

## 掺磷的硅中电子自旋共振\*

林鴻溢 郑 东 宋法华 譔长兰  
(中国科学院)

### 提 要

本文叙述了在室温、液  $N_2$  和液  $H_2$  及其降压温度下, 利用 3 厘米波段双重调制波谱仪对掺磷原子浓度为  $\sim 10^{15}$ — $\sim 10^{18}$ /厘米<sup>3</sup> 的硅样品进行的电子自旋共振研究。文中还简述了低温控制系统。

实验观察到传导电子、表面缺陷中心和电子-核超精细结构谱线, 以及有效电子-施主核对的相互作用谱线, 并获得相应的  $g$  因子。在  $14^\circ K$  下, 得到施主核上电子波函数幅度的平方  $|\Psi(0)|^2$  和电子-核超精细相互作用常数  $a_D$ , 与 G. Feher 在  $1.25^\circ K$  下利用电子-核双共振方法得到的结果相近。

### 一、引 言

半导体中的电子自旋共振研究于 1953 年首次发表实验结果<sup>[1]</sup>。十几年来, 利用电子自旋共振方法开展了一系列工作。电子自旋共振已成为研究掺杂半导体性质的重要方法。它对杂质离子在晶体中的电子结构、荷电状态和所占据的晶格位置以及能带结构等方面作出了一定的结果。研究工作可以分为三个大课题: (1) 浅杂质能级(掺 P, As, Sb, Bi; B, Al, Ga, In 等)的研究<sup>[2-8]</sup>; (2) 深能级(包括深杂质能级: Cr, Mn, V, Fe, Ni 等和辐照引入的缺陷能级)的研究<sup>[9-12]</sup>; (3) 杂质中心的自旋弛豫研究<sup>[13,14]</sup>。从材料来说, 研究最多的是硅; 对锗的研究较少; 此外对化合物半导体<sup>[15-17]</sup>(InSb, GaAs; ZnS, ZnSe, CdS, CdSe 等)亦有较多的研究。

本工作报导了在室温、液  $N_2$  和液  $H_2$  及其降压温度下, 对掺 P 原子浓度为  $\sim 10^{15}$ — $\sim 10^{18}$ /厘米<sup>3</sup> 的硅样品进行电子自旋共振研究。实验观察到传导电子、表面缺陷中心和电子-核超精细结构谱线, 并获得相应的  $g$  因子。在  $14^\circ K$  温度下, 从测量中得到施主核上电子波函数幅度的平方  $|\Psi(0)|^2$ , 和电子-核超精细相互作用常数  $a_D$ , 与 G. Feher<sup>[6]</sup> 在  $1.25^\circ K$  下利用电子-核双共振方法得到的结果相近。

### 二、实验装置

实验在 3 厘米波段用双重调制波谱仪进行。自旋共振谱线利用示波器显示或记录器记录, 此时波谱仪的灵敏度分别是  $\sim 10^{-9}$  和  $\sim 10^{-11}$  克分子 DPPH。

波谱仪上的圆柱形微波谐振腔工作在  $H_{011}$  模, 其有载  $Q$  值约为 5000; 微波频率采用

\* 1965 年 7 月 16 日收到。

3 厘米吸收式波长计进行测量,其精确度约为  $10^{-4}$ 。

用核磁共振系统确定磁场强度。由于测量核磁共振频率的外差式频率计的精确度很高 ( $\sim 10^{-6}$ ), 所以核磁共振系统的测量精确度决定于质子旋磁比  $\gamma$  的测量精确度, 即为  $10^{-5}$ 。

