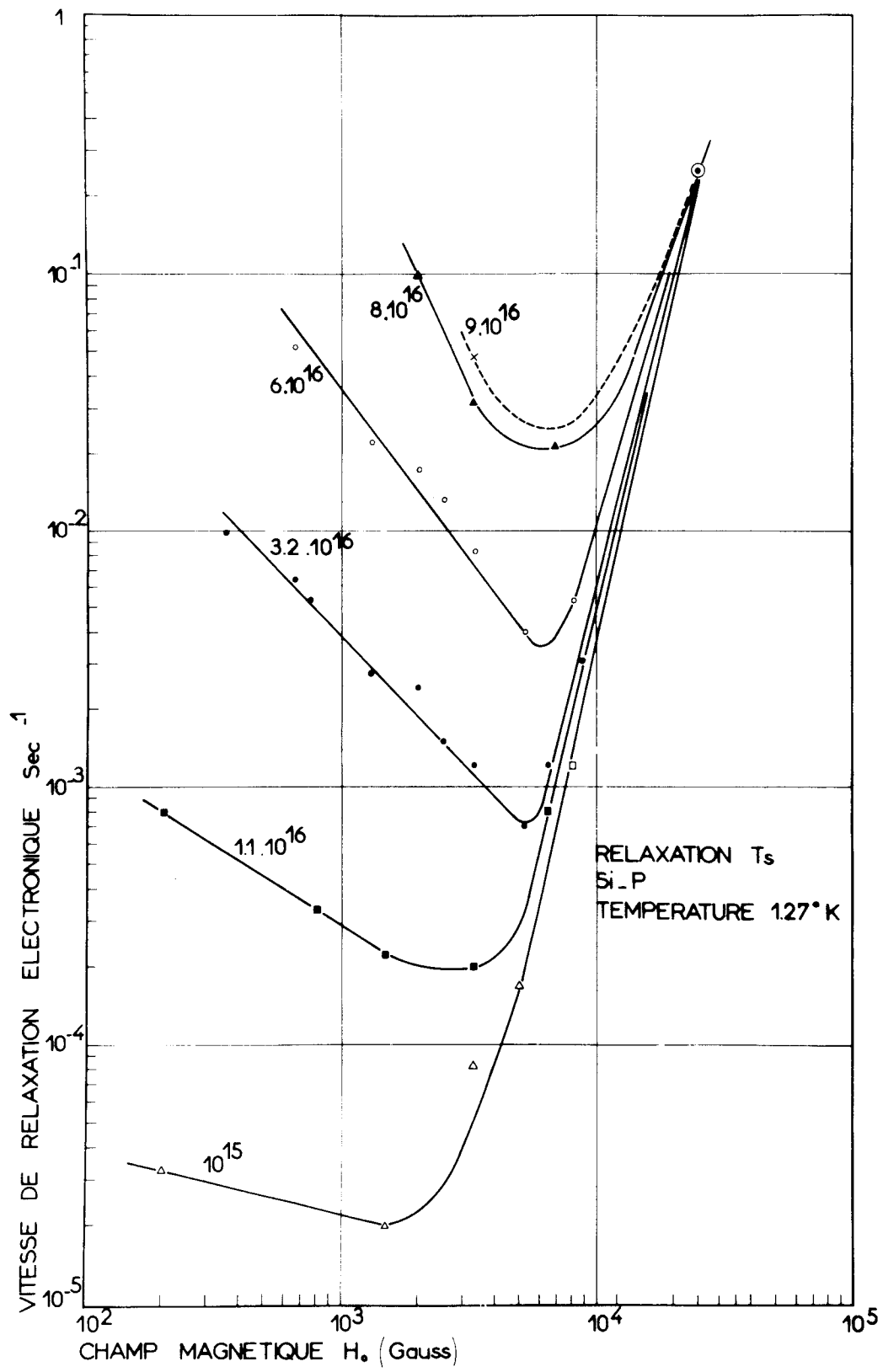


Figure IV.2 - Résultats expérimentaux de la relaxation  $T_s$  des impuretés de phosphore en fonction du champ magnétique appliqué à la température de 1,25°K.

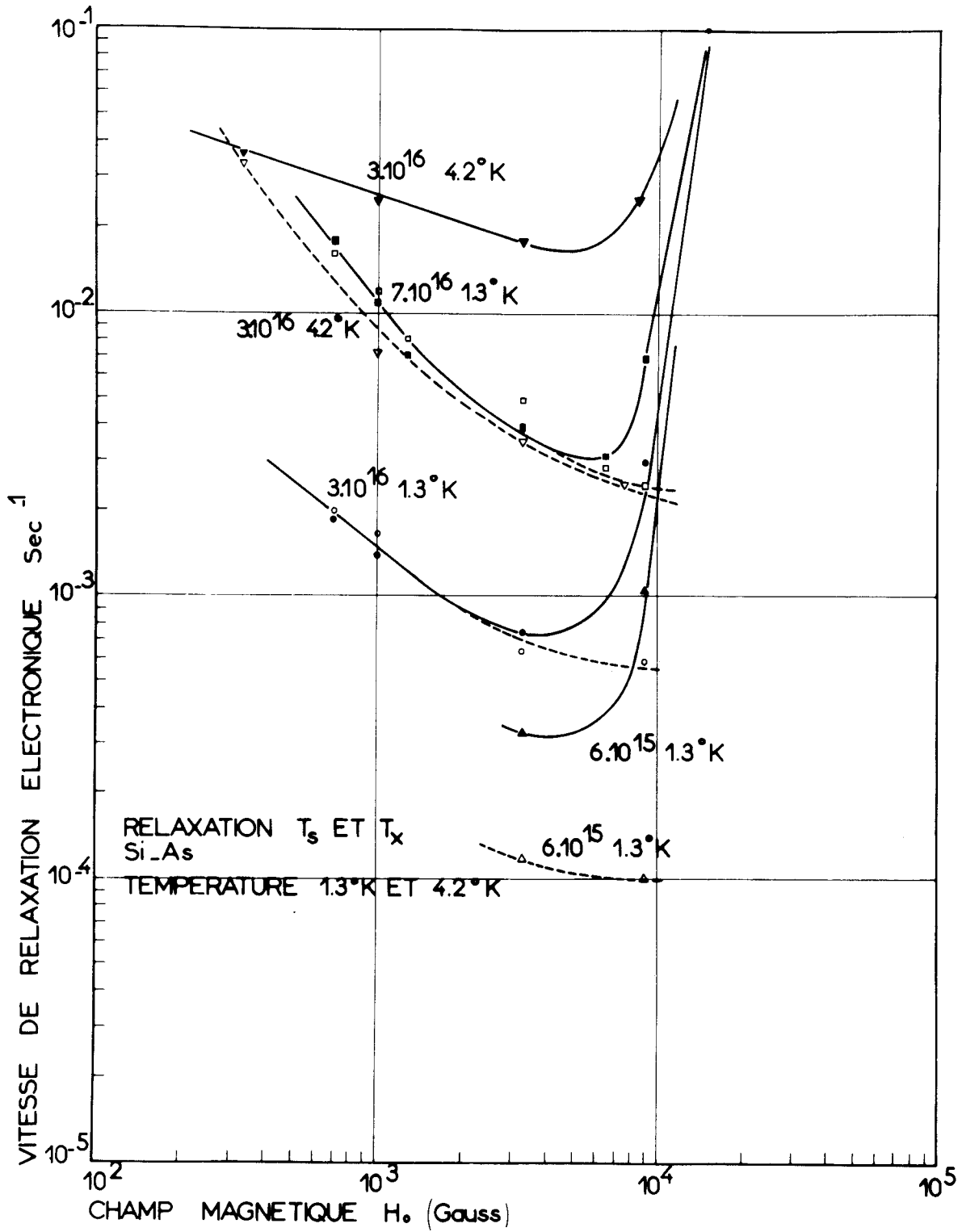


Figure IV.3 - Résultats expérimentaux de la relaxation  $T_s$  des impuretés d'arsenic en fonction du champ magnétique appliqué à la température de 1,25°K.

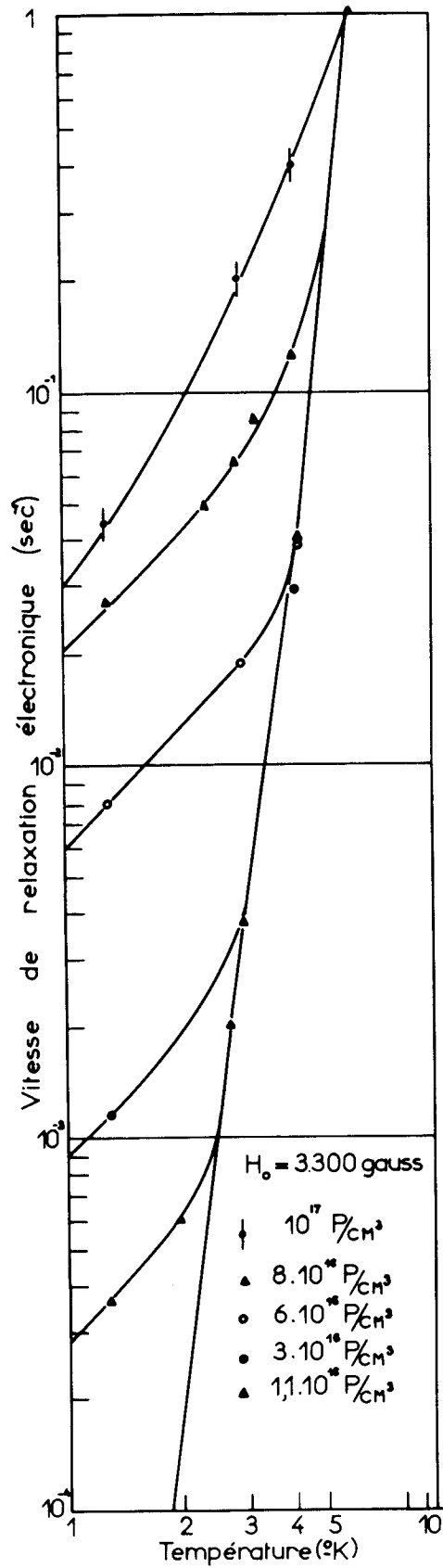


Figure IV.4 - Résultats expérimentaux de la relaxation  $T_S$  des impuretés de phosphore en fonction de la température dans un champ magnétique appliqué de 3300 gauss.

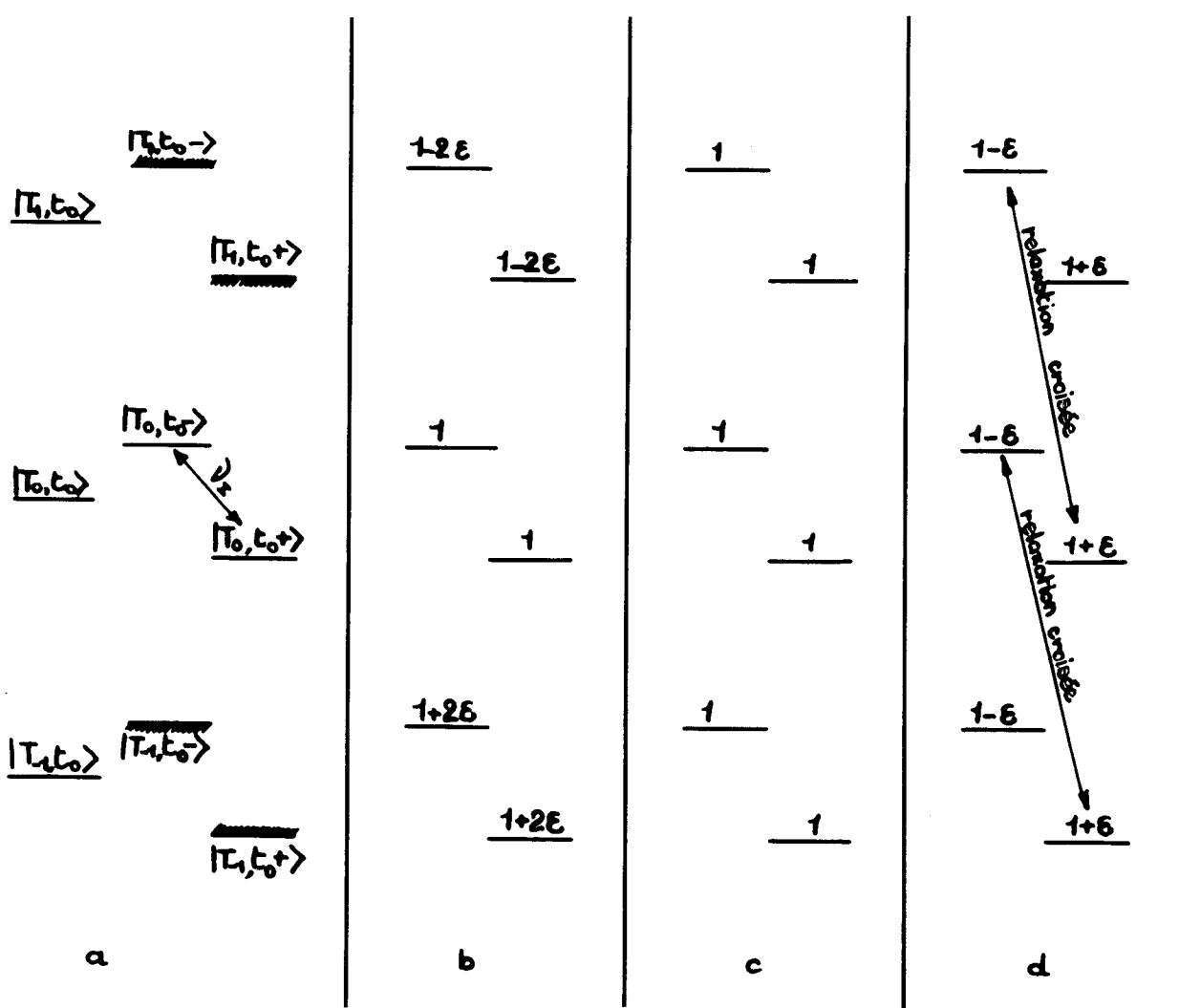


Figure IV.5 - a) Niveaux d'énergie d'un amas de deux impuretés neutres couplées au spin nucléaire d'une impureté ionisée.

b) Populations des différents niveaux à l'équilibre de Boltzmann

c) Populations après saturation de la transition électronique de fréquence  $\nu_e$  en l'absence de relaxation croisée.

d) Populations après saturation de la transition électronique de fréquence  $\nu_e$  en présence de relaxation croisée.

Ces expériences nous conduisent à admettre l'existence d'un mécanisme de relaxation efficace pour lequel le renversement du spin nucléaire du donneur ionisé ( $m' = +1/2 \longrightarrow m' = -1/2$ ) est accompagné du renversement du spin d'un des électrons de l'amas ( $m_s = -1/2 \longrightarrow m_s = +1/2$ ). Il est vraisemblable qu'un tel mécanisme de relaxation peut exister aussi pour une paire ionisée (phosphore neutre - phosphore ionisé).

#### γ) Mesure de $T_S$ dans les échantillons compensés

Avec la méthode du paragraphe α) nous avons déterminé la variation de  $T_S$  avec le champ magnétique appliqué. En général dans un champ de 3300 gauss, pour une concentration en donneurs déterminée, la relaxation électronique est plus rapide en présence d'accepteurs. Comme le prouvent les résultats rassemblés sur la figure IV.6, ce mécanisme dépend peu du champ magnétique. On retrouve cependant dans les champs élevés le mécanisme (IV.2) dominant.

En champs faibles, il faut noter que la relaxation est plus rapide dans les échantillons  $6 \times 10^6$  non compensés que dans les compensés.

