

УДК 541.186

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИЙ НА СПЕКТРЫ ЭПР ДОНОРНЫХ ЦЕНТРОВ ЛИТИЯ И ЖЕЛЕЗА В МОНОИЗОТОПНОМ ^{28}Si

© 2013 г. А.А. Ежеский¹, С.А. Попков¹, А.В. Сухоруков¹, Д.В. Гусейнов², В.А. Гавва³,
А.В. Гусев³, Д.Г. Зверев⁴, N.V. Abrosimov⁵, H. Riemann⁵

¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

²НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского

³Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, Н. Новгород

⁴Казанский (Приволжский) федеральный университет

⁵Leibniz Institute for Crystal Growth, Berlin

ezhevski@phys.unn.ru

Поступила в редакцию 04.04.2013

Приводятся результаты исследований мелкого донорного центра лития и глубокого донора Fe^0 ($S=1$) в моноизотопном кремнии ^{28}Si . Благодаря значительному сужению линий спектров ЭПР исследована тонкая структура спектров для обоих центров. В случае донорного центра лития (для $1s T_2$ - и E -состояний) получены экспериментальные данные, подтверждающие роль внутренних деформаций в кристалле. По угловым зависимостям ширины линии ЭПР для триплетного состояния лития T_2 исследована анизотропия распределения деформаций, которая обнаружена и в случае введения в исходный кристалл ионов Fe^0 .

Ключевые слова: моноизотопный кремний, мелкий донорный центр, внутренние деформации, спиновый гамильтониан.

Введение

Известно [1], что наличие ядерного спина у изотопа ^{29}Si приводит к лигандным сверхтонким взаимодействиям (СТВ), неразрешенным в спектрах и вызывающим дополнительное, наряду с изотопическим беспорядком, уширение линий магнитного резонанса. Так, использование кремния, обогащенного изотопом до 99.99%, не имеющим ядерного спина (например, ^{28}Si), когда содержание изотопа ^{29}Si становится менее 0.01%, приводит к вкладу СТВ от ядер с массовым числом 29 менее 10^{-4} Э, что позволяет существенно увеличить разрешение в спектрах ЭПР и, следовательно, детально изучать структуру электронных состояний донорных центров. Такой вклад становится уже трудно измерить на фоне других механизмов уширения, связанных со спин-решеточными и спин-спиновыми взаимодействиями, упругими и электрическими полями дефектов, ВЧ-модуляцией магнитного поля.

Ярким примером проявления изотопических эффектов в спиновом резонансе с возможностью детального исследования структуры донорных состояний является центр лития в кремнии. Литий в отличие от доноров V группы является примесью внедрения, располагаясь в тетраэдрической междоузлии, и обладает инверсной системой уровней [2, 3]. Его синглетный $1s(A_1)$ -уровень лежит на 1.8 мэВ выше ор-

битально вырожденных уровней $1s(E)$ -дублета и $1s(T_2)$ -триплетта. Такая особенность позволяет исследовать структуру этих состояний методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Первые результаты по исследованию изолированных атомов лития в кремнии с природным изотопным составом ($\approx 10^{16}$ Li/cm³, $T=1.5$ К и 4.2 К) были получены в работе [3]. В отсутствие внешней нагрузки и при $T < 2.5$ К спектр состоял из серии анизотропных линий с эффективными факторами спектроскопического расщепления для всех линий $g \geq 2.000$. По предположению, сделанному в этой работе, спектры имели сложный характер вследствие пятикратного орбитального вырождения основного состояния (E и T_2). Спектр был чувствителен к прикладываемым малым напряжениям, и его структура существенно упрощалась при $T > 2.5$ К в результате спин-решеточной релаксации. Такое поведение связывалось с наличием спин-орбитального взаимодействия между различными состояниями триплетта T_2 и между E - и T_2 -состояниями. Кроме того, дополнительное расщепление этих состояний было вызвано случайными деформациями кристалла ($\sim (1 \div 2) \cdot 10^{-6}$) [3].

Теоретический формализм работы [3] был построен на том, что внутренние упругие поля очень малы и вызванные ими расщепления состояний дублета и триплетта значительно меньше расщеплений, обусловленных зеемановским и долин-орбитальными взаимодействиями. Спин-

орбитальное взаимодействие между состояниями «триплет – триплет» и «триплет – дублет» учитывалось как поправка во втором порядке теории возмущений, что давало положительный сдвиг g -фактора и значения $g > 2.000$ по сравнению с отрицательным сдвигом относительно g -фактора свободного электрона $g_e \approx 2.0023$, который дает решеточное спин-орбитальное взаимодействие. Такие значения g для лития (весь спектр, в отсутствие внешней деформации, простирался от 2.000 до 2.010 [3]) порождали, соответственно, высокие значения параметров спин-орбитальной связи λ (0.01 – 0.02 см⁻¹), которые выпадают из известного ряда значений для P, As, Sb, Bi [3].