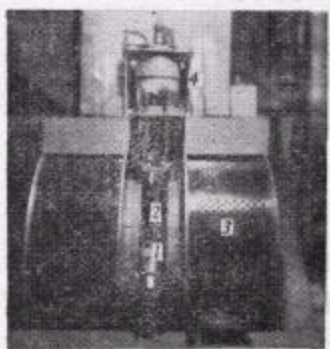


图1 玻璃-石英杜瓦瓶装置  
1—谐振腔, 2—玻璃-石英  
杜瓦瓶, 3—电磁铁, 4—  
杜瓦瓶架。

在实验中, 我们把获得的核磁共振讯号进行脉冲技术处理, 然后输入示波器进行测量。所以测量过程中的观察误差可以忽略。

显然, 该实验装置的测量精确度以 3 厘米吸收式波长计的精确度为极限, 即约为  $10^{-4}$ 。

在室温工作时, 样品直接从腔上样品孔插入, 置于微波场的波腹处。由于谐振腔为通过式的, 且样品孔的直径只有 1 厘米, 所以在低温下工作遇到困难。为克服此困难, 我们特制了石英-玻璃杜瓦瓶(图 1)插入腔, 此时, 腔的频率有几十兆周的偏离, 而对  $Q$  值的影响不大。样品固定在样品架上, 通过调动杜瓦瓶密封盖上的旋钮, 来选择样品的合适位置。液态气体, 借用杜瓦管输入。利用笛卡尔恆压器控制液态气体的蒸汽压, 来达到控制特定点温度的目的。低温恆温控制系统的性能良好。控制器可控制温度波动在  $0.05^\circ\text{K}$  之内; 恆温器(杜瓦瓶)容积约为 0.5 升, 在液  $\text{H}_2$  温度, 可使用 45 分钟, 而注入液  $\text{N}_2$ , 可使用 80 分钟, 满足了实验的要求。

### 三、样品制备

样品由拉制单晶时掺进磷杂质。考虑到趋肤效应, 所以对掺磷原子浓度在  $\sim 10^{17}$ — $\sim 10^{18}$ /厘米<sup>3</sup> 的样品, 用玛瑙研钵, 研磨成微粒。在读数显微镜下检查, 其直径小于 25 微米, 最后用石蜡绝缘液使各微粒相互隔开, 便成微粒样品; 磷原子浓度为  $\sim 10^{15}$ — $\sim 10^{16}$ /厘米<sup>3</sup> 的样品, 切成  $1.5 \times 1.5 \times 10$  毫米<sup>3</sup> 的长方形。

### 四、实验结果和讨论

实验在微波频率  $\nu = 9155\text{Mc}$  下进行。对 P 原子浓度为  $6.7 \times 10^{18}$ /厘米<sup>3</sup> 的微粒样品, 在室温、液  $\text{N}_2$  和液  $\text{H}_2$  温度下, 观察到两条谱线。微粒样品用 HF 水溶液长时间腐蚀之后, 只得一条谱线。对 P 原子浓度为  $6.8 \times 10^{17}$ /厘米<sup>3</sup> 的微粒样品, 在液  $\text{N}_2$  温度得二条谱线, 而在液  $\text{H}_2$  温度获得四条谱线。此微粒样品经 HF 水溶液长时间腐蚀之后, 在液  $\text{N}_2$  温度只有一条谱线, 而在液  $\text{H}_2$  温度出现三条谱线。对 P 原子浓度为  $5.6 \times 10^{16}$ /厘米<sup>3</sup> 和  $1.3 \times 10^{16}$ /厘米<sup>3</sup> 的样品, 在室温和液  $\text{N}_2$  温度下, 未观察到谱线; 而在液  $\text{H}_2$  温度下, 两种样品都观察到五条谱线。其中浓度较低的样品, 谱线强度较小。对 P 原子浓度为  $2.2 \times 10^{15}$ /厘米<sup>3</sup> 的样品, 在液  $\text{H}_2$  温度下, 观察到两条谱线。

把所观察到的谱线(见附图)集中地画在一个图上(图 2), 我们发现实际上只有七条谱线。

下面我们对每条谱线分别进行讨论。

### 1. 传导电子自旋共振

我们利用高掺杂 P 的 Si 样品, 在实验中观察传导电子的自旋共振. 对高掺杂 P 原子浓度达到  $\sim 10^{18}$ /厘米<sup>3</sup> 的 Si 样品, 由于各杂质原子核上的电子波函数相互交叉<sup>[20]</sup>的结果, 导致杂质能级变宽, 并与导带发生重迭<sup>[21]</sup>, 束缚在杂质原子核上的电子全部电离, 可以在晶格场中“自由”运动, 成为传导电子.

传导电子的能级在外加直流磁场作用下, 分裂为 Zeeman 能级 ( $g_{c.e.}\mu_B H$ ), 当垂直于外磁场方向受到微波场的激发时, 我们将观察到单个共振吸收峰:

$$\nu = \frac{g_{c.e.}\mu_B H}{h}; \quad (1)$$

式中  $h$  为普朗克常数,  $\nu$  是共振频率,  $g_{c.e.}$  是传导电子的  $g$  因子,  $\mu_B$  是玻尔磁子,  $H$  为共振磁场.