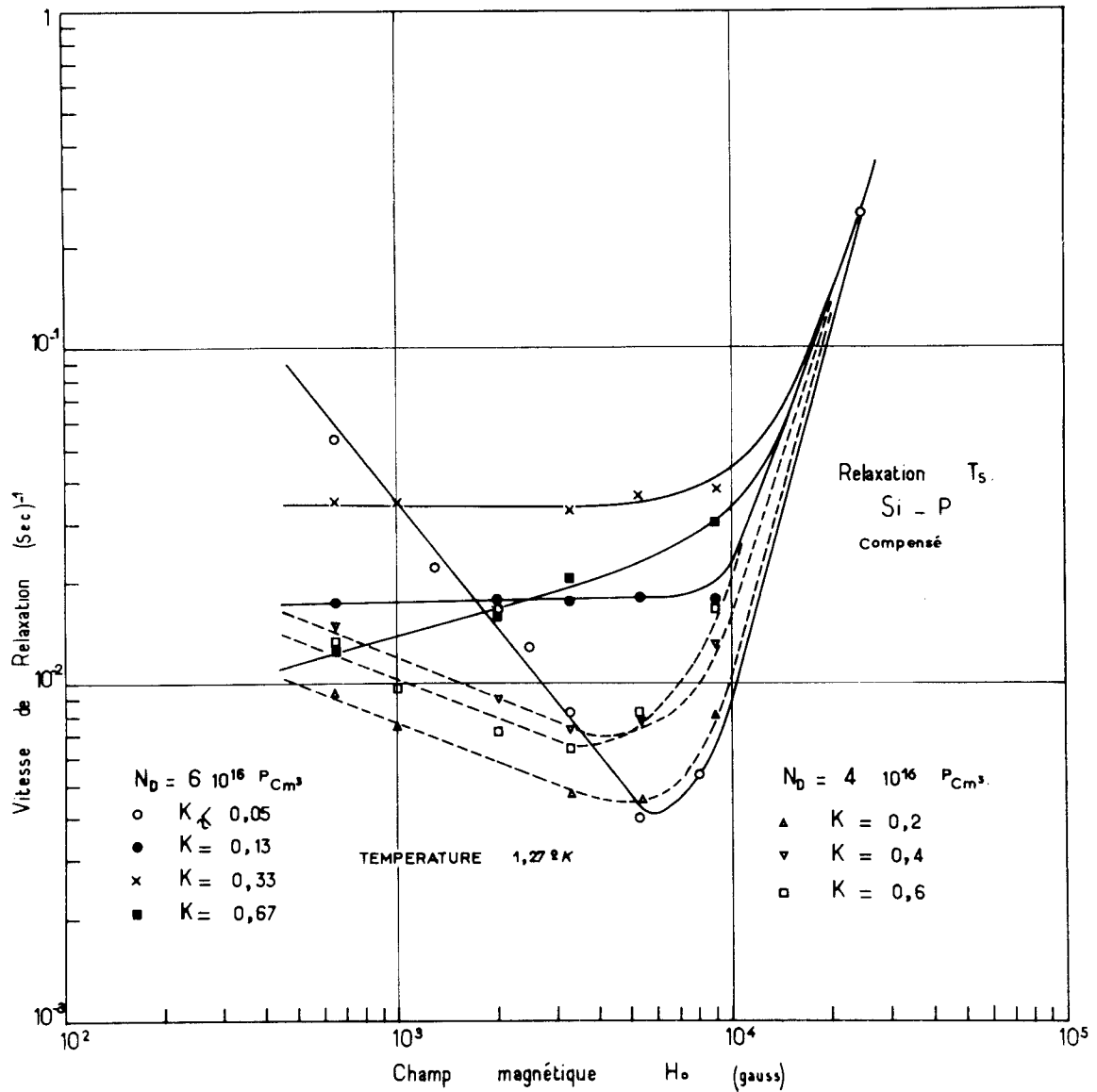


Figure IV.6 - Résultats expérimentaux de la relaxation  $T_s$  des impuretés de phosphore, dans des échantillons compensés avec des impuretés de bore.

### III - LES MECANISMES DE RELAXATION -

#### 3a) Le "hopping" source de mouvement

Avant le calcul d'un mécanisme de relaxation, il est essentiel de définir le réseau. Dans le domaine non métallique les électrons restent localisés sur les centres donneurs, le seul mouvement possible de l'électron est le saut d'un site donneur sur un site voisin inoccupé par effet tunnel. C'est le processus de "hopping" que nous avons déjà invoqué au chapitre III pour expliquer la relaxation nucléaire de  $^{29}Si$ . Des paires ionisées ont été mises en évidence dans les échantillons non compensés, nous attribuons le rôle de réseau aux électrons de telles paires.

### 3b) Centres relaxants

Honig [13] puis Sugihara [47] ont fait l'hypothèse de l'existence de centres de relaxation électronique rapide, répartie au hasard dans l'échantillon et à partir desquels l'aimantation électronique est transmise à l'ensemble des donneurs isolés par un mécanisme de diffusion. Les centres relaxants auxquels les deux auteurs ont fait appel sont précisément les paires ionisées.

Alors qu'Honig invoque un mécanisme de diffusion de spin dans le domaine des très faibles concentrations  $< 10^{16}/\text{cm}^3$ , Sugihara propose un mécanisme de diffusion de l'électron par "hopping" sans changement de son spin pour les concentrations qui sont de l'ordre de  $3 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ . Nous allons discuter brièvement le processus proposé par Honig puis calculé par Sugihara pour expliquer la relaxation de l'électron d'un centre relaxant. La fonction de l'état fondamental d'un donneur est un mélange des fonctions d'onde de spin des deux orientations lorsque l'interaction spin-orbite avec l'impureté est traitée comme une perturbation

$$\mathcal{H}_{s-o} = \frac{\hbar^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} \tilde{1} \cdot \tilde{s} \quad (\text{IV. 5})$$

où  $U$  est l'énergie potentielle supplémentaire produite par un donneur à la place d'un atome Si.

Sugihara a calculé la probabilité de saut de l'électron d'un site de la paire sur l'autre avec renversement de son spin par émission ou absorption d'un phonon. La vitesse de relaxation d'une paire ionisée est ainsi proportionnelle au carré du module de l'interaction spin-orbite (IV. 5) mais demeure indépendante du champ magnétique. La dépendance avec la concentration vient du recouvrement des fonctions d'onde des deux donneurs de la paire.

### 3c) Relaxation d'une paire ionisée par modulation de la structure hyperfine

Nous gardons l'hypothèse des centres relaxants formés par des paires ionisées, puisque leur existence est prouvée expérimentalement même dans les échantillons réputés non compensés. Avec les notations du chapitre III, nous appelons  $\Delta$  la différence d'énergie entre les deux états de l'électron  $\Phi_i(r)$  et  $\Phi_j(r)$  respectivement centrés autour du donneur placé en  $\tilde{R}_i$  et du donneur placé en  $\tilde{R}_j$  (figure IV. 7a). En présence d'un champ magnétique les deux niveaux d'énergie  $E_i$  et  $E_j$  sont décomposés en plusieurs sous-niveaux Zeeman (figure IV. 7b). Nous allons voir dans la suite que la modulation de l'interaction hyperfine par le saut de l'électron d'un site  $\tilde{R}_i$  vers le site  $\tilde{R}_j$  est un processus de relaxation électronique très efficace. La valeur de l'interaction hyperfine oscille entre deux valeurs.

$$\mathcal{H}_{\text{hyp}} = \begin{cases} A \tilde{s} \cdot \tilde{I}_i & \text{lorsque l'électron est localisé au voisinage de } \tilde{R}_i \\ A \tilde{s} \cdot \tilde{I}_j & \text{lorsque l'électron est localisé au voisinage de } \tilde{R}_j \end{cases} \quad (\text{IV. 6})$$

Pour la concentration du domaine non métallique  $6 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3$  l'estimation de la fréquence de saut (III. 9) prouve qu'elle demeure très inférieure à la valeur de  $A$ . Les fréquences des transitions électroniques sont donc  $\nu_e \pm A/2$ .

Nous supposons comme au chapitre II que l'intensité de l'interaction hyperfine n'est pas perturbée par le recouvrement des fonctions d'onde.

Les termes  $s \cdot I$  de l'hamiltonien (IV. 6) induisent le renversement simultané du spin électronique et du spin nucléaire.

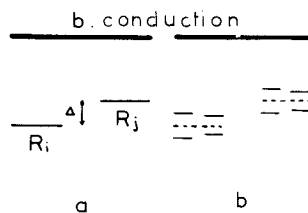


Figure IV.7 - Niveaux d'énergie de l'électron d'une paire (phosphore neutre-phosphore ionisé) soumise à l'influence du champ électrique d'un atome accepteur proche ionisé, sans champ magnétique appliqué, a) ; en présence d'un champ magnétique appliqué b).

La modulation de l'interaction hyperfine par le "hopping" est donc un processus de relaxation pour le spin électronique  $\tilde{s}$  et aussi pour les spins nucléaires  $\tilde{I}_i$  et  $\tilde{I}_j$ .

Le principe du calcul que nous allons mener est très semblable à celui d'Orbach [48] pour la relaxation des ions de terre rare et à celui de Castner [42] pour un processus de relaxation dans le silicium dont la dépendance avec la température est exponentielle.

L'hamiltonien non perturbé de la paire peut se décomposer en une partie  $\mathcal{H}_0$  qui représente les différents couplages entre le spin électronique et les champs magnétiques externes ou hyperfins pour un réseau rigide et en une partie  $\mathcal{H}_{ph}$  qui représente la contribution des phonons à l'énergie totale.

Le système est caractérisé par la variable orbitale  $\tilde{r}$  de l'électron, les nombres quantiques  $m_s$ ,  $m_i$  et  $m_j$  valeurs propres de  $s_z$ ,  $I_{iz}$  et  $I_{jz}$ , et nombre d'occupation  $n_q$  du mode  $q$  du spectre des phonons. Les états propres de  $\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{ph}$  sont de la forme

$$\Psi(r, m_s, m_i, m_j, n_q) = |r\rangle |m_s\rangle |m_i\rangle |m_j\rangle |n_q\rangle \quad (IV.7)$$

Dans la représentation (IV.7) la partie de l'hamiltonien  $\mathcal{H}_0$  qui représente l'interaction hyperfine IV.6 est non diagonale de même que l'hamiltonien de couplage électrons-phonons que nous écrivons

$$h\mathcal{H}_{ep} = E_1 i \left( \frac{\hbar}{2\rho_s V} \right)^{1/2} \sum_q q^{1/2} (a_q \exp i\tilde{q} \cdot \tilde{r} - a_q^* \exp -i\tilde{q} \cdot \tilde{r}) \quad (IV.8)$$

Nous allons calculer la probabilité de transition de l'état initial  $|\Phi_i, +1/2\rangle$  où l'électron est sur le niveau  $E_i$ , avec un spin  $m_s = +1/2$  vers l'état final  $|\Phi_i, -1/2\rangle$  où l'électron est sur le niveau  $E_i$  avec un spin  $m_s = -1/2$  par l'intermédiaire des perturbations (IV.6) et (IV.8). Il s'agit d'un processus Raman à deux phonons d'énergies  $h\nu$  et  $h\nu'$ . L'énergie  $h\nu_e$  nécessaire au renversement d'un spin électronique est fournie par le réseau des phonons.

La probabilité de transition du spin électronique de l'état  $|+1/2\rangle$  vers l'état  $|-1/2\rangle$  s'écrit

$$W_{\rightarrow} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{V}{8\pi^3} \right)^2 \iint \left| \frac{\sum_{k,m} \langle \Phi_i - | h\mathcal{H} | k \rangle \langle k | h\mathcal{H} | m \rangle \langle m | h\mathcal{H} | \Phi_i + \rangle}{(E_i - E_m)(E_i - E_k)} \right|^2 \delta(h\nu' - h\nu + h\nu_e) dq^3 dq'^3 \quad (IV.9)$$

$E_k$  et  $E_m$  sont les énergies des états intermédiaires  $|k\rangle$  et  $|m\rangle$  du système total. Chaque terme de la somme  $\sum_{k,m}$  est le produit d'une permutation des trois hamiltoniens  $\mathcal{H}_{ep}$ ,  $\mathcal{H}_{ep}^*$  et  $\mathcal{H}_{hyp}$ . Certaines permutations donnent des contributions négligeables à l'intégrale (IV.9) par rapport aux termes (I) ou (II) écrits ci-dessous :

$$\frac{\langle \Phi_i - | h\mathcal{H}_{ep}^* | k \rangle \langle k | h\mathcal{H}_{hyp} | m \rangle \langle m | h\mathcal{H}_{ep} | \Phi_i + \rangle}{(\Delta - h\nu)(\Delta + h\nu_e - h\nu)}$$

(I) et un autre terme semblable

(IV.10)

$$\frac{\langle \Phi_i - | h\mathcal{H}_{ep}^* | k \rangle \langle k | h\mathcal{H}_{hyp} | m \rangle \langle m | h\mathcal{H}_{ep} | \Phi_i + \rangle}{(\Delta - h\nu)(\Delta + h\nu - h\nu_e)}$$

L'opérateur interaction hyperfine agit lorsque l'électron se trouve dans l'état excité. Les termes (I) contribuent à la relaxation de  $\tilde{s}$  ou du spin  $\tilde{I}_j$ .

$$\frac{\langle \Phi_i - | h\mathcal{H}_{hyp} | k \rangle \langle k | h\mathcal{H}_{ep}^* | m \rangle \langle m | h\mathcal{H}_{ep} | \Phi_i + \rangle}{(\Delta - h\nu)h\nu_e}$$

(II)

(IV.11)

$$\frac{\langle \Phi_i - | h\mathcal{H}_{ep}^* | k \rangle \langle k | h\mathcal{H}_{ep} | m \rangle \langle m | h\mathcal{H}_{hyp} | \Phi_i + \rangle}{h\nu_e(\Delta - h\nu)}$$

Les termes (II) contribuent à la relaxation de  $\tilde{s}$  ou du spin  $\tilde{I}_i$ .

Pour évaluer l'intégrale (IV. 9) avec IV. 10 et IV. 11 nous utilisons la méthode employée par Heitler [49] pour la théorie quantique de la fluorescence résonnante. Les niveaux d'énergie de l'état excité sont élargis par l'émission spontanée d'un phonon dont la fréquence correspond à la transition de l'électron du niveau excité vers le niveau fondamental. Nous appellerons  $\Gamma$  la largeur du niveau excité. Des facteurs autres que l'émission spontanée peuvent contribuer à cette largeur, notamment d'éventuels effets de contraintes internes. Nous supposons ces effets négligeables pour les faibles concentrations en impuretés de phosphore. On tient compte de la largeur  $\Gamma$  du niveau excité due à l'émission spontanée en ajoutant le terme  $i\Gamma/2$  dans les dénominateurs d'énergie des formules de perturbation IV. 10 et IV. 11 qui déterminent les amplitudes de probabilité de l'état excité du système. Une justification rigoureuse de ce procédé a été donnée par Heitler.

Compte tenu de cette remarque, la contribution des termes (I) présentant des pôles pour deux valeurs de l'énergie  $h\nu$  devient :

$$W_{-+} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{V}{8\pi^3}\right)^2 \frac{A^2}{4} \iint \frac{|\langle \Phi_i n_{q'} + 1, n_q - 1 | h \mathcal{H}_{ep}^* | k, n_{q'}, n_q - 1 \rangle \langle k n_{q'}, n_q - 1 | h \mathcal{H}_{ep} | \Phi_i n_{q'}, n_q \rangle|^2}{\left[ (\Delta - h\nu)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right] \left[ (\Delta + h\nu_e - h\nu)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right]} \delta(h\nu - h\nu' - h\nu_e) d^3q d^3q' \quad (\text{IV. 12})$$

De la même manière, la contribution des termes II s'écrit :

$$W_{-+} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{V}{8\pi^3}\right)^2 \frac{A^2}{4} \iint \frac{|\langle \Phi_i n_{q'} + 1, n_q - 1 | h \mathcal{H}_{ep} | k, n_{q'}, n_q - 1 \rangle \langle k n_{q'}, n_q - 1 | h \mathcal{H}_{ep} | \Phi_i n_{q'}, n_q \rangle|^2}{\left[ (\Delta - h\nu)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 \right] \left[ (h\nu_e)^2 + \left(\frac{\Gamma'}{2}\right)^2 \right]} \delta(h\nu - h\nu' - h\nu) d^3q d^3q' \quad (\text{IV. 13})$$

$\Gamma'$  est la largeur naturelle du niveau fondamental reliée à  $\Gamma$  par la formule

$$\Gamma = \Gamma' e^{\Delta/kT}$$

Le nombre d'occupation  $n_q$  est évalué pour l'énergie  $h\nu$ , alors que  $n_{q'}$  est évalué pour l'énergie  $h\nu' = h\nu - h\nu_e$ .