Исследования мелкого донорного центра Li в моноизотопном ²⁸Si [4] проводились в образцах с достаточно высоким содержанием примеси кислорода ($N \geq 10^{16}$ см⁻³). Поэтому в спектре ЭПР присутствовали линии, относящиеся к комплексу LiO, что препятствовало детальному исследованию спектра изолированного лития [4]. Для наблюдения спектра от изолированных донорных атомов лития необходимо было повышать концентрацию лития выше концентрации кислорода. Так, в моноизотопном кремнии с содержанием лития $\sim 10^{18}$ см⁻³ [4] присутствовали два типа линий: тригональный спектр, аналогичный спектру от образцов с малой концентрацией, и тетрагональный, состоящий из двух линий ($g_{\parallel[100]} = 1.9992 \pm 0.0001$ и $g_{\perp} = 1.9983 \pm 0.0001$).

При исследовании кремния, обогащенного изотопом ²⁸Si (99.99%) с малым содержанием кислорода ($\sim 2 \cdot 10^{14}$ см⁻³ [5]), при низких температурах ($T = 3.8$ К) кроме линий, относящихся к триплетным состояниям, были обнаружены дополнительные линии от состояний дублета [6], не наблюдавшиеся в [4]. Спектры наблюдались без приложения внешней нагрузки к образцу, и их g -факторы были меньше двух, что существенно отличало их от спектров, полученных ранее в работе [3].

Теоретические и экспериментальные оценки, сделанные в [6] на основе анализа угловых зависимостей спектров с помощью спинового гамилтониана, в основу построения которого было положено предположение, что начальные расщепления состояний E и T_2 обусловлены внутренними деформациями, показали, что состояния донорных электронов лития и их g -факторы действительно существенно зависят от внутренних напряжений в кристалле, а также междолинных спин-орбитальных взаимодействий.

Для правильной интерпретации спектров спинового резонанса донорного центра лития и построения спинового гамилтониана необходимо было рассмотреть роль внутренних де-

формаций в кристалле при наблюдении спектров ЭПР основного $1s T_2$ - и E -состояний при $T = 3.8$ – 10 К с $g < 2.000$, что можно сделать на основе угловых зависимостей ширины линии парамагнитного резонанса, и исследовать анизотропию распределения деформаций. Кроме того, данные о распределении внутренних деформаций в исходных кристаллах можно было получить на основе исследования центра Fe^0 в кремнии, который должен создавать наименьшие напряжения в решетке кремния и, таким образом, служить тензочувствительным зондом [7], позволяющим определять вклад остаточных деформаций, создаваемых в процессе роста кристалла.

Согласно работе [8], Fe^0 в кремнии является примесью внедрения, встраиваясь, так же как и литий, в тетраэдрические междоузлия, но, в отличие от лития, имея схожий ковалентный радиус с кремнием, железо слабо деформирует решетку кристалла. В модели Людвиг–Вудбери [9] основное состояние иона железа Fe^0 является орбитальным синглетом $L=0, S=1$, и его $3d$ -оболочка содержит восемь электронов. В природном кремнии спектр ЭПР иона Fe^0 исследовался многими авторами [10]. В отсутствие внешних или внутренних деформаций кристалла спектр состоял бы из одиночной линии, уширенной при низких температурах неразрешенным сверхтонким взаимодействием с ядрами ²⁹Si. Однако наличие в кристалле внутренних деформаций, создаваемых точечными дефектами или дислокациями, приводит к дополнительному уширению спектра из-за возникающего различия в энергиях переходов $M = -1 \rightarrow 0$, $M = 0 \rightarrow +1$. Поэтому обычно резонансная линия имеет широкое основание и узкий пик в центре. Ширина линии в основании спектра меняется в зависимости от направления магнитного поля, а также от условий приготовления образца в пределах 3–10 Э для направления [111], что связывается с влиянием внутренних деформаций [11].

1. Методика эксперимента

Исследование образцов моноизотопного кремния с содержанием изотопа ²⁸Si 99.995%, легированных литием и железом, проводилось при гелиевых температурах (3.5–10 К) с использованием спектрометра BRUKER-EMXplus-10/12 с гелиевым криостатом и системой контроля температуры (3.8–300 К) ER 4112 HV. Образцы были получены из кристалла, выращенного методом бестигельной зонной плавки в атмосфере аргона (ИХВВ РАН [12]), и из бездислокационного кристалла, полученного методом бести-

гельной зонной плавки в вакууме (Leibniz Institute for Crystal Growth, Берлин [5]).