实验在微波频率  $\nu = 9155\text{Mc}$ , 温度  $T$  为  $300^\circ\text{K}$ 、 $77-58^\circ\text{K}$  和  $20-14^\circ\text{K}$  下进行.

表 1 传导电子的  $g$  因子

本 实 验	文 献		
	[1]	[6]	[2]
$1.9987 \pm 0.0002$	$2.001 \pm 0.001$	$1.99875 \pm 0.00010$	2.00

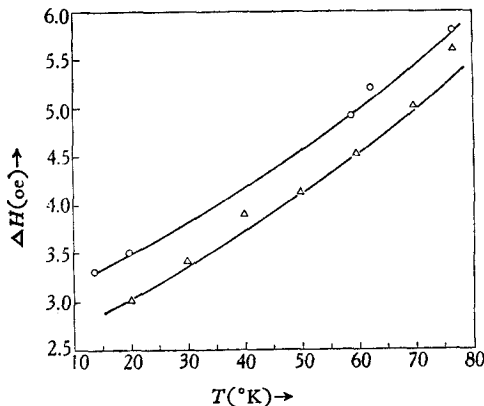


图 3 传导电子自旋共振谱线宽度与温度的关系

从而在不同温度下, 计算了线宽  $\Delta H$  (表 2). 在液  $\text{N}_2$  及其降压温度下, 其结果与实验值 (表 3) 基本上符合; 而在更低的温度, 实际上还需考虑其他的因素, 所以在低温端计算值低于实验值.

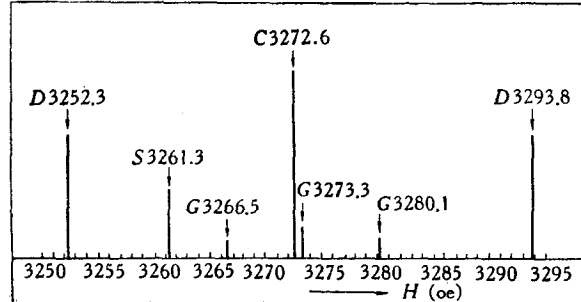


图 2 掺 P 的 Si 中电子自旋共振谱  
 $\nu = 9155\text{Mc}$   $T = 14^\circ\text{K}$ . 图中 D 线是电子-核超精细结构谱线; C 线是传导电子自旋共振谱线; S 线是 Si 晶体表面缺陷中心谱线; G 线是有效电子-施主核对相互作用谱线.

获得  $g$  因子  $g_{c.e.} = 1.9987 \pm 0.0002$ . 表 1 中列入别人的结果作为比较. 获得的谱线 (图 2, C 线), 是一条对称的锐线, 线型接近于 Lorentz 线型, 线宽随温度变化表示在图 3. 把别人的实验结果<sup>[1]</sup>也表示在图上, 可以看出, 其规律是相同的:  $\Delta H \sim T^{3/2}$ . 由于在我们的实验中, 存在高频 (975Kc) 调制加宽之故, 所以  $\Delta H$  值偏高.

我们根据 R. J. Elliott<sup>[19]</sup> 的结果, 近似地计算了自旋-晶格弛豫时间  $\tau_s$ :

$$\tau_s \approx \frac{10^{-9} T^{-3/2}}{(g_c - g_{c.e.})^2}, \quad (2)$$

表 2  $\tau_s$  和  $\Delta H$  的计算值

$T(^{\circ}\text{K})$	20	30	40	50	60	70	77	300
$\tau_s(\mu\text{s})$	0.52	0.29	0.18	0.14	0.10	0.08	0.07	0.009
$\Delta H(\text{oe})$	0.7	1.2	2.0	2.7	3.6	4.5	5.2	40.2

表 3  $\Delta H$  的实验值

$T(^{\circ}\text{K})$	14	20	58	62.5	77	302
$\Delta H(\text{oe})$	3.3	3.5	4.6	5.2	5.8	27.0