A partir de la définition (IV. 8) de l'hamiltonien  $\mathcal{H}_{ep}$  et de la représentation (IV. 7) choisie, les éléments de matrice de (IV. 12) et (IV. 13) sont évalués de la manière suivante

$$|\langle k n_{q'}, n_q - 1 | h \mathcal{H}_{ep} | \Phi_i n_{q'}, n_q \rangle|^2 = \frac{\hbar E_1^2}{2\rho V s} \left(\frac{W}{\Delta}\right)^2 q n_q \quad (\text{IV. 14})$$

Puisque l'élargissement d'un niveau excité par émission spontanée correspond au saut d'un électron du site  $\tilde{R}_j$  vers le site  $\tilde{R}_i$

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_{ji}} = \frac{\hbar E_1^2 W^2}{\pi \rho s^5 \hbar^4} \Delta \frac{e^{\Delta/kT}}{e^{\Delta/kT} - 1} \quad (\text{IV. 15})$$

d'après les résultats des formules (III. 6) et (III. 7).

La fonction sous le signe d'intégration dans les formules IV. 12 ou (IV. 13) ne prend de valeurs importantes que pour  $h\nu \sim \Delta$ . Le numérateur est une fonction lentement variable avec l'énergie lorsque  $h\nu \sim \Delta$ . On peut le séparer de la fonction à intégrer et lui attribuer sa valeur pour  $h\nu = \Delta$ . La condition  $\Gamma \ll \Delta$  étant satisfaite, les bornes d'intégration sont étendues de  $-\infty$  à  $+\infty$ (\*).

La contribution des termes (I) à la relaxation du spin  $\tilde{s}$  ou du spin  $\tilde{I}_j$  est alors calculée suivant la méthode d'Orbach ou de Castner avec la condition  $\Gamma \ll h\nu_e$  vérifiée. On obtient finalement pour la vitesse de relaxation  $1/T_{S_j}$

$$\frac{1}{T_{S_j}} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma e^{-\Delta/kT} A^2}{\hbar v_e^2} \quad (\text{IV. 16})$$

(\*) L'estimation (III. 9) prouve que la relation  $1/\tau_{ij} \ll A$  est satisfaite pour la concentration  $6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>. D'après la définition (IV. 15)  $\Gamma e^{-\Delta/kT}/\hbar \ll A$ . Si l'on admet que l'énergie d'excitation d'une paire est de l'ordre de  $kT$ , les inégalités  $\Gamma \ll hA \ll h\nu_e \ll \Delta$  sont vérifiées.



De la même façon

$$\frac{1}{T_{s_i}} = \frac{\Gamma e^{-\Delta/kT} A^2}{\hbar v_e^2} \quad (\text{IV. 17})$$

Le temps de relaxation  $\tau_s$  de l'électron de la paire ionisée est défini par la relation (IV. 16). Il peut se mettre sous la forme suivante avec l'aide des formules (III. 7) et (IV. 15).

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{2} \frac{1}{\tau_{ij}} \left( \frac{A}{v_e} \right)^2 \quad (\text{IV. 18})$$

Avec les conditions,  $N = 6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>,  $v_e = 9200$  Mc/s,  $T = 1,25^\circ\text{K}$ ,  $A = 117,53$  Mc/s et la formule (III. 6).

$$\frac{1}{T_{s_i}} = 5 \times 10^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{T_{s_j}} = 2,5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$$

D'après (IV. 18) la vitesse de relaxation de l'électron de la paire ionisée vaut :

$$\frac{1}{\tau_s} = 2,5 \times 10^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV. 19})$$

Le temps de relaxation  $\tau_s$  dépend de la concentration en donneurs par l'intermédiaire de  $\tau_{ij}$  et sa variation est quadratique avec le champ magnétique (formule IV. 18).

Nous notons que les vitesses de relaxation des paires ionisées sont beaucoup plus importantes que les valeurs expérimentales présentées sur la figure IV.2.

### 3d) Discussion et relaxation de l'aimantation électronique

Le mécanisme de relaxation présenté et calculé dans le précédent paragraphe peut être étendu à un amas de deux donneurs neutres voisins d'un donneur ionisé. Les résultats expérimentaux du paragraphe 2b,  $\beta$  ne pouvaient s'expliquer que par l'existence d'un processus de relaxation efficace pour le renversement simultané d'un spin électronique et d'un spin de phosphore ionisé. Le modèle de relaxation  $T_{s_j}$  peut confirmer d'une manière cohérente les résultats expérimentaux de 2b $\beta$ .

Pour comparer les calculs de la relaxation des paires ionisées aux résultats expérimentaux il est nécessaire d'invoquer un mécanisme de diffusion.

Sugihara a avancé la possibilité d'une diffusion du donneur ionisé lui-même à travers tout le cristal par le mécanisme de "hopping". Dans le domaine des très faibles concentrations en accepteurs on peut se demander si ce genre de diffusion peut atteindre tous les donneurs isolés. Par contre, cela pourrait être un mécanisme important dans la relaxation des échantillons compensés.

Anderson(\*) a jeté les bases d'un mécanisme de diffusion de spin entre donneurs voisins par l'intermédiaire de couplage d'échange  $J \tilde{s}_1 \cdot \tilde{s}_2$ . L'élargissement des raies de résonance des donneurs, par l'interaction hyperfine avec les spins  $^{29}\text{Si}$  voisins, complique énormément le problème de la diffusion. Qualitativement, Anderson prouve qu'il ne peut y avoir de diffusion lorsque l'interaction d'échange est inférieure en moyenne à l'élargissement  $\Delta\nu$  par la structure hyperfine. On peut imaginer que la diffusion de spin se propage au moyen de circuits d'impuretés pour lesquelles la condition  $J \gg \Delta\nu$  entre premiers voisins est satisfaite.

Les donneurs qui contribuent à la large raie de fond (voir chapitre II) pourraient jouer un rôle important dans ce mécanisme puisque leur couplage avec les sites voisins est  $J \sim A$  et que l'élargissement des raies par la structure hyperfine est  $\Delta\nu \sim A/10$ .

Un argument en faveur de ce mécanisme de diffusion de spin est l'observation expérimentale d'une relaxation croisée entre des donneurs dont les fréquences de Larmor sont différentes. La saturation par un fort champ hyperfréquence d'une des transitions électroniques hyperfines d'un donneur isolé ou d'une quelconque transition de la raie de fond produit, en un temps qui est de l'ordre de  $T_s$ , une saturation de la deuxième transition hyperfine.

-----  
 (\*) Communication particulière de P.W. Anderson, par l'intermédiaire de A. Abragam.

### 3e) Comparaison de la théorie avec les résultats expérimentaux

Si on admet que la diffusion de spin ne représente pas un goulot d'étranglement dans la relaxation de l'aimantation électronique, la vitesse de relaxation  $1/T_s$  est la valeur moyenne de la vitesse de relaxation d'une paire ionisée pondérée par le rapport  $N_A/N_D$  du nombre de centre relaxants au nombre de donneurs isolés.

$$\frac{1}{T_s} \propto \frac{N_A}{N_D} \left\langle \frac{1}{\tau_s} \right\rangle \quad (\text{IV. 20})$$

Suivant la méthode du chapitre III nous évaluons séparément les moyennes de  $1/\tau_s$  sur R à l'aide de la fonction de distribution P(R) et sur  $\Delta$  à l'aide de la fonction G( $\Delta$ ).

Pour une concentration  $N = 6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>, à la température de 1,25°K et dans un champ de 3300 gauss, les formules (IV. 18) et (IV. 20) conduisent au résultat numérique suivant :

$$\frac{1}{T_s} \propto \frac{N_A}{N_D} 20 \text{ s}^{-1}$$

En admettant une compensation résiduelle  $K \sim 0,01$  on trouve la valeur théorique  $1/T_s \propto 2 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  alors que la valeur expérimentale est  $1/(T_s)_{\text{exp}} = 8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Le désaccord des vitesses de relaxation précédentes peut être dû à la faiblesse du mécanisme de diffusion de spin.

Quelques résultats préliminaires ont montré que dans les échantillons de silicium dopé au phosphore le temps de relaxation  $T_x$  demeure très long même pour des concentrations en donneurs de l'ordre de  $10^{17}$  P/cm<sup>3</sup>.

A 3300 gauss et 1,25°K

$$\begin{aligned} N = 6 \times 10^{16} \text{ P/cm}^3 & \quad \frac{1}{T_x} = 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \\ N = 10^{17} \text{ P/cm}^3 & \quad \frac{1}{T_x} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{IV. 21})$$

Une transition de relaxation  $T_x$  (voir figure IV. 1) correspond à une transition électronique interdite par le facteur  $(A/v_e)^2$ . Ce coefficient d'interdiction qui vaut  $\sim 10^{-4}$  dans un champ de 3300 gauss pour des impuretés de phosphore pourrait expliquer le blocage de la diffusion de spin pour le mécanisme  $T_x$  et rendre compte de la grande longueur des résultats (IV. 21).

En conclusion, deux mécanismes de relaxation ont été proposés pour les paires ionisées, le premier par Sugihara et Honig : modulation par le hopping de l'interaction spin-orbite ; le second dans ce travail : modulation par le hopping de l'interaction hyperfine avec le donneur. L'observation dans le spectre d'un amas de deux impuretés d'une raie ENDOR étroite à la fréquence  $|v_1|$  ne peut s'expliquer que par l'existence sur une paire ionisée du mécanisme de relaxation que nous proposons. La variation quadratique de  $T_s$  avec le champ magnétique qui est prédite par une théorie de la relaxation basée sur les centres relaxants précédents et l'hypothèse d'une diffusion de spin est en relativement bon accord avec les résultats expérimentaux pour la concentration  $6 \times 10^{16}$  P/cm<sup>3</sup>. Le mécanisme de Sugihara serait à considérer dans la relaxation électronique des échantillons compensés pour lesquels une indépendance du temps de relaxation avec le champ magnétique est constatée. A l'heure actuelle le problème de la relaxation électronique dépendant de la concentration n'apparaît pas encore clairement résolu. L'étude expérimentale va se poursuivre avec le mécanisme  $T_x$  dans Si-P et Si-As. Un pas en avant pourrait être fait si on arrivait à débrouiller la question fort complexe de la diffusion de spin dans une raie de résonance élargie par des interactions hyperfines.



## CHAPITRE V

# RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE ET NUCLÉAIRE DANS LE DOMAINE MÉTALLIQUE

### I - INTRODUCTION -

Les semi-conducteurs extrinsèques à basse température peuvent se prêter à l'étude de la transition de l'état isolant vers l'état métallique [18-21]. Sous sa forme la plus simplifiée, le problème consiste à rapprocher les uns des autres un grand nombre d'atomes disposés sur un réseau ordonné et possédant un nombre impair d'électrons par cellule unité.

Les fonctions d'onde individuelles de chaque site se recouvrent, des bandes d'énergie se forment et assurent au cristal une conductivité métallique, c'est-à-dire peu dépendante de la température. Il semblerait que la conduction métallique puisse exister quelles que soient les distances interatomiques. Mott a prouvé qu'il n'en était rien et a avancé des arguments pour expliquer le paradoxe. La transition de l'état isolant vers l'état métallique se produit dans un intervalle de concentration très étroit.

Une valeur approchée de la concentration critique  $N_c$  peut être obtenue par un argument simple [50]. Supposons disposés aux noeuds d'un réseau des ions qui retiennent chacun un électron dans un état lié. Des électrons libres dans le cristal exercent un effet d'écran sur le potentiel coulombien de l'ion qui devient :

$$-\frac{e^2}{r} \exp - \lambda r \quad (V.1)$$

On peut montrer que, pour un potentiel coulombien écranté de la forme (V.1), même l'état d'énergie la plus basse n'est plus un état lié lorsque le rayon d'écran  $1/\lambda$  est inférieur au rayon de Bohr [51]. Il s'agit d'un phénomène coopératif puisque les électrons qui sont ainsi libérés contribuent à augmenter l'écrantage, donc à libérer les électrons encore liés. Dans le silicium, le rayon de Bohr et le rayon d'écran sont définis à partir de la masse effective compte tenu de la constante diélectrique statique

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{\hbar^2}{4K_0^2 m^* e^2 N^{1/3}} \quad \text{et} \quad b^* = \frac{\hbar^2}{K_0 m^* e^2}$$

$N_c$  est déterminée par l'égalité  $b^* = \frac{1}{\lambda}$ .

soit

$$\frac{1}{N_c^{1/3} b^*} = 4 \quad (V.2)$$

Si  $b^* = 16,3 \text{ \AA}$ , on calcule  $N_c = 3,6 \times 10^{18} \text{ P/cm}^3$ .

La diminution de la distance interatomique est obtenue très facilement dans les semi-conducteurs extrinsèques. Il suffit d'augmenter la concentration en impuretés pour augmenter le recouvrement des fonctions d'onde individuelles. Effectivement, la résistivité électrique à basse température diminue très rapidement lorsque la concentration des impuretés atteint et dépasse une valeur critique  $N_c$ .

Expérimentalement le rayon de Bohr est relié à la concentration critique par la formule empirique suivante, légèrement différente de la détermination théorique (V.2) [31] :

$$\frac{0,62}{N_c^{1/3} b^*} = 3 \quad (V.2)$$

D'après la formule (V.2'),  $N_c = 2 \times 10^{18}$  pour des impuretés de phosphore.

Dans le domaine métallique on constate alors :

- que la conductivité à basse température devient peu dépendante de la température et notamment tend vers une valeur finie à température nulle.
- que la constante de Hall devient indépendante de la température, ce qui indique que le nombre de porteurs libres est égal au nombre de centres d'impuretés.
- que la susceptibilité magnétique est celle qui correspond à un gaz d'électrons dégénérés [52].

C'est à partir de la concentration critique  $N_c$  que le concept de bande devient valable. Des calculs ont été faits pour obtenir la structure de la bande pour des impuretés supposées situées aux noeuds d'un réseau périodique [53]. Cependant, dans le cas d'une distribution des impuretés au hasard, on peut montrer que la bande tend à s'affiner vers son centre et à se prolonger par des queues vers les hautes et les basses énergies [54-56]. Des modèles exacts à une dimension vérifient cet argument.

Le spectre de résonance électronique pour  $10^{17} < N < 2 \times 10^{18}$  est significatif. L'intensité des raies hyperfines décroît au profit d'une raie centrale d'abord large, mais qui s'affine jusqu'à la concentration  $3 \times 10^{18}$  (figure V.1). L'interaction hyperfine est moyennée par le mouvement des électrons. Pour les concentrations  $\ll N_c$  il est raisonnable de penser que le mouvement des électrons relève d'un mécanisme de "hopping" qui rend un trou capable de se propager dans le cristal avec une fréquence de saut  $1/\tau$  entre deux sites  $\hat{R}_i$  et  $\hat{R}_j$  donnée par la formule (III.6). D'après la théorie d'Anderson et Weiss [33-57], dans la limite où  $1/\tau \gg 2\pi A$ . La forme de la courbe de résonance centrale est proportionnelle à l'expression

$$\frac{\frac{\pi A^2 \tau}{2}}{(\nu - \nu_e)^2 + \left(\frac{\pi A^2 \tau}{4}\right)^2}$$

C'est une courbe de Lorentz dont la largeur est  $\frac{\pi A^2 \tau}{4}$  en unités de fréquence.