Концентрация кислорода в образцах составляла $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Примесь железа вводилась в процессе диффузионного отжига в кварцевой ампуле из источника Fe_2O_3 при $T=1200^\circ\text{C}$ в течение двух часов в атмосфере азота с последующей быстрой закалкой. Легирование литием проводилось в кварцевой ампуле при $T=300$ и 400°C в атмосфере азота в процессе диффузионного отжига с последующей быстрой или медленной закалкой. Перед диффузией поверхность образца размером $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$, вырезанного в направлении [110], натиралась кусочком металлического лития. Сразу после диффузии остатки металлического лития удалялись с поверхности образца с помощью HF.

2. Основные состояния донорного центра Li

2.1. Триплетные состояния Li

Как уже отмечалось выше, спектр ЭПР мелко-донорного центра лития в моноизотопном кремнии ^{28}Si состоит из линий, относящихся к триплетным T_{2z^-} , T_{2xy^-} и дублетным E -состояниям [6]. Известно, что триплетные состояния не возникают при гексагональном окружении лития (точечная группа D_{3d}), поэтому, так же как и в [3], будем считать, что атом лития внедряется в тетраэдрическое (точечная группа симметрии T_d), а не гексагональное междоузлие в кремнии. Триплетные состояния по своей природе магнитны ($\langle T_i | L_k | T_j \rangle \neq 0$), поэтому g -фактор, обладающий в этом случае аксиальной симметрией, может быть описан как

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta, \quad (1)$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} – g -факторы донорного электрона при ориентации магнитного поля вдоль и перпендикулярно оси долины зоны проводимости, θ – угол, который составляет магнитное поле с осью долины. Выражение (1) является результатом учета только зеемановского члена в спиновом гамильтониане и не учитывает другие взаимодействия, вызываемые, например, упругими деформациями и спин-орбитальной связью. Вследствие этого с помощью (1) нельзя описать экспериментальные спектры и различия в спектрах образцов с разными условиями получения.

В анализе угловых зависимостей спектров использовалась теоретическая модель, представленная в работе [6], в которой сначала рассматривается действие упругих полей, а поправки, связанные с зеемановской энергией и спин-

орбитальным взаимодействием, учитываются во втором порядке теории возмущений. Ниже представлены следующие выражения для компонент g -фактора для триплетных состояний:

$$\begin{aligned} g_z &= g_0 + 1/3(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\zeta_z^2 - 1) - \\ &- 6\lambda / \Delta'(1 + \zeta_z^2) - 4\lambda' / \Delta''(1 - \zeta_z^2), \\ g_x &= g_0 + 1/3(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\zeta_x^2 - 1) - \\ &- 6\lambda / \Delta'(1 + \zeta_x^2) - 4\lambda' / \Delta''(1 - \zeta_x^2), \\ g_y &= g_0 + 1/3(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\zeta_y^2 - 1) - \\ &- 6\lambda / \Delta'(1 + \zeta_y^2) - 4\lambda' / \Delta''(1 - \zeta_y^2), \end{aligned} \quad (2)$$

где ζ_x , ζ_y , ζ_z – направляющие косинусы магнитного поля относительно кубических осей кристалла, λ и λ' – параметры спин-орбитального (долин-орбитального) взаимодействия между состояниями триплет–триплет и триплет–дублет, соответственно, Δ' и Δ'' – параметры, отвечающие за расщепление состояний упругими полями, возникающими в кристалле, например в результате диффузии лития, g_0 – g -фактор электрона, локализованного на мелком доноре, в котором учтен решеточный спин-орбитальный вклад [12].

Теоретически рассчитанные зависимости положения линий ЭПР от направления магнитного поля относительно оси [100] кристалла в плоскости (0-11), с использованием выражений (2), а также экспериментальные зависимости представлены на рис. 1. Параметры спектров, входящие в выражения (2), с помощью которых удалось описать экспериментальные зависимости, приведены в подписи к рис. 1.

2.2. Дублетные состояния Li

Дублетное состояние E по своей природе не является магнитным, поскольку оператор углового момента не имеет ненулевых матричных элементов между состояниями дублета ($\langle E | L | E \rangle = 0$). Магнитные свойства дублета проявляются через взаимодействие с возбужденными состояниями (в случае расщепления в поле кубической симметрии D -терма таким состоянием является триплет [13]). Хорошо известно [13, 14], что спектр ЭПР дублета в этом случае представляется двумя симметрично расположенными линиями и описывается g -факторами:

$$g_{\pm} = g_1 \pm qg_2[1 - 3(\zeta_x^2\zeta_y^2 + \zeta_y^2\zeta_z^2 + \zeta_z^2\zeta_x^2)]^{1/2}, \quad (3)$$

где $g_1 = g_s - 4\lambda/\Delta$ и $g_2 = -4\lambda'/\Delta$, λ – параметр спин-орбитальной связи, Δ – расстояние между уровнями дублета и триплета, q – параметр подавления спин-орбитального взаимодействия вследствие динамического эффекта Яна–Теллера [13, 14].