## 2. 表面缺陷中心的顺磁共振

经过研磨后的样品,从室温一直到  $14^{\circ}\text{K}$  都观察到一条弱的与掺杂浓度无关(与杂质种类也是无关的)的谱线(图 2 S 线)。当样品用 HF 长时间腐蚀之后,这条谱线消失。我们认为,这是由于样品在研磨成微粒的过程中,晶体表面遭受到机械损伤,而形成晶体表面的顺磁缺陷中心引起的。此看法与文献<sup>[17]</sup>中所报导的是一致的。实验表明,表面缺陷中心是一个施主型的正电中心。

实验获得线宽  $\Delta H = 7-9\text{oe}$ ;  $g$  因子  $g_s = 2.0056 \pm 0.0003$ ; 表面缺陷中心的密度,借助测量谱线所包围的面积,可以计算得  $\eta = 2 \times 10^{13}/\text{厘米}^2$ (表 4)。 $\eta$  的估计方法是简单的:

(1) 利用读数显微镜测量微粒样品的尺寸,从而得出一个微粒的表面积。然后根据所用样品量,估算出其包含的微粒数,于是获得微粒样品的总表面积。

(2) 用记录器同时记录表面缺陷中心的谱线和另一已知掺杂浓度(相当于顺磁中心数目)的样品的自旋共振谱线。分别量出此两谱线所包围的面积。然后根据谱线所包围面积与顺磁中心数目成比例,得表面缺陷中心的总数,从而获得表面缺陷中心密度  $\eta$ 。

表 4 表面缺陷中心顺磁共振参数

$\Delta H(\text{oe})$				$g$ 因 子				$\eta(\text{cm}^{-2})$	
本实验	[3]	[18]	[6]	本实验	[3]	[6]	[18]	本实验	[6]
7-9	弱线	7-8	6	$2.0056 \pm 0.0003$	2.006	$2.0061 \pm 0.0002$	$2.0055 \pm 0.0002$	$2 \times 10^{13}$	$3 \times 10^{14}$

谱线的特点,是一条线宽不随温度改变的稳定的谱线。这与系统的弛豫过程有关,因为自旋-晶格弛豫时间较长<sup>[6,18]</sup>,所以线宽对温度的依赖关系是不明显的。

## 3. 电子-核超精细相互作用

对传导电子,其自旋哈密顿量最简单:

$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot \mathbf{H}$$

现在我们除了考虑外磁场  $\mathbf{H}$  与电子自旋磁矩  $\mu_e$  相互作用外,还考虑  $\mathbf{H}$  与核自旋磁矩  $\mu_D$  的相互作用,以及  $\mu_e$  与  $\mu_D$  的相互作用,则自旋哈密顿量应为

$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot \mathbf{H} - \mu_D \cdot \mathbf{H} - \frac{8\pi}{3} \mu_e \cdot \mu_D |\Psi(0)|^2; \quad (3)$$

式中  $\Psi(0)$  是在施主核处的电子波函数。第一项表示电子自旋磁矩与外磁场的相互作用能,

第二项是核自旋磁矩与外磁场的相互作用能, 第三项为电子自旋磁矩与核自旋磁矩的相互作用能. 必须指出, 核自旋磁矩  $\mu_D$  远小于电子自旋磁矩  $\mu_e$ , 故可把第二项略去, 于是自旋哈密顿量成为

$$\mathcal{H} = -\mu_e \cdot \mathbf{H} - \frac{8\pi}{3} \mu_e \cdot \mu_D |\Psi(0)|^2, \quad (4)$$

其中

$$\mu_e = g_D \frac{e\hbar}{2mc} m_s, \quad \left(m_s = \pm \frac{1}{2}\right), \quad (5)$$

$$\mu_D = g_I \frac{e\hbar}{2m_p c} m_D \quad (m_D = I, I-1, \dots, -I); \quad (6)$$

这里  $g_D$  和  $g_I$  分别为束缚电子和核的  $g$  因子,  $m_s$  和  $m_D$  分别是电子和核的自旋磁量子数,  $m_p$  为质子质量, 而  $m$  为电子质量.