Il s'agit cependant d'une vue qualitative qui n'est plus valable pour des concentrations proches de la concentration critique puisque dans le domaine métallique le recouvrement important des fonctions d'onde et non le "hopping" assure la délocalisation des électrons. Il y a là un très délicat problème et nous ne l'aborderons pas.

Pour le phosphore, le spectre de résonance électronique  $N = 2,5 \times 10^{18}$  se réduit à une raie homogène et étroite (pic à pic de la dérivée d'absorption 0,650 gauss à 1,3°K), son facteur  $g = 1,99875$  a été déterminé par Feher [6]. Le temps de relaxation spin-réseau est de l'ordre de  $10^{-6}$  s à la température de l'hélium liquide. Elle a toutes les apparences d'une raie de résonance d'électrons de conduction d'un métal (figure V.2).

Pour l'arsenic, les phénomènes sont qualitativement identiques à ceux du phosphore. Mais pour  $N = 2 \times 10^{18}$  la raie est large (pic à pic de la dérivée d'absorption 9,8 gauss) et son facteur  $g$  plus élevé que celui du phosphore  $g = 1,99988$ . Il est possible que la raie continue à s'affiner pour des concentrations supérieures à  $2 \times 10^{18}$  As/cm<sup>3</sup>.

Les interactions entre les spins nucléaires <sup>29</sup>Si et les spins électroniques peuvent être de deux natures différentes, d'une part, le couplage dipole-dipole et d'autre part, le couplage hyperfin scalaire.

Pour les concentrations du domaine non métallique, l'interaction dipolaire dont la décroissance avec la distance à l'impureté est lente prédomine sur l'interaction hyperfine qui décroît quasi exponentiellement avec la distance.

Dans le domaine métallique nous allons montrer que la concentration élevée en électrons a une conséquence importante. Le couplage électrons-noyaux est dû à l'interaction hyperfine scalaire, d'une manière assez semblable au couplage électrons-noyaux dans les métaux [33].

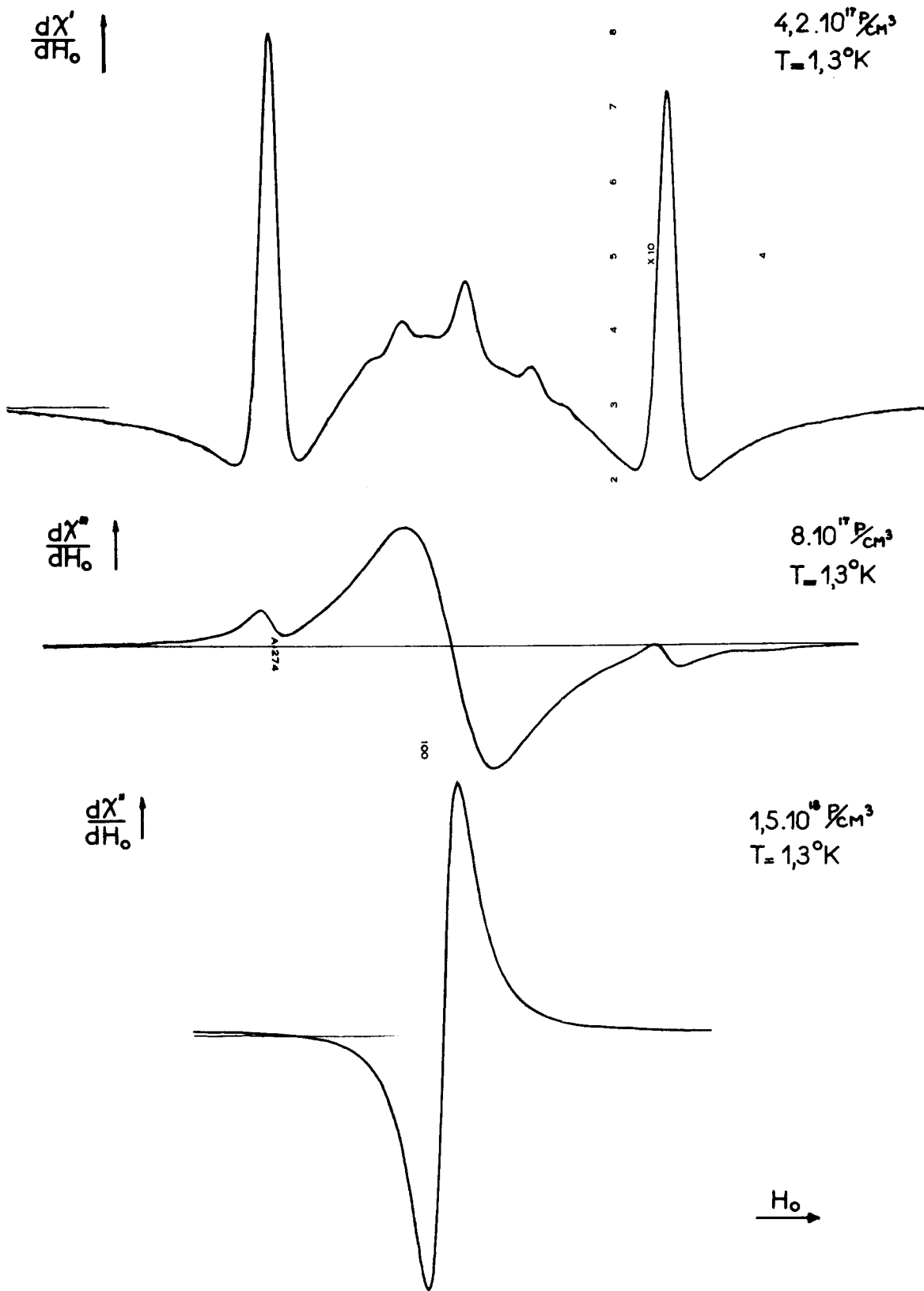


Figure V.1 - Evolution du spectre de résonance électronique en fonction de la concentration en donneurs.

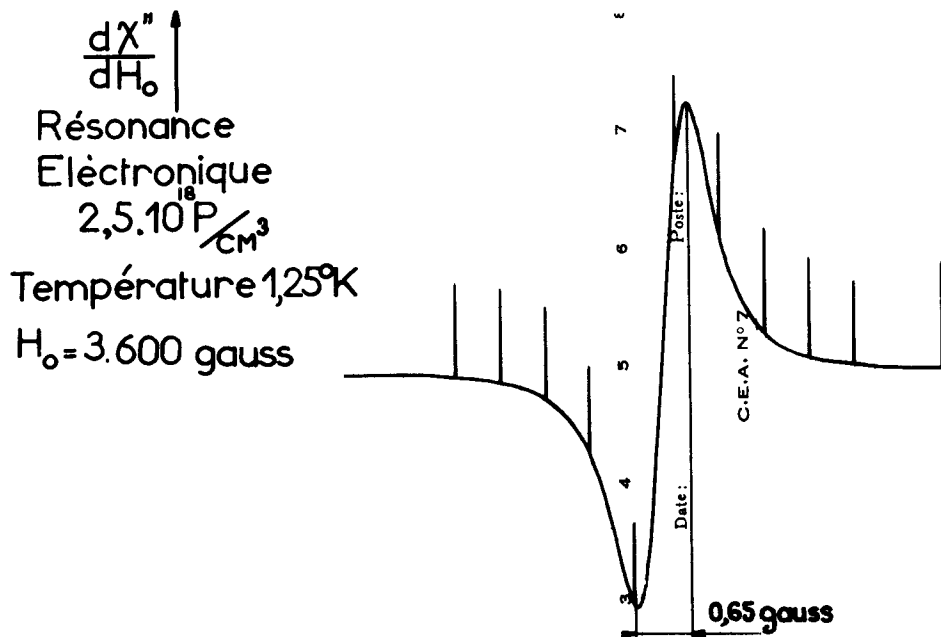


Figure V.2 - Forme de la dérivée de la raie d'absorption électronique pour la concentration  $2,5 \times 10^{18} \text{ P/cm}^3$  à la température de  $1,3^\circ\text{K}$ ,  $\nu_e \sim 9200 \text{ Mc/s}$ .

Nous allons prouver que les fonctions d'onde du domaine métallique des semi-conducteurs extrinsèques présentent des maximums très importants dans le volume d'une sphère entourant chaque impureté dont le rayon est égal au rayon de Bohr, et au contraire une intensité faible mais non nulle dans les régions intermédiaires entre les impuretés. Les noyaux  $^{29}\text{Si}$  peuvent alors être rangés en deux groupes aux propriétés très différentes :

- Les noyaux proches d'un atome de phosphore, individuellement couplés aux électrons, qui sont soumis à des interactions hyperfines très différentes les unes des autres, et ne peuvent pas se mettre en équilibre thermique entre eux.

- Les noyaux éloignés d'un atome de phosphore pour lesquels le concept de température de spin s'applique ; les échanges d'énergie avec le réseau s'effectuant alors par diffusion de spin. Il existe une barrière de diffusion produite par le voisinage d'un atome de phosphore.

## II - LE COUPLAGE ELECTRONS-NOYAUX DANS LE DOMAINE METALLIQUE -

L'étude de la polarisation dynamique de  $^{29}\text{Si}$  est un moyen approprié pour déterminer le couplage électrons-noyaux responsable de la relaxation nucléaire [58]. Nous avons décrit dans le chapitre II.4 l'appareillage nécessaire pour saturer la résonance électronique et observer simultanément la résonance nucléaire de  $^{29}\text{Si}$ . A  $1,25^\circ\text{K}$  les temps de relaxation sont particulièrement longs et la détection de l'aimantation ne peut être faite qu'en passage rapide.

En effet, pour ne pas saturer le signal d'absorption, on est forcé d'utiliser des champs de radio-fréquence tellement faibles que le signal est inobservable pour des polarisations nucléaires correspondant à l'équilibre thermique. Un avantage du passage adiabatique est de donner directement un signal proportionnel en grandeur et en signe à l'aimantation nucléaire, toutefois un très fort champ de radio-fréquence est nécessaire.

Un gros inconvénient de cette méthode est de fournir un signal dont la largeur est liée à l'intensité du champ de radio-fréquence et ne permet pas d'observer la largeur de la raie des spins nucléaires. Nous précisons, dans le chapitre VI, un moyen d'observer cette largeur.

Avec le montage, il est apparu que le champ de radiofréquence n'était pas d'intensité suffisante pour satisfaire les critères du passage adiabatique. L'aimantation nucléaire est détruite après

le passage sur la raie de résonance. Toutefois le signal obtenu avec le premier passage demeure bien proportionnel en grandeur et en signe à l'aimantation nucléaire (figure V. 3a et V. 3b).

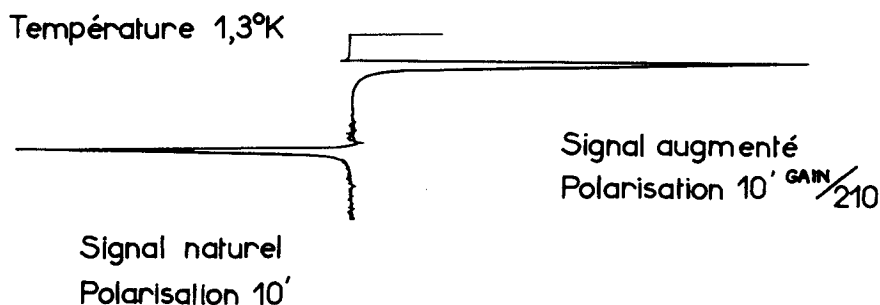


Figure V. 3 - a) Signal de passage rapide pour  $^{29}\text{Si}$  avec la polarisation naturelle.  
b) Signal de passage rapide pour  $^{29}\text{Si}$  avec la polarisation augmentée par effet Overhauser.

## 2a) Expériences de polarisation dynamique

La raie de résonance électronique est saturée par une puissance connue. Le signal de résonance nucléaire en présence de la saturation électronique est comparé en grandeur et en signe au signal d'équilibre thermique dans le champ de 3400 gauss. L'augmentation extrême  $A_{\text{max}}$  de l'aimantation nucléaire que produit l'effet Overhauser avec saturation totale de la raie de résonance électronique est donnée par  $-\gamma_e/\gamma_n$  pour un couplage scalaire, et  $+(1/2)\gamma_e/\gamma_n$  pour un couplage dipolaire entre le noyau considéré et un centre paramagnétique. On a pour une interaction scalaire

$$A = \frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = -s \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \quad (\text{V. 3})$$

où  $s$  est le facteur de saturation de la raie électronique

$$s = \frac{S_0 - \langle S_z \rangle}{S_0} = \frac{\gamma_e^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2}{1 + \gamma_e^2 H_1^2 \tau_1 \tau_2} \quad (\text{V. 4})$$

si l'on suppose que l'aimantation électronique satisfait aux équations de Bloch avec des temps de relaxation  $\tau_1$  et  $\tau_2$ .

Il semble raisonnable dans notre cas de prendre  $\tau_1 = \tau_2 = \frac{1}{\gamma_e \Delta H} = 10^{-6}$  s, où  $\Delta H$  est la largeur de la raie d'absorption, comme on le fait habituellement pour la raie des électrons de conduction dans un métal.

En extrapolant vers les puissances infinies, les augmentations  $A$  mesurées aux puissances  $P$  usuelles, on obtient l'augmentation extrême  $A_{\text{max}}$ , en grandeur et en signe. De (V. 3) et (V. 4) on obtient :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\text{max}}} \left( 1 + \frac{1}{\alpha P} \right) \quad (\text{V. 5})$$

où  $\alpha$  est une constante dépendant des conditions de l'expérience.

## 2b) Résultats

La figure V. 4 présente les résultats des mesures de l'augmentation par effet Overhauser effectuées dans un champ de 3400 gauss. On voit que les valeurs de  $1/A$  s'alignent correctement sur une droite passant par  $\frac{1}{A_{\text{max}}} = \frac{+1}{3300}$ .

On a, pour  $\text{Si} : \gamma_e/\gamma_n = -3310$  et l'on peut conclure que l'interaction est essentiellement scalaire. On conçoit bien que l'interaction de contact soit dominante pour les noyaux proches de l'impureté et que ceux-ci soient polarisés les premiers. Ensuite, l'aimantation nucléaire est transportée à tous les noyaux par diffusion de spin. Ce processus l'emporte sur le couplage dipolaire direct entre les noyaux éloignés et l'atome de phosphore. Ce point de vue sera repris et justifié au chapitre V. 4.