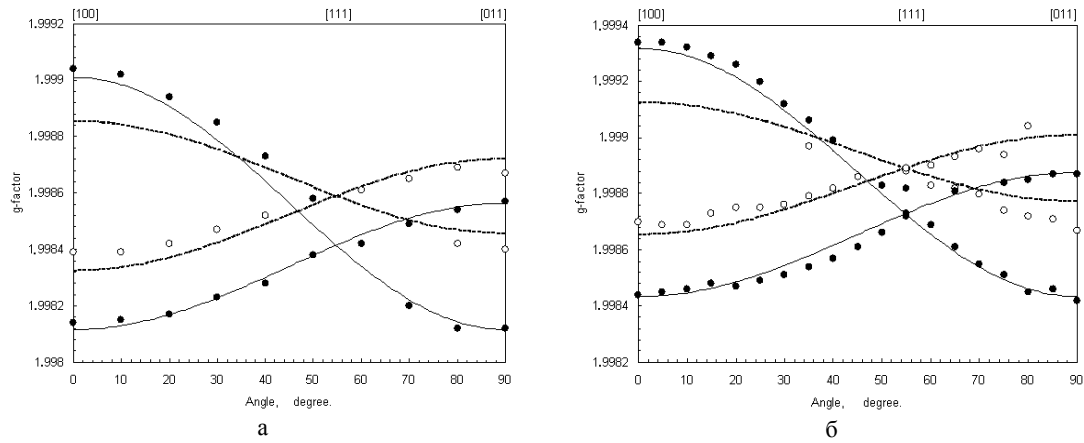


Рис. 1. Экспериментальные (триплет – черные кружки, дублет – светлые кружки) и рассчитанные (триплет – сплошные линии, дублет – пунктирные линии) зависимости положения линий ЭПР от направления магнитного поля относительно оси [100] кристалла в плоскости (0-11) образца ^{28}Si , легированного литием при $T=400^\circ\text{C}$ в течение 0.5 часа, без быстрой закалки; (а) – образец после диффузии хранился при температуре 77 К; (б) – тот же образец, но после выдерживания при комнатной температуре в течение суток. Параметры спектров: (а) – $g_{\parallel}=1.99935\pm 0.00005$, $g_{\perp}=1.99845\pm 0.00005$, $g_0=1.99886\pm 0.00005$, $\lambda/\Delta=1.00\cdot 10^{-5}$ и $\lambda'/\Delta=1.45\cdot 10^{-5}$ – триплет; $g_{\parallel}=1.99910\pm 0.00005$, $g_{\perp}=1.99869\pm 0.00005$, $g_0=1.99886\pm 0.00005$, $\lambda'/\Delta=1.78\cdot 10^{-5}$ – дублет; (б) – $g_{\parallel}=1.99904\pm 0.00005$, $g_{\perp}=1.99814\pm 0.00005$, $g_0=1.99886\pm 0.00005$, $\lambda/\Delta=3.72\cdot 10^{-5}$ и $\lambda'/\Delta=5.38\cdot 10^{-5}$ – триплет; $g_{\parallel}=1.99872\pm 0.00005$, $g_{\perp}=1.99839\pm 0.00005$, $g_0=1.99886\pm 0.00005$, $\lambda'/\Delta=6.13\cdot 10^{-5}$ – дублет

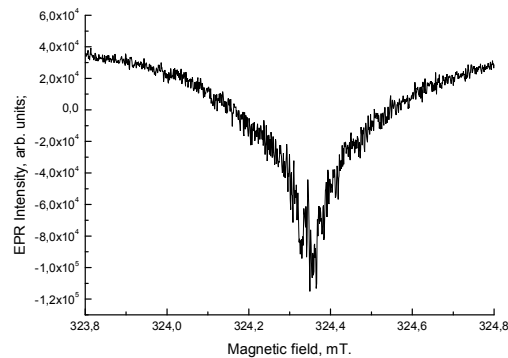


Рис. 2. ЭПР-спектр иона железа Fe^0 в образце моноизотопного кремния ^{28}Si (99.99%), при микроволновой мощности 10 дБ ~20 мВт

Экспериментально наблюдаемые линии ЭПР, которые мы относим к дублетным состояниям, так же как и для триплетных состояний, имеют g -факторы $g < 2.000$. Для описания таких спектров необходимо предположить начальное расщепление состояний дублета и триплетного полями внутренних упругих деформаций. Тогда выражение для g -фактора преобразовывается следующим образом:

$$g_{\pm} = g_0 - 4\lambda'/\Delta'' \mp (1/3(g_{\parallel} - g_{\perp}) + 2\lambda'/\Delta'') \times [1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2)]^{1/2}. \quad (4)$$

Здесь λ' – параметр долин-орбитального взаимодействия триплет–дублет, Δ'' – расстояние между уровнями дублета и триплетного, расщепленных полями внутренних упругих деформаций.