与哈密顿量(4)式相对应的能量关系为

$$E = g_D \mu_B H m_s + a_D m_s m_D; \quad (7)$$

其中  $a_D$  为超精细相互作用常数, 由 Fermi—Segre 式所表示:

$$a_D = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{\mu_D}{I}\right) \mu_e |\Psi(0)|^2. \quad (8)$$

我们的实验中, 感应跃迁对应于  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_D = 0$ , 则此跃迁的特征频率为

$$\nu_e = \frac{g_D \mu_B H}{h} + \frac{16\pi}{3h} m_D \left(\frac{\mu_D}{I}\right) \mu_e |\Psi(0)|^2. \quad (9)$$

在 Si 中的 P 杂质原子, 其基态是  $^2S_{1/2}$ . 在外磁场中, 由于施主核自旋与电子自旋相互作用的结果, 它分裂为四个能级. 利用(7)式, 我们容易获得各能级的能量表示式, 从而得到顺磁共振条件:

$$h\nu_e = g_D \mu_B H_1 + \frac{16\pi}{3} \mu_e \mu_D |\Psi(0)|^2, \quad (10)$$

$$h\nu_e = g_D \mu_B H_2 - \frac{16\pi}{3} \mu_e \mu_D |\Psi(0)|^2, \quad (11)$$

式中  $H_1$  和  $H_2$  为共振磁场. 从上面两式立即得到如下表示式:

$$H_1 = \frac{h\nu_e}{g_D \mu_B} - \frac{16\pi}{3g_D \mu_B} \mu_e \mu_D |\Psi(0)|^2, \quad (12)$$

$$H_2 = \frac{h\nu_e}{g_D \mu_B} + \frac{16\pi}{3g_D \mu_B} \mu_e \mu_D |\Psi(0)|^2, \quad (13)$$

于是超精细分裂为

$$\Delta H_{\Sigma} = \frac{16\pi}{3} \mu_D |\Psi(0)|^2. \quad (14)$$

表5 电子—核超精细相互作用

	$T(^{\circ}\text{K})$	$\Delta H(\text{oe})$	$\Delta H_{\Sigma}(\text{oe})$	$g_D$	$a_D(\text{Mc})$	$ \Psi(0) ^2(\text{cm}^{-3})$
本实验	14	$2.9 \pm 0.2$	$41.5 \pm 0.2$	$1.9984 \pm 0.0002$	116.52	$0.42 \times 10^{24}$
文献[6]	1.25	$2.8 \pm 0.1$	42	$1.9985 \pm 0.0001$	117.53	$0.43 \times 10^{24}$

实验测量  $\Delta H_x$ , 从而得到  $|\psi(0)|^2$ . 这就是从实验直接获得波函数平方值的方法. 观察到的谱线表示在图 2 中的  $D$  线, 数据列于表 5.

从表 5 可以看出, 在较高的温度下 ( $14^\circ\text{K}$ ), 利用顺磁共振波谱仪获得的结果, 与 G. Feher<sup>[6]</sup> 在  $1.25^\circ\text{K}$  温度下利用电-核双共振方法获得的结果是相近的.

#### 4. 有效电子-施主核对相互作用

对 P 原子浓度为  $5.6 \times 10^{16}/\text{厘米}^3$  的样品, 在液  $\text{H}_2$  温度下, 除了获得分辨良好的电子-核超精细结构谱线外, 还在其间观察到三条较弱的能分辨清楚的附加谱线 (图 2  $G$  线). 当 P 原子浓度减小时, 附加谱线强度变弱, 界限模糊; 当 P 原子浓度降到  $2.2 \times 10^{15}/\text{厘米}^3$  时, 完全消失.

这组附加谱线是一对施主核与有效电子之间的相互作用谱线. 处于相邻近的施主原子核组成对, 而束缚在这对施主原子核上的两个电子看做是一个有效电子. 于是有效电子与施主核对构成相互作用系统, 引起有效电子-施主核对超精细结构谱线. 在  $20.4^\circ\text{K}$  温度下, 获得谱线宽  $\Delta H_G = 2.7$  奥斯特, 超精细分裂  $\Delta H_G^2 = 13.6$  奥斯特,  $g$  因子  $g_{\text{eff}} = 1.9982 \pm 0.0001$ . 有效电子具有包括两个核在内的大的轨道, 因此有效电子波函数不同于束缚在孤立原子核上的电子波函数.

## 五、小 结

1. 在液  $\text{H}_2$  温度以上, 传导电子的自旋共振谱线宽主要决定于自旋-晶格弛豫相互作用.  $\Delta H \sim 1/\tau_s$ .

2. 表面缺陷中心顺磁共振谱线是一条稳定的谱线. 利用顺磁共振仪, 可以很方便地获得表面缺陷中心密度.