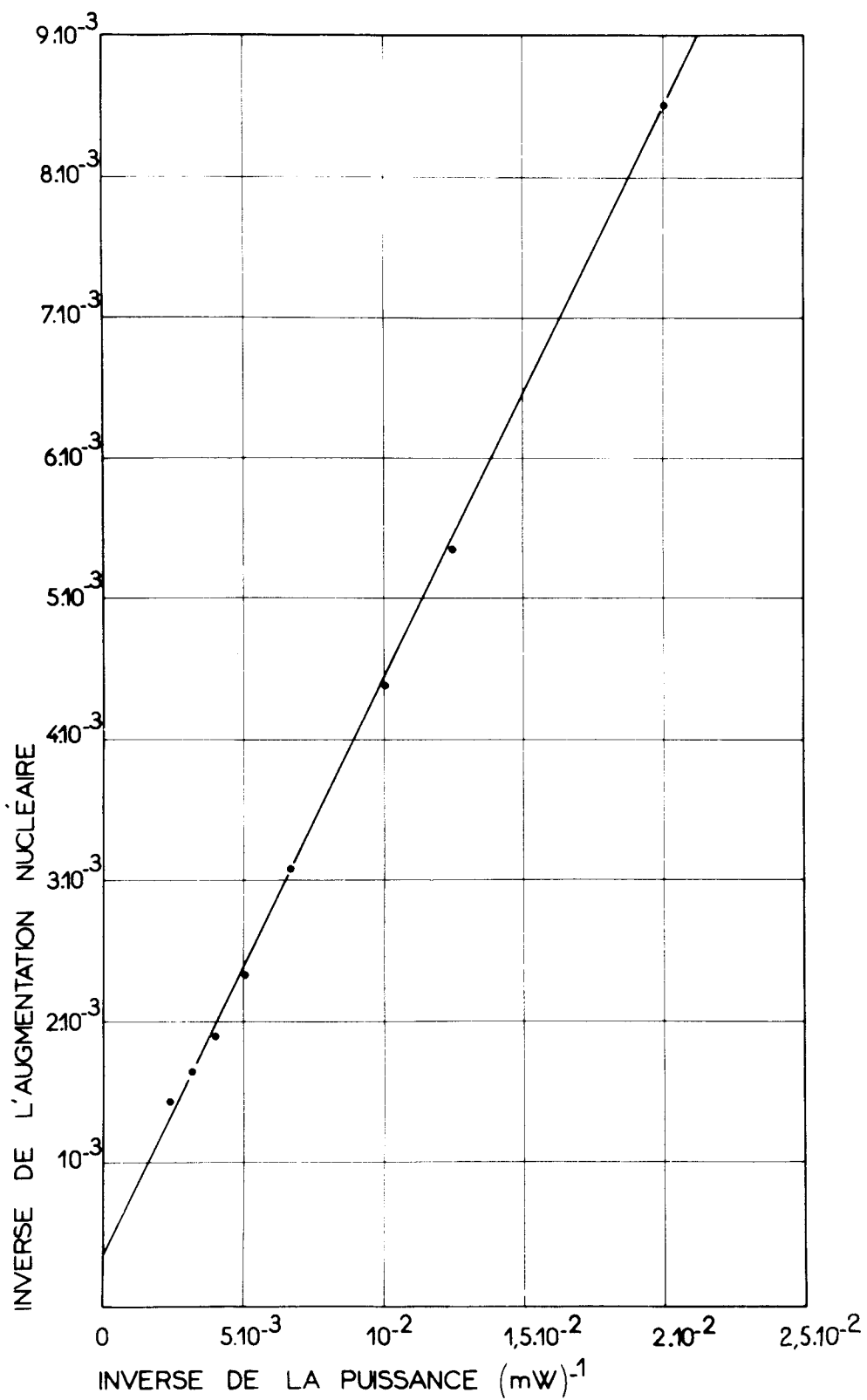


Figure V.4 - Variation de l'inverse de l'augmentation du signal de résonance nucléaire de <sup>29</sup>Si par polarisation dynamique à 1,3°K en fonction de la puissance hyperfréquence.

Une autre application de l'augmentation de la polarisation nucléaire par effet Overhauser est détaillée dans le prochain paragraphe.

### III - RELAXATION DES NOYAUX AU VOISINAGE D'UNE IMPURETE(\*)

Un centre de phosphore étant choisi comme origine des coordonnées, appelons  $\psi(r)$  une fonction d'onde à un électron supposée isotrope(\*\*) et dont l'énergie est voisine de l'énergie de Fermi dans la bande d'impuretés.  $\psi(r)$  est normalisée dans le volume  $V$  du cristal.

Nous poserons dans la suite  $V = 1$ .

Nous appelons  $\Gamma(r)$  le nombre de noyaux de  $^{29}\text{Si}$  placés dans des sites équivalents à la distance  $r$  de l'impureté. Ils forment une classe  $\{r\}$  et "voient" la même densité électronique  $|\psi(r)|^2$ .

L'interaction hyperfine de contact entre les spins des électrons et ceux des noyaux de la classe  $\{r\}$  s'écrit [33]

$$\hbar \mathcal{H} = -\frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar^2 \delta(r) \tilde{I} \cdot \tilde{S} \quad (\text{V. 6})$$

$\gamma_e$  et  $\gamma_n$  étant les rapports gyromagnétiques des électrons et des noyaux et  $\delta(r)$  une fonction de Dirac centrée sur un noyau de  $\{r\}$ .

Lorsque le système est placé dans un champ magnétique  $H$ , l'interaction  $\hbar \mathcal{H}$  perturbe les fréquences de Larmor des noyaux et des électrons ; cependant, seules les valeurs moyennes  $\langle I_z \rangle$  et  $\langle S_z \rangle$  interviennent dans le calcul des niveaux car, d'une part, la fonction d'onde de chaque électron s'étend sur un grand nombre de noyaux et, d'autre part, le spectre des fluctuations dues au mouvement des électrons s'étend à des énergies plus élevées que l'interaction elle-même ; ce dernier point est suffisamment bien établi par la disparition de la structure hyperfine du phosphore pour les concentrations élevées.

Il en résulte pour les noyaux de la classe  $\{r\}$  un déplacement de la fréquence de résonance exprimé par

$$\Delta \nu \Big|_{\{r\}} = \frac{4}{3} \gamma_e \gamma_n \hbar N |\psi(r)|^2 \langle S_z \rangle \quad (\text{V. 7})$$

et lorsque le système est à l'équilibre thermique

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} \Big|_{\{r\}} = \frac{8\pi}{3} |\psi(r)|^2 \chi_p \quad (\text{V. 8})$$

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} = \frac{8\pi}{3} \psi^2 \frac{\gamma_p}{N}$$

$\chi_p$  est la partie de la susceptibilité statique dépendant du spin par unité de volume et vaut :

$$\chi_p = N \frac{g\beta S_0}{H_0} \quad (\text{V. 9})$$

Cet effet correspond au déplacement de Knight dans les métaux. Les noyaux de la classe  $\{r\}$  peuvent être identifiés par leur déplacement de Knight au moyen des relations (V. 7) ou (V. 8) à condition de connaître  $\langle S_z \rangle$ , mais surtout par leur temps de relaxation  $T_1$ .

A basse température et pour une bande large par rapport à  $g\beta H_0$ , la cadence de relaxation caractéristique de la classe  $\{r\}$  est donnée par

$$\frac{1}{T_1} \Big|_{\{\Delta \nu\}} = \frac{64\pi^3}{9} \gamma_e^2 \gamma_n^2 \hbar^3 |\psi(r)|^4 \rho_p^2 kT \quad (\text{V. 10})$$

(\*) Les expériences utilisant la méthode du déplacement de la raie de résonance électronique pour la mesure des temps de relaxation nucléaire avaient été effectuées en 1961 par Ch. Ryter. Elles complètent les nouveaux résultats que nous avons obtenus avec ce travail et permettent d'expliquer de façon cohérente la relaxation nucléaire dans le domaine métallique.

(\*\*) En réalité,  $\psi(r)$  n'a aucune raison d'être isotrope. Cette hypothèse n'est pas restrictive mais simplifie la discussion, la généralisation à d'autres situations ne pose pas de problème difficile.

où  $\rho_p$  est la densité d'états au niveau de Fermi.

Le temps de relaxation et le déplacement de la fréquence des noyaux de la classe  $\{r\}$  peuvent être associés par la relation de Korringa

$$T_1 \left( \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right)^2 = \frac{1}{\pi kT} \left( \frac{N}{\rho_p} \right)^2 \frac{\langle S_z \rangle^2}{\gamma_n^2 \hbar H^2}. \quad (V. 11)$$

Par ailleurs, l'aimantation nucléaire  $\langle I_z \rangle$  produit un déplacement de la fréquence de Larmor des électrons que l'on peut attribuer à un champ magnétique  $H_n$  donné par

$$H_n \Big|_{\{r\}} = \frac{8\pi}{3} |\psi(r)|^2 \gamma_n \hbar \Gamma_{\{r\}} \langle I_z \rangle_{\{r\}} \quad (V. 12)$$

où l'indice  $\{r\}$  indique qu'il s'agit de la contribution des noyaux de la classe  $\{r\}$  au champ  $H_n$ .

Cette dernière propriété a été exploitée pour mettre en évidence la relation de Korringa (V. 11) avec la méthode suivante [59-60].

### 3a) Méthode expérimentale

Un spectromètre de résonance électronique fonctionnant vers 9400 Mc/s est réglé au centre de la raie de résonance du phosphore. Il mesure la dérivée de la courbe d'absorption avec un temps de réponse voisin de 0,1 milliseconde. La puissance est suffisante pour produire à 1,5°K une saturation de l'ordre de

$$s = \frac{S_0 - \langle S_z \rangle}{S_0} \sim 0,3$$

et la polarisation des noyaux de  $^{29}\text{Si}$  qui en résulte produit, par l'intermédiaire de la relation (V. 12) un déplacement de la résonance électronique de 0,5 gauss environ.

Si l'on applique aux noyaux de la classe  $\{r\}$  une impulsion de fréquence  $\nu_0 \left( 1 + \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right)$ , de durée  $\tau$  et d'intensité  $h_1$  telle que

$$\gamma_n h_1 \tau = \pi,$$

on renverse l'aimantation de ces noyaux et il en résulte un déplacement de la résonance électronique ; le système retourne ensuite à l'équilibre en un temps  $T_1\{r\}$  dû au temps de relaxation des noyaux suivant (V. 10).

La tension émanant du spectrographe, proportionnelle au déplacement de la fréquence de résonance lorsque celui-ci est petit par rapport à la largeur de raie, donne l'image exacte de l'évolution de  $\langle I_z \rangle$  pour la classe  $\{r\}$ . La figure V. 5 présente quelques exemples.

### 3b) Discussion des résultats

En déterminant ainsi les temps de relaxation associés à toutes les fréquences  $\nu_0 \left( 1 + \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right)$  pour lesquelles un signal est visible on peut, comme le montre la figure V. 6, prouver que la relation (V. 11) s'applique à toutes les classes  $\{r\}$ . Dans la figure V. 6 on a porté  $(1/T_1)^{1/2}$  en fonction de  $\nu$ . Les points s'alignent sur une droite.

En opérant à deux puissances différentes (une puissance arbitraire et la moitié de cette puissance), on peut encore déterminer la pente qu'auraient ces droites pour une puissance nulle, c'est-à-dire lorsque l'équilibre thermique est réalisé et que  $\langle S_z \rangle = S_0$  peut être connu. De ces dernières droites, on tire deux indications :

1/ les temps de relaxation les plus courts que l'on peut observer (et qui ne sont peut-être pas les plus courts qui existent et par conséquent ne correspondent pas nécessairement aux premiers voisins) peuvent être associés à un déplacement de Knight de 35 kc/s. Introduisant cette valeur conjointement à  $\langle S_z \rangle = 0,0085$  mesurée directement (voir paragraphe 5) dans la relation (V.7) on trouve pour la densité électronique au voisinage de l'atome de phosphore dans le silicium conducteur

$$\langle \psi(r) \rangle^2 = 0,32 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3} \quad (V. 13)$$

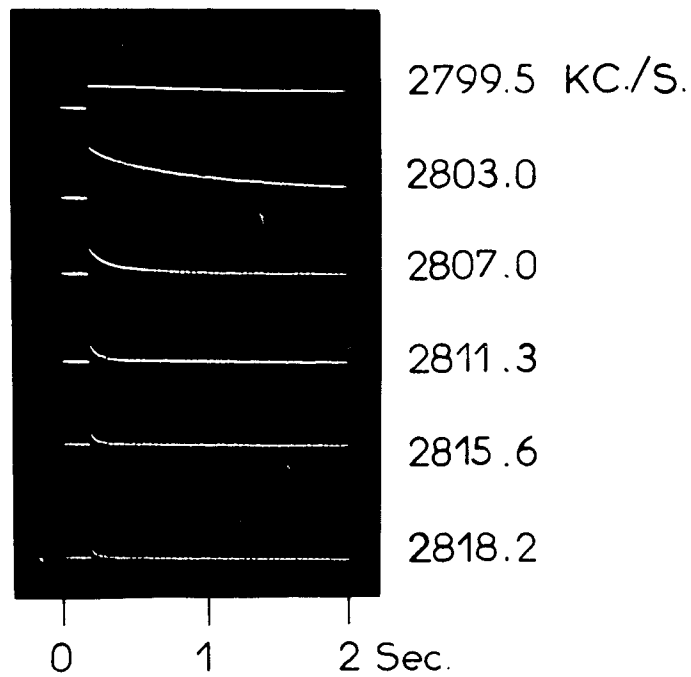


Figure V.5 - Relaxation des noyaux voisins des impuretés qui possèdent des déplacements de Knight différents.

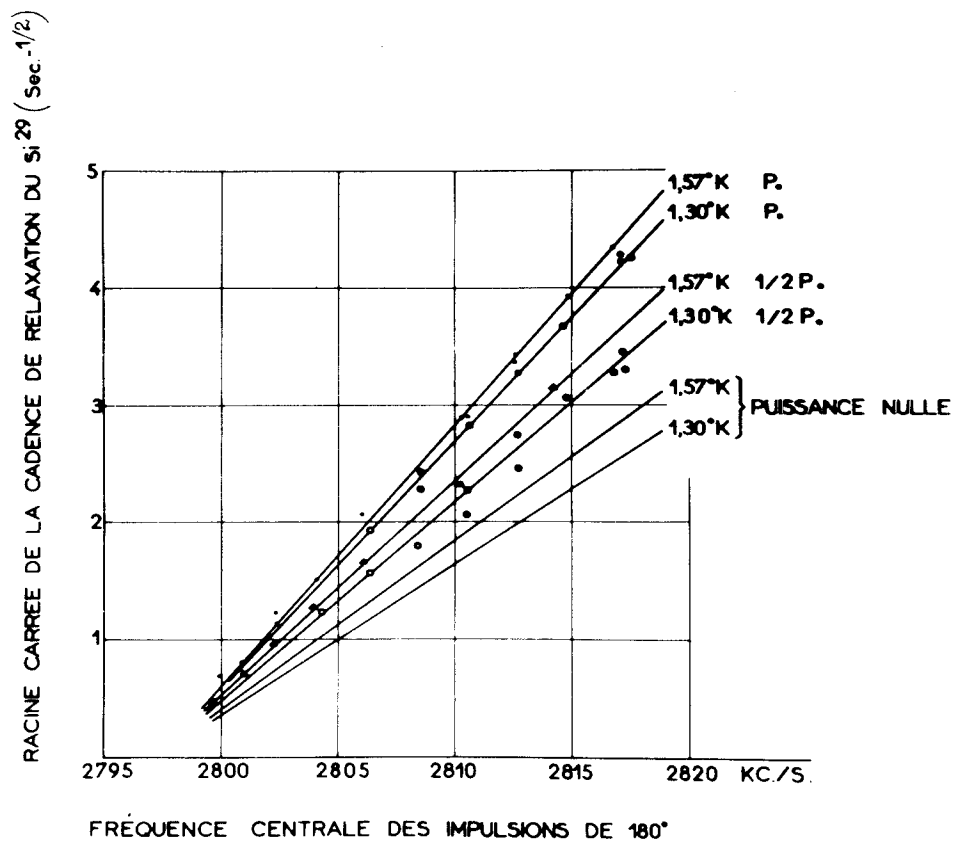


Figure V.6 - Mise en évidence de la relation  $T_1^{-1/2} \left( \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right) = C^{ste}$  qui est vérifiée pour les noyaux proches des impuretés. Les résultats sont extrapolés pour des polarisations électroniques à l'équilibre thermique à 1,3°K et 1,57°K.

La grandeur correspondante que l'on peut extraire des fréquences de transitions ENDOR  $\nu_1 = 2980$  kc/s du phosphore avec ses premiers voisins mesurée par Feher [6] dans le silicium non conducteur vaut

$$|\psi|^2 = 0,44 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}.$$

On voit donc que la densité électronique au voisinage du donneur ne varie pas beaucoup entre les concentrations de phosphore faibles, où le silicium est isolant, et les concentrations élevées, où il est conducteur et l'on a :

$$\langle \psi \rangle_{\text{conducteur}}^2 / |\psi|_{\text{isolant}}^2 \geq 0,72. \quad (\text{V. 14})$$

2/ au voisinage de  $1,5^\circ\text{K}$  le temps de relaxation des noyaux est proportionnel à l'inverse de la température, à la précision des mesures près :

$$\text{à } 1,3^\circ\text{K}, (T_1 T)^{1/2} \Delta\nu = 8,7$$

$$\text{à } 1,57^\circ\text{K}, (T_1 T)^{1/2} \Delta\nu = 8,6$$

en accord avec la relation (V. 11).