Теоретически рассчитанные угловые зависимости положения линий ЭПР от направления магнитного поля с использованием выражений

(4), а также экспериментальные зависимости представлены на рис. 1. Параметры спектров, описывающие экспериментальные зависимости для дублета, приведены в подписи к рис. 1.

3. Спектр ЭПР Fe^0 в моноизотопном кремнии ^{28}Si

При исследовании Fe^0 в моноизотопном кремнии ^{28}Si использовались образцы кремния, выращенного при различных условиях. Одна часть образцов была получена из кристалла, выращенного методом бестигельной зонной плавки в атмосфере аргона (ИХВВ РАН [12]) – образец 1, другая – из бездислокационного кристалла, полученного методом бестигельной зонной плавки в вакууме (Leibniz Institute for Crystal Growth, Берлин [5]) – образец 2. Примесь железа вводилась по методике, описанной выше.

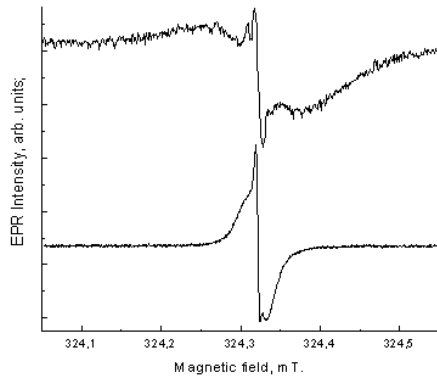


Рис. 3. Первая производная спектра ЭПР в образце 1 (верхний) и 2 (нижний) моноизотопного кремния ^{28}Si (99.99%) с примесью железа. Магнитное поле составляет угол 40° относительно оси [100] в плоскости (0-11). Измерения проведены при $T=30$ К и микроволновой мощности 0.6 мВт

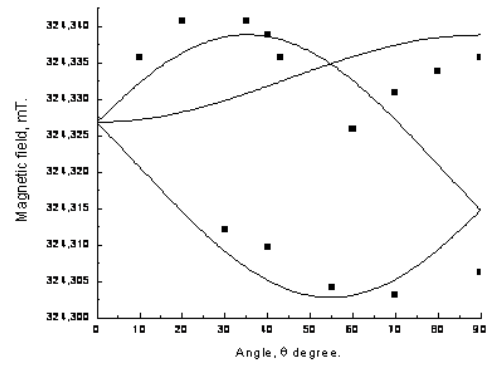


Рис. 4. Угловые зависимости положений анизотропных линий спектра ЭПР в образце 1 моноизотопного кремния ^{28}Si (99.99%) с примесью железа, соответствующие тригональной симметрии спектра ($g_{\parallel} \parallel [111]$); $g_{\parallel}=2.069919$, $g_{\perp}=2.069689$

Спектр ЭПР образца 1 моноизотопного кремния ^{28}Si с примесью железа на рис. 2 получен при одном из промежуточных значений микроволновой мощности (10 дБ~20 мВт, при $T=3.8$ К) и состоит из двух линий – широкой ($\Delta H_{pp} \approx 0.3$ мТл) и узкой ($\Delta H_{pp} \approx 0.01$ мТл), соответственно.

Как видно на рис. 2, форма широкой линии, при данных условиях эксперимента, имеет вид линии поглощения, а не ее первой производной. Отметим, что обе линии имеют сильную зависимость от поглощаемой микроволновой мощности. При этом широкая линия быстро исчезает с повышением микроволновой мощности, в отличие от узкой, которая становится интенсивнее. Таким образом, правильную форму первой производной линии поглощения (рис. 3) для перехода $M_s=-1 \rightarrow M_s=0$ $M_s=0 \rightarrow M_s=+1$ ($\Delta M_s=1$) можно было наблюдать не при всех температурах и мощностях микроволнового поля.

При повышении температуры наблюдалось изменение формы широкой линии. Она изменялась от формы линии поглощения к ее первой производной. Как видно на рис. 3, наблюдается широкая линия ($\Delta H_{pp} \approx 0.5$ мТл), в центре которой располагается узкая изотропная линия ($\Delta H_{pp} \approx 0.005$ мТл), а также анизотропные узкие линии, отстоящие от центральной линии, положения которых имеют угловую зависимость (рис. 4), соответствующую тригональной симметрии спектра ($g_{\parallel} \parallel [111]$).