3. 比较传导电子与束缚电子的谱线所包围的面积, 可以给出被束缚在核上的电子数占施主电子总数之比例. 对  $\sim 6 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$  的样品, 实验表明, 大约  $1/4$  的施主电子被束缚在施主核上. 这是一个过渡状态. 当掺杂浓度增到  $\sim 6 \times 10^{18}/\text{厘米}^3$ , 电子-核超精细结构谱线完全消失, 只出现传导电子自旋共振的单线; 反之, 当杂质浓度减小时, 传导电子自旋共振谱线逐渐消失, 在杂质浓度为  $\sim 6 \times 10^{16}/\text{厘米}^3$  时, 传导电子自旋共振谱线完全消失; 此时, 在两条电子-核超精细结构谱线之间, 出现了有效电子-施主核对相互作用谱线. 这组谱线在杂质浓度较低时, 随着浓度减小而变弱, 杂质浓度降到  $\sim 10^{15}/\text{厘米}^3$  时, 完全消失.

4. 在液  $\text{H}_2$  温度下, 对不同掺杂浓度 ( $\sim 10^{15} - \sim 10^{18}/\text{厘米}^3$ ) 的样品, 得到不同的谱线, 从而可以定性地设想杂质带随掺杂浓度增大而变宽的模型如图 4. 图中  $E_g$  为禁带宽度,

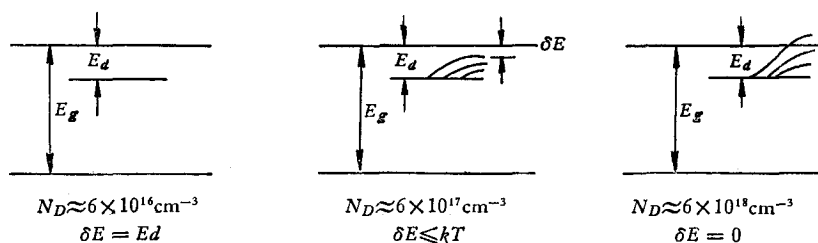


图 4 杂质带随杂质浓度变化的模型

$E_d$  为杂质电离能,  $\delta E$  是杂质带与导带间的能量间隔.

## 六、附 谱 綫 图

图 5 给出在  $300^\circ\text{K}$ ,  $77^\circ\text{K}$ ,  $20.4^\circ\text{K}$  等不同温度下, 对不同 P 原子浓度的样品在微波频率  $\nu_e = 9155\text{Mc}$  下获得的谱线. 这些样品的浓度是: 1P18—— $6.7 \times 10^{18}/\text{厘米}^3$ , 20P18—— $6.7 \times 10^{18}/\text{厘米}^3$ (经 HF 腐蚀), 3P17—— $6.8 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$ , 40P17—— $6.8 \times 10^{17}/\text{厘米}^3$ (经 HF 腐蚀), 5P16—— $5.6 \times 10^{16}/\text{厘米}^3$ , 6P16—— $1.3 \times 10^{16}/\text{厘米}^3$ , 7P15—— $2.2 \times 10^{15}$ , 其中 D 线是电子-核超精细结构谱线, C 线是传导电子自旋共振谱线, S 线是 Si 晶体表面缺陷中心谱线, G 线是有效电子-施主核对互作用谱线.