#### IV - RELAXATION DES NOYAUX ELOIGNES D'UNE IMPURETE -

Pour une concentration de  $2,5 \times 10^{18}$  P/cm<sup>3</sup> le rapport entre le nombre de noyaux extérieurs et intérieurs à une sphère de rayon égal au rayon de Bohr du donneur est sensiblement 45.

Ainsi pouvons-nous penser qu'un bon nombre de noyaux sont loin de toute impureté, dans une région où la probabilité de présence de l'électron demeure faible. Le signal de résonance s'observe aisément à basse température, mais, par suite des temps de relaxation extrêmement longs ( $10^2$  à  $10^4$  fois plus longs que dans la région proche de l'impureté), la détection de l'aimantation ne peut être faite qu'en passage rapide adiabatique.

La longueur des temps de relaxation est telle qu'elle rend possible l'étude de la relaxation dans tous les champs compris entre 0 et 10 kilogauss ; l'observation est toujours faite au même champ  $H_0$ .

Les expériences ont été réalisées soit avec le montage décrit dans le chapitre II, soit avec un montage de bobines croisées indépendantes du spectromètre hyperfréquence. Un champ de radiofréquence intense ( $\sim 4$  gauss pour la composante tournante) est obtenu avec ce dernier montage. Les conditions du passage adiabatique sont satisfaites (figure V. 7), ce qui permet de comparer entre elles les aimantations nucléaires d'équilibre thermique à  $1,25^\circ\text{K}$ ,  $77^\circ\text{K}$  et  $300^\circ\text{K}$  sans que l'intensité du signal soit influencée par les différences des temps de relaxation qui existent entre les diverses températures.

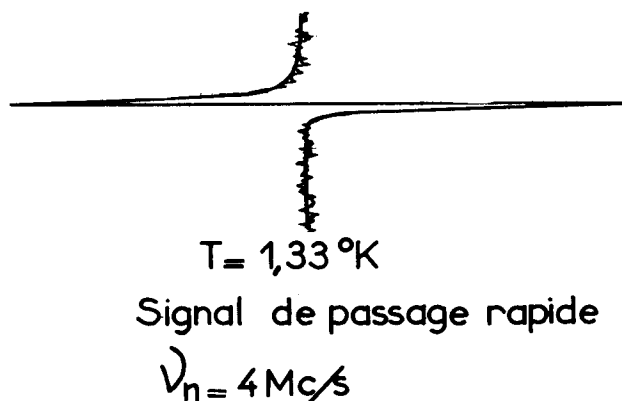


Figure V. 7 - Signal de passage rapide adiabatique pour <sup>29</sup>Si. Composante tournante du champ radiofréquence ( $\nu_n \sim 2,7$  Mc/s)  $\sim 4$  gauss. Modulation du champ magnétique appliqué à  $20$  c/s. Température de  $1,25^\circ\text{K}$ .

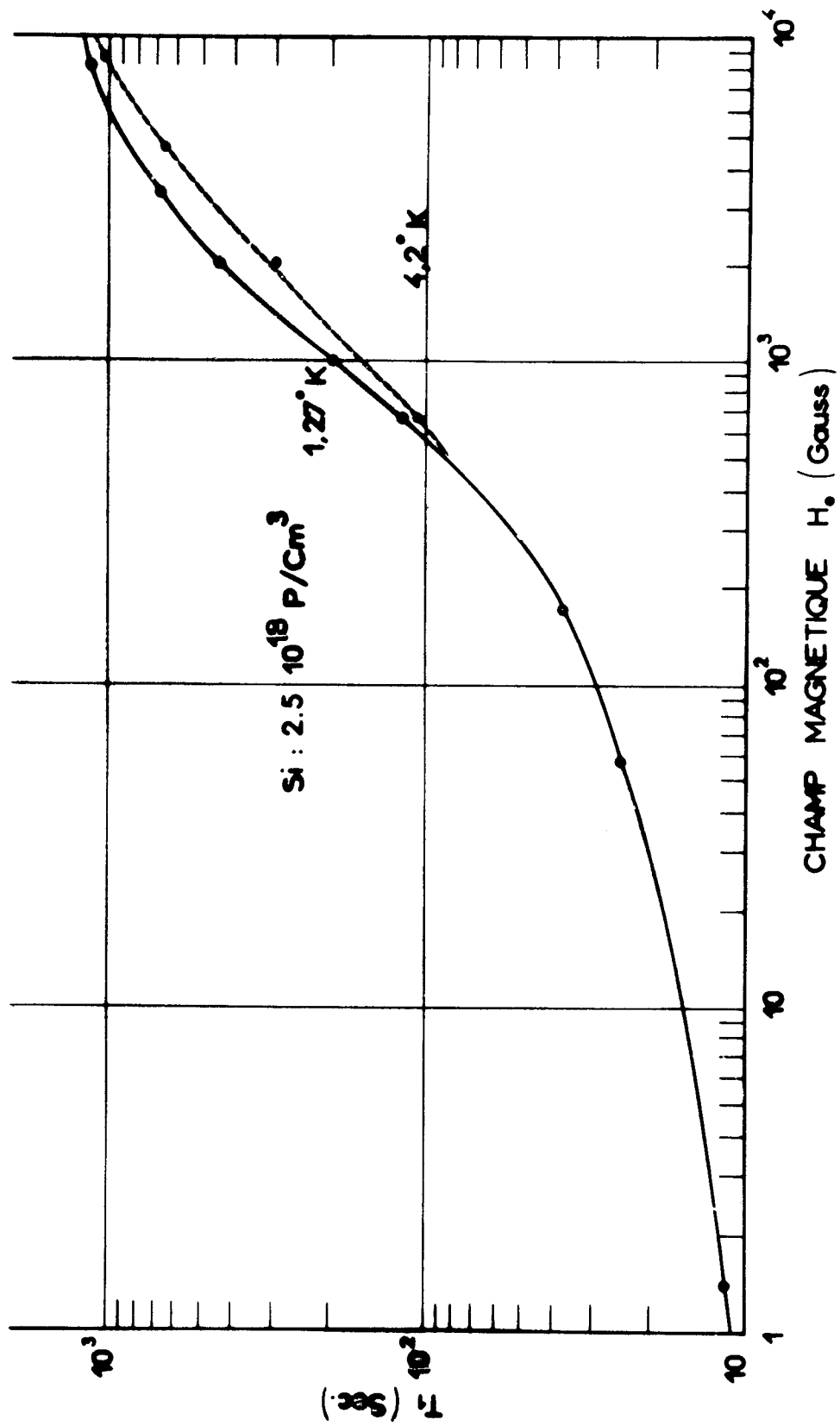


Figure V.8 - Variation du temps de relaxation nucléaire des noyaux éloignés des impuretés en fonction du champ magnétique appliqué.

#### 4a) Variation de la relaxation nucléaire avec le champ magnétique

Quel que soit le champ magnétique, la relaxation suit une loi parfaitement exponentielle. Ceci peut s'expliquer de deux façons : ou bien le système des noyaux se met rapidement en équilibre et l'on peut définir une température de spin ; ou bien le temps de relaxation dû aux électrons est uniforme loin des impuretés. Nous montrerons que l'expérience confirme le premier point de vue. La figure V.8 montre la variation du temps de relaxation avec le champ appliqué.

Pour les électrons dégénérés d'un métal, la relaxation spin-réseau est indépendante du champ appliqué car, en général, les largeurs de bandes sont très supérieures à l'énergie Zeeman des électrons. Dans le cas de bandes étroites, les densités d'états au niveau de Fermi,  $\rho_{+F}$  pour les spins orientés suivant le sens du champ,  $\rho_{-F}$  pour les spins orientés en sens contraire, peuvent être très différentes et le produit  $\rho_{-F} \cdot \rho_{+F}$  qui intervient dans la relaxation (V.10) peut alors dépendre fortement du champ appliqué. Cependant nous écarterons par la suite cette explication pour la variation de  $T_1$  avec le champ magnétique.

#### 4b) Diffusion de spin [34-61]

Nous constatons expérimentalement que l'on peut définir avec une très bonne précision une seule constante de relaxation pour les spins éloignés des impuretés, ce qui laisse supposer qu'il y a une diffusion rapide de l'énergie par renversements mutuels de spins proches voisins à partir des régions où la densité électronique est importante.

Cette diffusion de spin met l'ensemble de tous les spins des régions éloignées des impuretés en équilibre thermique entre eux.

Ces expériences prouvent l'existence de diffusion de spin nucléaire, même en réseau dilué [62]. Nous avons d'ailleurs vérifié qu'à 1,3°K au bout d'un temps de relaxation, le signal de passage adiabatique croît, à partir de la valeur nulle, d'une quantité qui est égale à sa croissance à 300°K multipliée par le rapport de Boltzmann. A 300°K, la relaxation nucléaire s'effectue par l'intermédiaire du couplage hyperfin avec les électrons de la bande de conduction, [63-57]. La diffusion de spin ne joue donc plus aucun rôle dans la relaxation à la température ordinaire.

En supposant que l'on se trouve dans le cas c) de diffusion rapide de Blumberg [61], nous définissons un rayon  $b_0$  à partir de l'origine tel que, sur la sphère de rayon  $b_0$ , le déplacement de Knight soit égal au champ local dipolaire  $\gamma_n \delta / 2\pi$ . Au chapitre VI nous déterminerons  $\gamma_n \delta / 2\pi = 110$  c/s.

$$\frac{4}{3} \gamma_n \hbar N |\Psi(b_0)|^2 \langle S_z \rangle = \frac{\delta}{2\pi}. \quad (V.15)$$

A l'extérieur de la barrière, la vitesse avec laquelle l'énergie des spins nucléaires se transmet au réseau est donnée par la formule

$$\frac{1}{T_1} = 4 \pi N \int_{b_0}^{\infty} \frac{r^2 dr}{T_1(r)}. \quad (V.16)$$

$T_1(r)$  est le temps de relaxation qu'aurait un noyau placé à la distance  $r$ , il est donné par la formule (V.10).

Dans le cas d'une interaction dipolaire entre les spins nucléaires et un spin électronique localisé, la formule (V.15) conduit à une variation de  $T_1$  avec le champ magnétique qui est linéaire. Les résultats de la polarisation dynamique par effet Overhauser (chapitre II) prouvent que le couplage est de nature hyperfine scalaire. Dans (V.15) la seule variation avec le champ magnétique vient de la borne inférieure d'intégration qui est une fonction monotone et croissante du champ d'après (V.14). Il en résulte que  $T_1$  donné par (V.15) est une fonction croissante du champ magnétique. La dépendance expérimentale de  $T_1$  avec  $H$  (figure V.8) a une forme complexe qui se situe entre une dépendance linéaire et une dépendance quadratique

$$T_1 \propto H^\gamma \quad 1 < \gamma < 2.$$

Dans l'ignorance où nous sommes de la forme de la fonction d'onde, il est impossible de procéder à une évaluation quantitative de la formule (V.15).

D'après les résultats de la figure (III.1) les temps de relaxation nucléaire sont toujours plus courts dans les échantillons dopés à l'arsenic que dans les échantillons dopés au phosphore. Les mesures de fréquences ENDOR [6] montrent en effet que pour le donneur isolé la densité électro-

rique est plus importante au voisinage de l'arsenic qu'au voisinage du phosphore, les rayons de Bohr des deux impuretés différant peu l'un de l'autre.  $b^* = 16,3 \text{ \AA}$  pour P,  $b^* = 17,1 \text{ \AA}$  pour As.

#### 4c) Barrière de diffusion et temps de polarisation

L'équation (V. 14) relie l'aimantation électronique moyenne  $\langle S_z \rangle$  et le rayon de la barrière de diffusion. La diffusion commence à être efficace d'autant plus près de l'origine que l'aimantation électronique est plus faible. Il y a deux méthodes pour faire varier  $\langle S_z \rangle$  : d'une part, à champ constant  $H_0$ , on peut saturer la résonance électronique, d'autre part, les spins électroniques étant en équilibre avec le réseau  $\langle S_z \rangle = S_0$ , on peut faire varier le champ appliqué. Un moyen très simple de mettre en évidence l'existence de la barrière de diffusion consiste à étudier le temps de polarisation par effet Overhauser pour divers taux de saturation de la résonance électronique.

L'aimantation nucléaire augmentée par effet Overhauser est la solution stationnaire de l'équation d'évolution [33].

$$\frac{dI_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} \left( I_z - I_0 \left( 1 - s \frac{\gamma_e}{\gamma_n} \right) \right). \quad (\text{V. 17})$$

D'après (V. 17), la vitesse de polarisation  $1/T_p$  doit être égale à la vitesse de relaxation  $1/T_1$ . Comme le montre la figure V. 9, ce n'est que pour une saturation nulle  $\langle S_z \rangle = S_0$  que la vitesse de polarisation est égale à la vitesse de relaxation, et l'on constate par exemple que, pour un coefficient de saturation  $s = 0,25$ , le temps de polarisation décroît de 30 %, ce qui est relativement en bon accord avec la diminution du temps de relaxation produite par une diminution de 25 % du champ magnétique appliqué H (voir figure V. 8).

En champ bas, la diffusion débute très près de l'impureté dans une région de forte densité électronique où les vitesses de relaxation directe sont importantes. Le palier traduit vraisemblablement la constante de la densité électronique dans le très proche entourage de l'impureté. En champs élevés, la barrière de diffusion se trouve dans une région où le gradient radial de la densité électronique  $\langle \psi(r) \rangle$  devient très faible, d'où le nouveau palier.

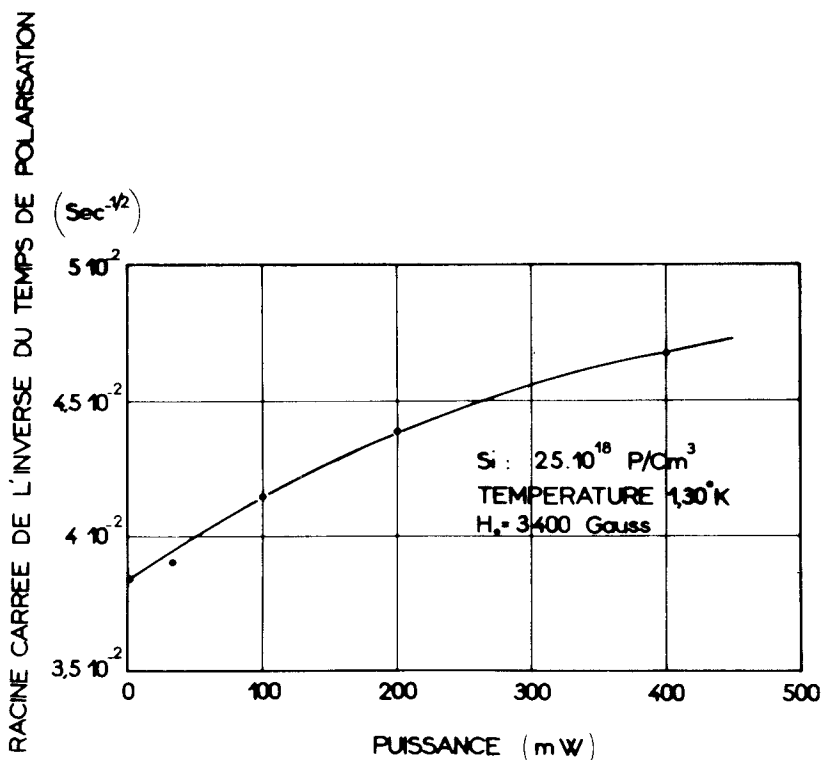


Figure V. 9 - Variation de la racine carrée de la vitesse de polarisation par effet Overhauser avec la puissance de saturation hyperfréquence.



V - STATISTIQUE DES ELECTRONS DANS LA BANDE D'IMPURETES ET EFFETS DES INTER-ACTIONS ELECTRONS-ELECTRONS -

Plusieurs auteurs ont montré que dans les métaux les interactions électrons-électrons sont importantes [64] et ont notamment une influence faible sur la distribution de densité des états en fonction de l'énergie mais plus marquée sur la susceptibilité électronique de spin [65].