О природе спектра с тригональной симметрией можно сделать предположение, что он относится к комплексу железа с одной из примесей в кремнии, которые остаются при зонной очистке кристалла. В качестве вероятного кандидата такого комплекса может быть FeC [15], поскольку наблюдаемые линии не имеют сверхтонкой структуры, что согласуется с малым содержанием изотопа углерода с ненулевым ядерным спином.

Детальный анализ спектров ЭПР центра Fe^0 показал, что изотопическое обогащение кремния бесспиновым изотопом приводит к существенному сужению центральной части спектра [16], относящейся к двухквантовому переходу $M_s=-1 \rightarrow M_s=+1$ ($\Delta M_s=2$), энергия которого значительно слабее зависит от действия деформации [17] по сравнению с переходами $M_s=-1 \rightarrow M_s=0$ $M_s=0 \rightarrow M_s=+1$ ($\Delta M_s=1$). Наличие двухквантового перехода подтвердилось тем, что в половинном магнитном поле наблюдалась узкая линия перехода $\Delta M_s=2$ (рис. 5).

В образце 2 моноизотопного кремния ^{28}Si анизотропная линия с тригональной симметрией не наблюдалась, а линия ЭПР, соответствующая переходу $M_s=-1 \rightarrow M_s=0$, $M_s=0 \rightarrow M_s=+1$ ($\Delta M_s=1$), оказалась в 20 раз уже, чем в образце 1. Исследования угловых зависимостей ширины линии $\Delta M_s=1$ (рис. 6) показали, что для обоих образцов они описываются тетрагональной симметрией.

Анализ спектров ЭПР парамагнитных ионов со спином $S > 1/2$ для Ni^{2+} , Fe^{2+} в MgO проводился в [17, 18], результаты которого можно применить и для центра Fe^0 в кремнии.

Спиновый гамильтониан для $S=1$ с учетом деформаций можно записать по аналогии с [18]:

$$\hat{H} = g\mu_B HS + \varepsilon \left(S_z^2 - \frac{2}{3} \right), \quad (5)$$

$$\varepsilon = G_{11}P / (C_{11} - C_{12}), \quad (6)$$

где G_{11} – деформационный потенциал для Fe^0 в Si, C_{11} и C_{12} – константы жесткости для кремния.

Согласно [17], уширение линии ЭПР в результате действия деформаций в кристалле можно выразить через ширину Δ функции распределения деформаций в кристалле:

$$\Delta H_{pp} = 2\sqrt{3}G_{11}\Delta / (g\mu_B). \quad (7)$$

Для парамагнитного центра Fe^0 в Si значение G_{11} можно найти из данных по расщеплению

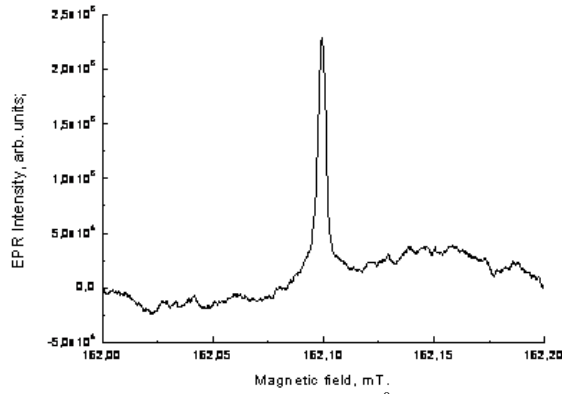


Рис. 5. ЭПР-спектр иона железа Fe^0 в образце моноизотопного кремния ^{28}Si в половинном поле

линии ЭПР при приложении одноосного давления [8]. Согласно этим данным, расщепление составляет 14 мТл при нагрузке 2 кГ/см^2 . Это дает значение $G_{11} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$.

Тогда, используя значения ширины линии ЭПР, измеренной (рис. 6) для направления магнитного поля параллельно тетрагональной оси [100], можно найти величину Δ , основной вклад в которую дают деформации, создаваемые дефектами кристалла: точечными дефектами и дислокациями в кремнии.

Для образца 1 ширина линии $\Delta H_{pp} = 0.5 \text{ мТл}$, тогда $\Delta = 4.6 \cdot 10^{-6}$, а для образца 2 $\Delta H_{pp} = 0.025 \text{ мТл}$ и $\Delta = 2.5 \cdot 10^{-7}$.

Если дислокации дают основной вклад в Δ , то можно оценить плотность дислокаций в кристалле n , воспользовавшись выражением, связывающим плотность дислокаций с величиной деформации $e = \sqrt{n} (10^{-8} \text{ см})$ [19]. Тогда для образца 1 $n = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, а для образца 2 $n = 6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$.