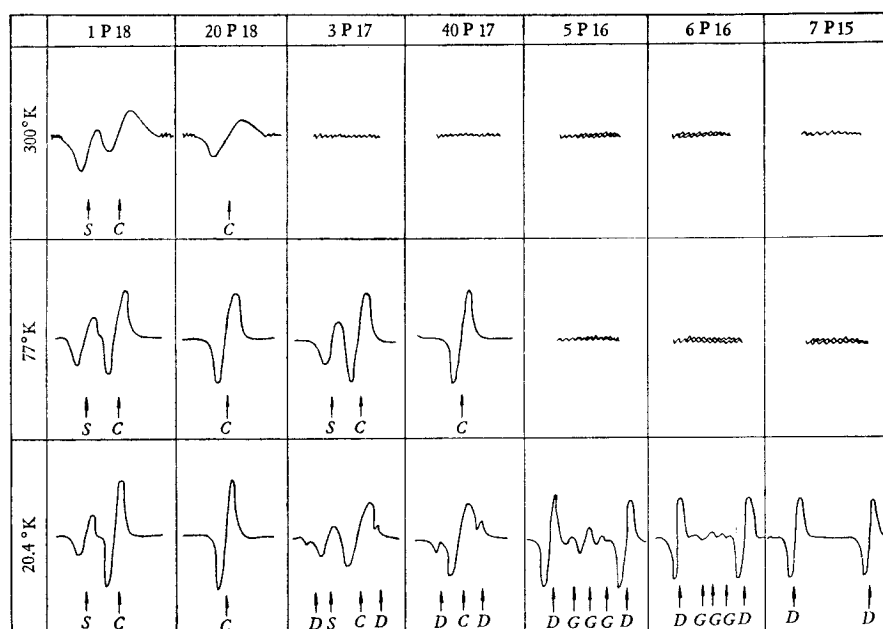


图 5 掺 P 的 Si 中电子自旋共振谱

本工作得到王守武先生的宝贵指导;物理所提供了使用液  $\text{H}_2$  等方面的方便;马国风、王长生和杨玉芬同志参加了许多实验工作,特一并致谢.

## 参 考 文 献

- [1] Portis, A. M., et al., *Phys. Rev.*, **90** (1953), 988.
- [2] Willenbrock, F. K., Bloembergen, N., *Phys. Rev.*, **19** (1953), 1281.
- [3] Fletcher, R. C., et al., *Phys. Rev.*, **94** (1954), 1392.
- [4] Fletcher, R. C., et al., *Phys. Rev.*, **95** (1954), 844.
- [5] Honig, A., *Phys. Rev.*, **96** (1954), 234.
- [6] Feher, G., *Phys. Rev.*, **114** (1959), 1219.
- [7] Feher, G., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **3** (1959), 25.
- [8] Feher, G., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **5** (1960), 309.
- [9] Ludwig, G. W., et al., *Phys. Chem. Solids*, **8** (1959), 490.
- [10] Woodburg, H. H., Ludwig, G. W., *Phys. Rev.*, **117** (1960), 102.

- [11] Bemski, G., *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 1195.
- [12] Bemski, G., et al., *J. Phys. & Chem. Solids*, **24** (1963), 1.
- [13] Feher, G., Gere, E. A., *Phys. Rev.*, **114** (1959), 1245.
- [14] Honig, A., Stupp, E., *Phys. Rev.*, **117** (1960), 69.
- [15] Almelch, N., Goldstein, B., *Phys. Rev.*, **128** (1962), 1568.
- [16] Bleckrode, R., et al., *Philips Res. Rep.*, **17** (1963), 513.
- [17] Bemski, G., *Phys. Rev. Lett.*, **4** (1960), 62.
- [18] Waltere, G. K., et al., *J. Appl. Phys.*, **32** (1961), 1854.
- [19] Elliott, R. J., *Phys. Rev.*, **96** (1954), 266.
- [20] Бонч-Бруевич, В. Л., *ФТТ*, **4** (1962), 2660.
- [21] Conwell, E. M., *Proc. IRE*, **46** (1958), 1281.

## ELECTRON SPIN RESONANCE IN PHOSPHORUS-DOPED SILICON

LIN HUNG-I CHENG JUNG SHUNG FA-HUA CHEN CHANG-LAN

(Academia Sinica)

### ABSTRACT

In this paper we studied the electron spin resonance in phosphorus-doped silicon, at room temperature and liquid nitrogen, liquid hydrogen temperatures as well as at their temperatures of lower vapour pressure. The concentration for phosphorus impurity is of  $\sim 10^{15}$ — $\sim 10^{18}$  atom/cm<sup>3</sup>. A double modulating spectrometer of 3 cm band was used.

In the experiments, spectral lines for conducting electrons, for surface imperfection centers and for hyperfine structure were observed. The results of experiments also showed the spectral line of interaction between effective electrons and donor nucleus pairs. The  $g$ -factor, the square of the electronic wave function at the donor nucleus,  $|\Psi(0)|^2$ , and the electron-nuclear hyperfine interaction constant  $a_D$  etc., were obtained at 14°K. Our results were approximately in agreement with those obtained by G. Feher<sup>[6]</sup> at 1.25°K, using electron-nuclear double resonance method.