Pour les électrons de la bande d'impuretés, la susceptibilité de spin est une quantité aisément accessible ainsi que la densité des états au niveau de Fermi. D'après la formule (V.11) la connaissance de la valeur de  $\langle S_z \rangle$  et du produit  $T_1 \left( \frac{\Delta v}{v_0} \right)^2$  permet de définir  $\rho_p$ .

5a) Etude de la susceptibilité électronique de spin

Pour N spins électroniques par unité de volume dans un isolant, c'est-à-dire suffisamment découplés les uns des autres et sans interaction d'échange entre eux, la susceptibilité demeure inversement proportionnelle à la température [66]

$$\beta c'_{2st} \mu_B = \frac{e \hbar}{2mc}$$

$$\chi_p = N \frac{(g\beta)^2}{4kT} \quad (V.18)$$

Pour un gaz d'électrons sans interaction obéissant à une statistique de Fermi, seuls les états dont l'énergie est comprise dans une bande étroite, de l'ordre de kT, au voisinage du niveau de Fermi, contribuent à la susceptibilité (V.18) réduite dans le rapport T/T<sub>F</sub> et devenant par conséquent indépendante de la température. La comparaison de la susceptibilité des électrons de la bande à celle des électrons d'un sel paramagnétique obéissant à la loi de Curie nous permet de déterminer le facteur de réduction de la susceptibilité des électrons de la bande par rapport à celle, connue, des électrons de l'isolant. Dans notre cas, le sel paramagnétique de référence est SO<sub>4</sub>Cu, 5H<sub>2</sub>O monocristallin(\*). L'aire délimitée par les courbes d'absorption observées dans les mêmes conditions est proportionnelle aux susceptibilités statiques. Nous obtenons, pour le rapport de la susceptibilité des électrons liés à celle des électrons de la bande, par comparaison des deux signaux de résonance observés simultanément(\*\*):

$$\frac{\chi_p(\text{liés})}{\chi_p(\text{bande})} \Bigg|_{\substack{4,20^\circ\text{K} \\ 4,2\text{K}}} = 9,73 \quad \frac{\chi_p(\text{liés})}{\chi_p(\text{bande})} \Bigg|_{\substack{4,20^\circ\text{K} \\ 1,24\text{K}}} = 4,37 \quad (V.19)$$

La susceptibilité du sel paramagnétique suit la loi (V.18). De ces résultats, on détermine la variation de la susceptibilité de la bande avec la température

$$\frac{\chi_p(4,20^\circ)}{\chi_p(1,24^\circ)} = 0,685. \quad (V.20)$$

Pour les électrons complètement dégénérés d'une bande large dans un métal, ce rapport serait constant. La valeur moyenne de l'aimantation électronique  $\langle S_z \rangle = \frac{h\nu_e}{4kT} \frac{\chi_p(\text{bande})}{\chi_p(\text{liés})}$  s'obtient aisément à partir de (V.19).

A 1,24°K,

$$\langle S_z \rangle = 0,0085. \quad (V.21)$$

5b) Détermination de la largeur de la bande d'impuretés

Les résultats (V.20) font ressortir une variation de 30 % de la susceptibilité entre 1,24°K et 4,20°K. Cela pourrait sembler incompatible avec une susceptibilité réduite à 4,2°K par un facteur 4,37 (V.18) donc susceptibilité d'un gaz déjà dégénéré. Cependant, à basse température il est possible d'obtenir une valeur approchée de  $\chi_p$  faisant intervenir la courbure au niveau de Fermi de la bande représentant la densité d'états [66] (figure V.10).

(\*) La résonance électronique de ce sel a été étudiée en détail par Bagguley et Griffiths [67]. L'interaction d'échange entre ions proches voisins a été évaluée à 0,21°K. A la température de l'hélium liquide la détermination de la susceptibilité par la formule (V.18) est donc valable. Le facteur g vaut 2,24.

(\*\*) Il est nécessaire dans cette expérience d'utiliser un échantillon en poudre. La forme de la courbe de résonance électronique nous prouve la pénétration totale du champ hyperfréquence dans chaque grain.

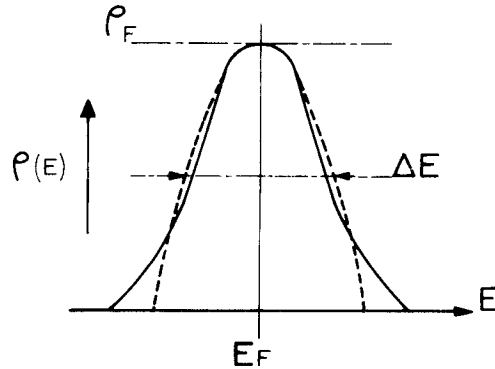


Figure V.10 - Représentation schématique de la densité d'états de la bande d'impuretés. La parabole osculatrice qui permet de définir la largeur  $\Delta E$  a été représentée en traits ponctués.

$$\chi_p(T) = \chi_p(0) \left( 1 + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \frac{\rho_F''}{\rho_F} \right). \quad (V.22)$$

Le second terme peut prendre une valeur négative importante si la courbure de la bande est forte, c'est-à-dire lorsque le niveau de Fermi se trouve sensiblement au milieu d'une bande très étroite (figure V.10). Dans une estimation de la largeur de la bande, nous admettons que la densité d'états s'assimile à une parabole au voisinage du niveau de Fermi. La largeur de la parabole à mi-hauteur  $\Delta E$  peut s'obtenir à partir de (V.20) et (V.22). On trouve  $\Delta E = 18,6^\circ\text{K}$ .

Nous arrivons à la conclusion que les électrons, vraisemblablement très dégénérés dans la bande à  $1,24^\circ\text{K}$ , le demeurent à  $4,2^\circ\text{K}$ . Effectivement, les mesures de relaxation nucléaire en fonction de la température montrent une vitesse de relaxation proportionnelle à la température à  $1,24^\circ\text{K}$  (V.15). Une telle loi de variation se rencontre lorsque les électrons suivent une statistique de Fermi sans avoir à formuler d'hypothèse sur la forme de la bande. Pour des températures supérieures à  $4,2^\circ\text{K}$ , la vitesse de relaxation varie plus lentement avec la température. Les mesures [68] effectuées à 10 000 gauss le prouvent aussi.

En résumé, la largeur de bande déduite de sa courbure au niveau de Fermi est  $\sim 19^\circ\text{K}$ . Il est difficile de préciser mieux cette largeur et notamment une énergie de Fermi, faute d'une bonne connaissance de la forme de la bande(\*).

### 5c) Susceptibilité et interaction interélectroniques

La valeur de la susceptibilité électronique de spin par unité de volume est donnée par la formule

$$\chi_p = \frac{N \gamma_e \hbar \langle S_z \rangle}{H_0} \quad (V.23)$$

Avec  $N = 2,5 \times 10^{18}$  et  $\langle S_z \rangle = 0,0085$  on trouve à  $1,24^\circ\text{K}$

$$\chi_p = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ CGS} \quad (V.24)$$

(\*) Mott fait une estimation de la largeur de bande en supposant les impuretés réparties sur un réseau cubique simple de pas  $d$  et une approximation de "tight-binding" pour leurs fonctions d'onde. Le résultat est le suivant

$$\Delta E = 6E_i \left( 1 + \frac{d}{b^*} \right) e^{-d/b^*}$$

$E_i$  est l'énergie d'ionisation du donneur. Pour la concentration  $2,5 \cdot 10^{18} \text{ P/cm}^3$   $d/b^* = 4,5$  donc  $\Delta E = 160^\circ\text{K}$ . Cette valeur est beaucoup plus élevée que celle de la détermination expérimentale.

$$\chi_p = g\beta = g\mu_B = 2\mu_B$$

La valeur expérimentale de la densité d'états au niveau de Fermi obtenue par la relation de Korringa est

$$\rho_F = 6 \times 10^{32} (\text{erg}^{-1}) \quad (V.25)$$

La valeur expérimentale de la densité d'états tient compte des corrections apportées à  $\rho(E)$  par l'existence des interactions entre électrons. Omettant les effets de corrélation, le paramagnétisme de Pauli est déterminé par la susceptibilité

$$\chi_{\text{Pauli}} = (g\beta)^2 \rho_F \quad (V.26)$$

Avec la valeur (V.25) pour  $\rho_F$

$$\chi_{\text{Pauli}} = 4,8 \times 10^{-8} \text{ CGS} \quad (V.27)$$

Dans un calcul où le potentiel d'interaction entre deux quasi-particules au niveau de Fermi est assimilé à une fonction de Dirac, la valeur de la susceptibilité est obtenue à partir de la susceptibilité de Pauli (V.26) [69-70].

$$\chi_p = \frac{\chi_{\text{Pauli}}}{1 - v(q) \rho_F} = \frac{\chi_0}{1 - I \chi_0} \quad (V.28)$$

$v(q)$  est la transformée de Fourier de l'interaction entre quasi-particules, donc une constante positive.  $\rho_F$  est la densité d'états (V.25) au niveau de Fermi, compte tenu des interactions.

Le rapport  $\chi_p / \chi_{\text{Pauli}}$  donné par (V.28) est supérieur à 1. C'est effectivement observé expérimentalement dans les métaux alcalins [64]

$\frac{\chi_p}{\chi_{\text{Pauli}}}$	Li	Na	SiP
	1,7	1,8	2,9

La forte valeur du rapport  $\frac{\chi_p}{\chi_{\text{Pauli}}}$  prouve l'importance des interactions dans la description des électrons de la bande étroite bien que les distances entre électrons soient relativement grandes.

#### 5d) Considération sur la chaleur spécifique

Des études de chaleur spécifique du silicium très dopé à la température de l'hélium pourraient préciser les résultats précédents. Deux facteurs contribuent à la chaleur spécifique par unité de volume.

La chaleur spécifique des électrons dégénérés de la bande d'impuretés  $C_{el}$ , qui est une fonction linéaire de T [71] :

$$C_{el} = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \rho_F \quad (V.29)$$

la chaleur spécifique associée au mouvement de tous les atomes du réseau  $C_R$  qui avec la théorie de Debye pour  $T < \theta$  s'exprime par :

$$C_R = \frac{12\pi^4}{5} n k \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (V.30)$$

où n est le nombre total d'atomes par unité de volume et  $\theta$  la température de Debye qui vaut 658° K pour le silicium.

Avec la valeur expérimentale de  $\rho_F$  (V.25)

$$\begin{aligned} C_{el} &= \gamma T & \gamma &= 0,1 \times 10^{-4} \text{ cal/atome-gramme} \times (\text{°K})^2 \\ C_R &= \alpha T^3 & \alpha &= 0,063 \times 10^{-4} \text{ cal/atome-gramme} \times (\text{°K})^4 \end{aligned}$$

Les deux contributions sont équivalentes pour la température  $T = 2,5^\circ\text{K}$ .

Pour les températures inférieures à  $2,5^\circ\text{K}$  on devrait observer la variation linéaire de la chaleur spécifique avec T, cela pourrait donc être une autre méthode directe pour déterminer  $\rho_F$ .

## CHAPITRE VI

### FORME DE LA RAIE D'ABSORPTION NUCLÉAIRE DE $^{29}\text{Si}$

Bien que la méthode du passage rapide permette de comparer deux aimantations nucléaires en grandeur et en signe (c'est ce qui est utilisé dans la mesure de l'augmentation du signal nucléaire par effet Overhauser), elle ne peut fournir aucune information sur la forme de la raie de résonance.

Si on veut observer le signal de résonance par une méthode de passage lent, le facteur de saturation qui, dans le cas d'une raie lorentzienne s'écrit

$$s = \gamma_n^2 h_1^2 T_1 T_2, \quad (\text{VI. 1})$$

doit demeurer très inférieur à l'unité.

$T_2$  est le temps de relaxation spin-spin. Cette condition impose des champs de radiofréquence tellement faibles, que le signal d'absorption nucléaire proportionnel à  $h_1$  et à  $I_0$  dans le domaine des saturations négligeables n'avait jamais pu être observé jusqu'à présent.

#### I - METHODE EXPERIMENTALE -

Un accroissement de la polarisation nucléaire avait déjà été observé à la température de 77°K par effet Overhauser [72]. Toutefois une polarisation nucléaire très supérieure est obtenue à la température de 1,25°K où une augmentation d'un facteur 500 est aisément réalisable par saturation de la raie de résonance électronique.

Le signal d'absorption est alors observé avec un très faible niveau de radiofréquence dans le mode absorption après une détection synchrone à 20 c/s(\*).

Nous avons vérifié en faisant plusieurs passages sur la résonance que la condition de non saturation était satisfaite (VI. 1).

La figure VI. 1 présente la dérivée par rapport au champ magnétique de la raie d'absorption à 1,30°K dans un champ de 3300 gauss.

L'intervalle de champ entre les deux pics de la dérivée d'absorption est

$$\delta|_{\text{exp}} = 0,15 \text{ gauss} \quad (\text{VI. 2})$$

#### II - LARGEUR DE RAIE ET COMPARAISON AVEC LA THEORIE -

Le temps de relaxation nucléaire, très long, nous autorise à observer le signal de  $^{29}\text{Si}$  dans un champ autre que 3300 gauss où la saturation de la raie de résonance électronique est effectuée. Les largeurs pic à pic sont strictement identiques dans des champs de 5500 gauss et 3300 gauss ; ce qui écarte l'éventualité d'un élargissement inhomogène dû au déplacement de Knight de la fréquence de résonance nucléaire. Inefficace aussi est l'élargissement de l'interaction dipolaire des spins nucléaires avec les spins électroniques. Reste l'interaction dipolaire entre les spins nucléaires qui explique relativement bien la largeur observée.

-----

(\*) Il ne serait pas nécessaire d'utiliser le montage de bobines croisées dans cette expérience puisque le champ radiofréquence doit demeurer très faible.

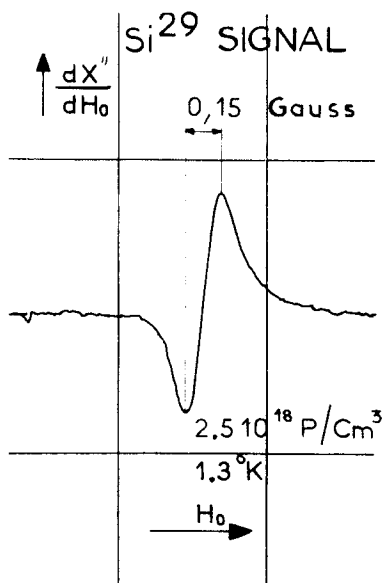


Figure VI.1 - Observation de la dérivée du signal d'absorption de  $^{29}\text{Si}$  augmenté par effet Overhauser à  $1,3^\circ\text{K}$ .

Suivant une méthode statistique, Anderson [33-73] a prouvé que la forme de raie de résonance d'un réseau dilué devait être lorentzienne. La demi-largeur à mi-intensité de la courbe de Lorentz est alors donnée par la formule

$$\Delta\nu_{1/2} = 3,8 \gamma_n^2 h n \quad (\text{VI. 3})$$

Si on fait l'hypothèse de validité de la théorie statistique pour  $^{29}\text{Si}$  (abondance  $4,7\%$ ),  $\Delta H_{1/2} = 52,5$  milligauss. Dans le cas d'une forme de Lorentz  $\delta = \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta H_{1/2}$  soit  $\delta|_{\text{theor}} = 60$  milligauss.

Dans la situation des concentrations élevées, une contribution importante à l'intensité de la raie d'absorption vient de noyaux dont les fréquences sont relativement éloignées de la fréquence de Larmor centrale. La valeur de sa largeur peut s'estimer par la connaissance du second moment d'après la formule de Van Vleck [33]. Dans une poudre

$$\overline{\Delta\nu^2} = 3/5 \gamma_n^4 h^2 I(I+1) \sum_k \frac{1}{r_{f,k}^6} \quad (\text{VI. 4})$$

La largeur pic à pic de la dérivée d'absorption est alors

$$\delta = \frac{4\pi}{\gamma_n} \Delta\nu$$

En tenant compte des quatre atomes premiers voisins dans la formule (VI.4)  $\Delta\nu \sim 900$  c/s, soit une largeur pic à pic de  $2,2$  gauss.