В работе [17] указывалось на то, что необходимо рассматривать функции распределения для диагональных и недиагональных деформаций e_{ii} и e_{ij} , с различными ширинами Δ и δ , соответственно:

$$P(e_{ii}) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{e_{ii}^2 + \Delta^2}, \quad (8)$$

$$P(e_{ij}) = \frac{\delta}{\pi} \frac{1}{e_{ij}^2 + \delta^2}, \quad i \neq j.$$

Однако анализ угловых зависимостей ΔH рассмотрен не был. Угловые зависимости были проанализированы в работах [7, 20], где исследовалось неоднородное уширение линии ЭПР (ΔH_{pp}) междоузельного центра Fe^0 точечными дефектами, распределенными однородно в объемном образце.

Спиновый гамильтониан для центров со спином $S > 1/2$ в [7] записывался с учетом деформационной составляющей:

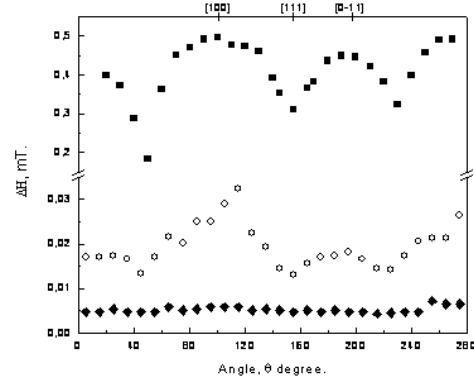


Рис. 6. Угловые зависимости ширины линий ЭПР для образцов 1 и 2, соответствующих переходам $\Delta M_s = 1$ (квадраты – для образца 1 и кружки – для образца 2) и $\Delta M_s = 2$ (ромбы – для образца 2)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_s, \quad (9)$$

где \hat{H}_s описывает деформационный вклад, который можно представить как

$$\hat{H}_s = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} S_\alpha S_\beta e_{\gamma\delta}, \quad (10)$$

$e_{\gamma\delta}$ – компоненты тензора деформации, $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ – спин-фононные константы.

Согласно [7], уширение линии ЭПР в результате действия деформаций в кристалле можно получить через сдвиг резонансной частоты, используя \hat{H}_s в первом порядке теории возмущения и зеемановский гамильтониан, выбранный в качестве нулевого:

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{5} \pi^2 \sqrt{7} \frac{(2M-1)G_{11}}{g\mu_B} |nA| \Phi_G^{1/2}(h), \quad (11)$$

где угловая зависимость определяется функцией

$$\Phi_G(h) = 1 - 3F \left[1 - \left(\frac{4G_{44}}{3G_{11}} \right)^2 \right],$$

$$F = h_x^2 h_y^2 + h_x^2 h_z^2 + h_y^2 h_z^2, \quad (12)$$

M – проекция спина на направление магнитного поля \mathbf{H} ; h_α^2 – компоненты единичных векторов в системе кубического кристалла, направленных вдоль \mathbf{H} ; G_{11} , G_{44} – спин-фононные константы. Таким образом, ширина линии ЭПР пропорциональна модулю $|nA|$ и не зависит от линейных характеристик дефекта (r).

В качестве параметра, отвечающего за внутренние упругие напряжения, создаваемые дефектом, в работе [20] использовалась величина $|nA|$, где A – константа, аналогичная электрическому заряду, n – концентрация точечных дефектов. В основе приближения [20] лежит тот факт, что функция распределения дефектов $\rho(r)$ ограничена областью $r > r_0 > r_d$ (где r_d – радиус дефекта, r_0 – характерные размеры дефектной об-

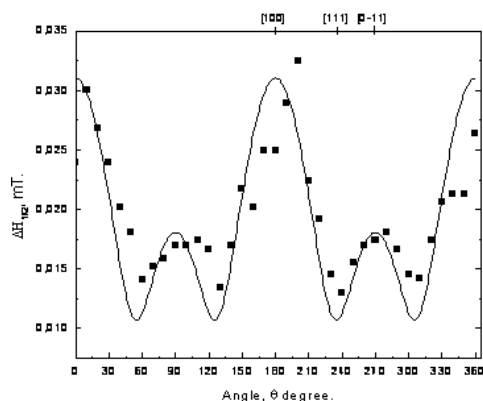


Рис. 7. Угловая зависимость ширины линии ЭПР Fe^0 для линии, соответствующей переходу $\Delta M_s=1$ образца 1

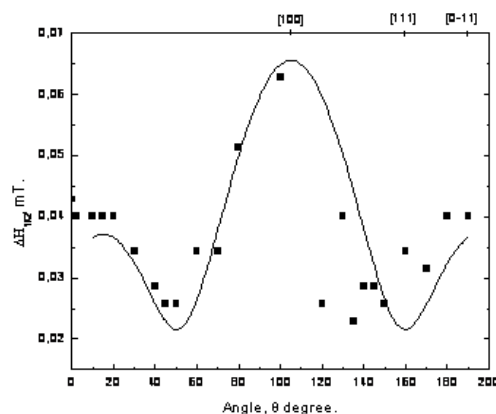


Рис. 8. Угловая зависимость ширины линии, соответствующей триплетному состоянию T_{2z} лития. Параметры спектра: $g=1.99830\pm 0.00005$, $\lambda/\Delta_T=3.72\cdot 10^{-5}$ и $\lambda'/\Delta_T=5.38\cdot 10^{-5}$, $\Delta=5\cdot 10^{-6}$

ласти). Это дает возможность использовать подобное приближение и для линейных дефектов.