Cette dernière valeur théorique est en désaccord avec la valeur expérimentale  $\delta = 0,15$  gauss, alors que la valeur trouvée par la théorie d'Anderson est  $\delta = 0,06$  gauss.

Le résultat expérimental est compatible avec le calcul d'Anderson, le désaccord d'un facteur 2 vient du fait que la théorie statistique ne peut donner de bons résultats que dans la limite des dilutions extrêmes (abondance  $< 1\%$ ). La dilution de  $^{29}\text{Si}$  ( $4,7\%$ ) n'est déjà plus extrême et dans ce domaine le calcul de la largeur de raie devient fort complexe.

Les difficultés rencontrées dans l'observation du signal à très faible niveau dans le mode absorption parfaitement pur nous empêchent de tester la forme de la raie par la valeur du rapport du quatrième moment au carré du second moment. L'hypothèse d'une forme lorentzienne étant compatible avec la valeur expérimentale de  $\delta$ , et la valeur théorique d'Anderson, nous définissons le temps de relaxation spin-spin  $T_2$  à partir de la demi-largeur à mi-hauteur de la courbe d'absorption  $\Delta H_{1/2} = \frac{\sqrt{3}}{2} \delta = 130 \text{ mmg}$  ( $\sim 110 \text{ c/s}$ ).

Soit :

$$T_2 = \frac{1}{\gamma_n \Delta H_{1/2}} \tag{VI. 5}$$

$$T_2 = 1,46 \times 10^{-3} \text{ s.}$$

De la connaissance de  $T_2$ , et  $T_1$ , on calcule que, pour satisfaire  $s \leq 0.1$ , il est nécessaire d'avoir  $h_1 \leq 10^{-4} \text{ gauss}$ ; on conçoit que l'observation du signal naturel de  $^{29}\text{Si}$  soit impossible.



## CONCLUSION

En conclusion, il semble que les méthodes de résonance magnétique puissent apporter beaucoup de renseignements dans l'étude des semi-conducteurs fortement dopés à basse température, et puissent notamment compléter les informations obtenues à partir de la conduction, de la chaleur spécifique et de la susceptibilité.

Notre travail a porté principalement sur l'étude du silicium dopé au phosphore d'une part dans le domaine des concentrations suffisamment faibles où une conductivité non-métallique est observée et, d'autre part, dans le domaine de concentrations plus élevées où au contraire les électrons forment un gaz dégénéré assez semblable en apparence à un gaz d'électrons dans un métal.

1/ Dans le domaine non métallique, les conséquences de l'existence d'un couplage d'échange entre les spins sont clairement mises en évidence. La possibilité de mesure du couplage est due à la présence d'un hamiltonien d'interaction hyperfine scalaire entre le spin électronique du donneur et son spin nucléaire. 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 atomes dont les couplages avec les impuretés voisines sont suffisamment faibles pour être négligés. Les niveaux d'énergie Zeeman électronique d'un amas en présence du couplage d'échange supérieur à l'interaction hyperfine se répartissent en un singulet et un triplet de spin dont la dégénérescence est levée par le champ magnétique.

Nous avons montré que les effets de l'échange demeurent très petits sauf pour les points de croisement entre le singulet et un sous-niveau du triplet. Les résultats du spectre ENDOR d'un amas sont en très bon accord avec un calcul de perturbation de l'interaction hyperfine au second ordre et une évaluation théorique de l'échange. Les expériences rendent bien compte de la très large distribution de l'échange dont le signe correspond à celui d'un couplage antiferromagnétique.

Nous avons aussi expliqué l'apparition d'une transition ENDOR qui est attribuée 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.

2/ Nous avons déterminé que, même des traces d'impuretés acceptrices ionisant des donneurs peuvent jouer un rôle prépondérant dans la relaxation nucléaire de l'isotope  $^{29}\text{Si}$ . Dans le domaine non métallique, l'interaction dipolaire entre un spin nucléaire et le spin d'un électron est modulée par le mouvement de "hopping" de l'électron induit par l'agitation thermique.

La théorie de la relaxation nucléaire est très bien vérifiée par diverses expériences. Le rôle de la diffusion de spin dans la relaxation nucléaire de  $^{29}\text{Si}$  a été aussi clairement mis en évidence. Les expériences de polarisation dynamique de  $^{29}\text{Si}$  par effet solide ont confirmé l'hypothèse du couplage dipolaire des noyaux avec l'électron d'une paire (phosphore neutre-phosphore ionisé).

3/ Une étude expérimentale complète de la relaxation électronique est réalisée dans le domaine non métallique.

Un processus dépendant de la concentration se caractérise par la variation du temps de relaxation avec le champ magnétique.

Nous avons proposé une explication pour la relaxation dépendant de la concentration qui est basée sur l'existence de centres relaxants à partir desquels la polarisation électronique se propage par un mécanisme de diffusion. Nous avons pris les paires (phosphore neutre - phosphore ionisé) comme centres relaxants. La modulation par le "hopping" de l'interaction hyperfine de l'électron d'une paire avec les noyaux des donneurs est un processus de relaxation électronique et nucléaire très efficace. Il a été calculé.



4/ Les concentrations du domaine métallique ont présenté des propriétés magnétiques qui contrastent avec celles du domaine non métallique. Une mesure de la susceptibilité de spin des électrons a confirmé la dégénérescence du gaz électronique et nous a permis d'évaluer une largeur ( $\sim 19^{\circ}\text{K}$ ) pour la bande d'impuretés. On a déterminé que les effets de la corrélation sont importants pour les électrons de cette bande étroite.

Le couplage hyperfin des électrons avec les noyaux  $^{29}\text{Si}$  déplace leur fréquence de Larmor. Corrélativement la modulation du couplage hyperfin est un processus de relaxation nucléaire efficace. On a observé que les temps de relaxation et les déplacements de fréquence de Larmor des noyaux proches des impuretés satisfont une relation de Korringa. L'aimantation nucléaire de  $^{29}\text{Si}$  a pu être augmentée par effet Overhauser pour permettre l'observation du signal d'absorption de  $^{29}\text{Si}$ .

On a prouvé que la largeur de la raie de résonance des noyaux éloignés des impuretés était due à l'interaction dipolaire directe entre les noyaux, en relativement bon accord avec la théorie de la largeur de raie en réseau dilué.

Il paraît possible d'étendre ce travail à l'étude des concentrations plus élevées, dans le domaine où la bande d'impuretés très élargie recouvre le bas de la bande de conduction. Une étude complète de la résonance électronique dans la région de transition pourrait favoriser le développement des théories de la transition isolant-métal.

Une théorie complète et satisfaisante de la relaxation électronique du domaine non métallique reste à faire pour expliquer tous les résultats expérimentaux.

Je tiens à remercier, avec ces derniers mots, tous ceux sans l'aide desquels ce travail n'aurait jamais pu être réalisé.

Monsieur le Professeur ABRAGAM m'a accueilli dans son laboratoire du Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay durant les années 1963-1965. Il m'a initié à la recherche et m'a proposé le sujet. Durant tout ce travail, Monsieur le Professeur ABRAGAM et J. WINTER ont constamment guidé mes efforts avec bienveillance ; qu'ils trouvent l'un et l'autre ici l'expression de ma profonde gratitude. J'ai toujours pu avoir d'utiles confrontations avec mes camarades du groupe de Résonance Magnétique et notamment avec Ch. RYTER qui m'a aidé dans une partie de ce travail, avec C. ROBERT et M. GOLDMAN.

Messieurs les Professeurs J. FRIEDEL, P.G. DE GENNES et A. BLANDIN ont toujours suivi avec intérêt ce travail. J'ai été bien souvent aidé par l'habileté de G. DELMAS dans la construction des appareils. La remarquable efficacité et l'amabilité de Madame GUGENBERGER et de Mademoiselle RICHARD ont permis la mise en page de cette thèse.

J'ai bénéficié d'un poste d'attaché de recherches au Centre National de la Recherche Scientifique pendant la durée de ce travail.



## RÉFÉRENCES

- [1] W. KOHN - Solid State Physics, Seitz et Turnbull, Acad. Press. Inc. New York, Vol. 5 (1957).
- [2] A. M. PORTIS, A. F. KIP, C. KITTEL et W. H. BRATTAIN - Phys. Rev. *90*, 1953, 988.
- [3] R. C. FLETCHER, W. A. YAGER, G. L. PEARSON, A. N. HOLDEN, W. T. READ et F. R. MERRITT - Phys. Rev. *94*, 1954, 1392.
- [4] R. C. FLETCHER, W. A. YAGER, G. L. PEARSON et F. R. MERRITT - Phys. Rev. *95*, 1954, 844.
- [5] G. W. LUDWIG et H. H. WOODBURY - Solid State Physics, Acad. Press, Vol. 13 (1962).
- [6] G. FEHER - Phys. Rev. *114*, 1959, 1219.
- [7] J. M. LUTTINGER et W. KOHN - Phys. Rev. *97*, 1955, 869.
- [8] L. ROTH - Phys. Rev. *118*, 1960, 1534.
- [9] H. HASEGAWA - Phys. Rev. *118*, 1960, 1523.
- [10] G. FEHER et E. A. GERE - Phys. Rev. *114*, 1959, 1245.
- [11] D. K. WILSON, G. FEHER - Phys. Rev. *124*, 1961, 1068.
- [12] D. K. WILSON - Phys. Rev. *134*, 1A, 1964, 265.
- [13] A. HONIG et E. STUPP - Phys. Rev. *117*, 1960, 69.
- [14] C. P. SLICHTER - Phys. Rev. *99*, 1955, 479.
- [15] G. FEHER et R. C. FLETCHER et E. A. GERE - Phys. Rev. *100*, 1955, 1784.
- [16] E. M. CONWELL - Phys. Rev. *103*, 1956, 51.
- [17] N. F. MOTT - Can. J. Phys. *34*, 1956, 1356.
- [18] N. F. MOTT et W. D. TWOSE - Advances in Physics, *18*, 1961, 107.
- [19] A. MILLER - Thèse, Rutgers University, New Brunswick, New Jersey 1960.
- [20] A. MILLER et E. ABRAHAMS - Phys. Rev., *120* 1960, 745.
- [21] N. F. MOTT - Phil. Mag., *6*, 1961, 287.
- [22] M. H. L. PRYCE - Proc. Phys. Soc. (London) *463*, 1950, 25.
- [23] A. ABRAGAM - Cours Collège de France.
- [24] C. ROBERT - Compt. Rend. *260*, 1965, 6337.
- [25] G. FEHER - Bell System Tech. J. *26*, 1957, 449.
- [26] P. W. ANDERSON - Solid State Physics, *14*, 1963.
- [27] L. PAULING et E. B. WILSON - Introduction to quantum mechanics, Mc Graw Hill.
- [28] T. KASUYA et S. KOIDE - J. Phys. Soc. Japan *13*, 1958, 1287.
- [29] J. BARDEEN et W. SCHOCKLEY - Phys. Rev. *80*, 1950, 72.
- [30] O. CARLSON - Phys. Rev. *100*, 1955, 1075.  
F. J. MORIN et J. P. MAITA - Phys. Rev. *96*, 1954, 28.

- [31] H. FRITZSCHE et M. CUEVAS - Phys. Rev. *119*, 1962, 1238.
- [32] J. HOFLAND et A. HONIG - Phys. Rev. Letters *14*, 1965, 700.
- [33] A. ABRAGAM - Principles of Nuclear Magnetism, Oxford Press, 1961.
- [34] N. BLOEMBERGEN - Physica, *15*, 1949, 386.
- [35] M. GOLDMAN - Phys. Rev. *138*, 1965, A 1675.
- [36] P.G. DE GENNES - J. Phys. Chem. Solids, *7*, 1958, 345.
- [37] G.R. KHUTSISHVILI - Soviet Phys. JETP *15*, 1962, 909.
- [38] J. COMBRISSEON et I. SOLOMON - J. Phys. Rad., *20*, 1959, 683.
- [39] A. ABRAGAM et M. BORGHINI - Progress in low temperature Physics, North Holl. Publishing Company Amsterdam, Vol. IV, 1964, 384.
- [40] A. ABRAGAM - Phys. Rev. *98*, 1955, 1729.
- [41] C. ROBERT - Compt. Rend. *259*, 1964, 110.
- [42] T.G. CASTNER - Phys. Rev. *130*, 1963, 58.
- [43] A. ABRAGAM et J. COMBRISSEON - Nuovo Cimento, suppl. n° 3, 6, série X, 1957, 1197.
- [44] W. CULVAHOUSE et F.M. PIPKIN - Phys. Rev. *109*, 1958, 319.
- [45] M. NAKAYAMA et H. HASEGAWA - *18*, 1963, 229.
- [46] IGO - Résultats cités par Sugihara, réf. 47.
- [47] K. SUGIHARA - J. Phys. Soc. Japan, *18*, 1963, 961.
- [48] R. ORBACH - Proc. Roy. Phys. Soc. A, *264*, 1961, 458.
- [49] W. HEITLER - Quantum theory of Radiation, Oxford Press, 1947.
- [50] J.M. ZIMAN - Principles of the theory of solids, Cambridge.
- [51] J.M. BLATT et V.F. WEISSKOPF - Theoretical Nuclear Physics, Wiley, New York, 1952.
- [52] R. BOWERS - Phys. Rev. 1957, *108*, 683.
- [53] W. BALTENSBERGER - Phil. Mag. *44*, 1953, 1355.
- [54] P. AIGRAIN - Physica, *20*, 1954, 978.
- [55] J. DESCLOIZEAUX - J. Phys. Rad. *20*, 1959, 606.
- [56] J. DESCLOIZEAUX - Phys. Rev. Letters, à paraître, 1965.
- [57] P.W. ANDERSON et P.R. WEISS - Rev. Mod. Physics, *25*, 1953, 269.
- [58] G. LAMPEL et I. SOLOMON - Compt. Rend. *258*, 1964, 2289.
- [59] I. SOLOMON - Compte rendu Colloque Ampère, Eindhoven 1962, North Holland.
- [60] Ch. RYTER - Phys. Rev. Letters, *5*, 1960, 10.
- [61] W.E. BLUMBERG - Phys. Rev. *119*, 1960, 79.
- [62] P.W. ANDERSON - Phys. Rev. *109*, 1958, 1492.
- [63] R.G. SHULMAN et B.J. WYLUDA - Phys. Rev. *103*, 1956, 1127.
- [64] J.M. WINTER - J. Phys. Rad. *24*, 1963, 1127.
- [65] D. PINES - Solid State Physics, Vol. I, Academic Press, New York 1956.
- [66] N.F. MOTT et H. JONES - Theory of the properties of alloys.
- [67] D.M.S. BAGGULEY et J.H.E. GRIFFITHS - Proc. Roy. Soc. *A201*, 1950, 366.
- [68] R.K. SUNDFORS et D.F. HOLCOMB - Phys. Rev. *1364*, 1964, 810.
- [69] P.A. WOLFF - Phys. Rev. *120*, 1960, 814.
- [70] P.A. WOLFF - Phys. Rev. *129*, 1963, 84.
- [71] J.M. ZIMAN - Electrons and Phonons, Oxford Press 1962.

- [72] A. ABRAGAM, J. COMBRISSEON et I. SOLOMON - Compt. Rend. 246, 1958, 1035.  
[73] P.W. ANDERSON - Phys. Rev. 82, 1951, 342.

Manuscrit reçu le 27-9-1965



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LES EXCITONS DANS  $\text{Cu}_2\text{O}$

Vu et approuvé :  
Orsay, le 27 Septembre 1965  
Le Doyen de la Faculté des Sciences,  
J. BERGERARD

Vu  
et Permis d'imprimer :  
Le Recteur de l'Académie  
de Paris,  
J. ROCHE



IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Ouvrages scientifiques

T Y P O - O F F S E T

GAP (Hautes-Alpes)

Dépôt légal n° 173

1966