С использованием выражения (11) был проведен теоретический анализ для образца 1, результаты которого представлены на рис. 7, где значения констант G_{11} и G_{44} примесного центра Fe^0 в Si были получены способом, описанным выше.

В качестве основного подгоночного параметра, как уже было отмечено, использовалась величина $|nA|$. В образце 2 значение, используемое для описания эксперимента, составило $|nA|\sim 1\cdot 10^{-8}$, что на два порядка меньше, чем в работе [20]. Это согласуется с тем, что в образце 2 концентрация фоновой примеси, такой как кислород, составляет $\sim 2\cdot 10^{14}\text{ см}^{-3}$, в отличие от образцов кремния, которые использовались при измерении в работах [20].

4. Влияние внутренних деформаций на спектры ЭПР Li в ^{28}Si

Как уже указывалось выше, спектр ЭПР основного состояния донорного центра лития в моноизотопном кремнии ^{28}Si состоит из линий, относящихся к триплетным T_{2z^-} , T_{2xy^-} и дублетным E -состояниям, которые, как предполагалось в [6], расщепляются под действием внутренних деформаций кристалла. Наличие внутренних деформаций при исследовании спектров ЭПР иона лития проявляется также в том, что поведение угловых зависимостей положений линий спектров, а также их интенсивностей существенно зависит от истории образца, т.е. от условий их получения [6].

Мы исследовали угловую зависимость ширины линии, соответствующей триплетному состоянию T_{2z} . Как видно из рис. 8, характер зависимости совпадает с зависимостью для иона Fe^0 , что свидетельствует о том, что деформа-

ции создаются одним типом дефектов, как в случае иона железа, так и лития в кремнии. В работе [6] были сделаны оценки внутренних деформаций кристалла кремния, действующих на состояния лития. Полученное значение $6\cdot 10^{-6}$ более чем в 20 раз превышает значение деформации кремния, оцененное в образце 2 по уширению спектра иона Fe^0 . Следовательно, значительные внутренние деформации в кристалле создаются дефектами, вносимыми при диффузии лития. Возможно, такими дефектами являются дислокации, которые создаются при распространении фронта диффузии лития из поверхностного металлического слоя.

Механизм влияния деформаций на ширину линии ЭПР донорного центра лития отличается от механизма, описанного выше для Fe^0 в кремнии. Для мелких донорных центров (примесей V группы) наиболее существенными механизмами являются смещение g -фактора и изменение сверхтонкого взаимодействия при деформации [21]. Для лития механизм, связанный со сверхтонким взаимодействием, несуществен, поскольку основное состояние не является синглетным. В механизме, связанном со смещением g -фактора, могут проявляться два эффекта: перезаполнение долин и изменение вклада спин-орбитального (долин-орбитального) взаимодействия из-за изменения расстояний между состояниями триплета и дублета. Первый механизм более существен для традиционных доноров [22]. Таким образом, для лития можно записать:

$$\Delta H = \left| \frac{\partial g}{\partial e} \right| \frac{H}{g} \Delta, \quad (13)$$

где Δ – ширина функции распределения деформаций. Отношение $\left| \frac{\partial g}{\partial e} \right|$ определяется через λ/Δ_T и составляет, согласно [6], значение $5\cdot 10^{-5}$.

Используя аналогичный [7, 23] подход в определении неоднородного уширения линии ЭПР, где функция распределения деформаций рассматривалась с учетом угловой зависимости, выражение для ΔH можно записать в следующем виде:

$$\Delta H = \left[6 \frac{\lambda}{\Delta_T} \frac{1}{\varepsilon} \frac{H}{g} \Delta(1 + \zeta_z^2) + 4 \frac{\lambda}{\Delta_T} \frac{1}{\varepsilon} \frac{H}{g} \Delta(1 - \zeta_z^2) \right] \Phi_i^{1/2}, \quad (14)$$

где угловая зависимость определяется функцией

$$\Phi_i = 1 - 3F \left[1 - \left(\frac{4G_{44}}{3G_{11}} \right)^2 \right], \quad (15)$$

$$F = \sin^2 \theta \left(1 - \frac{3}{4} \sin^2 \theta \right).$$

Таким образом, в качестве варьируемого параметра выступает величина Δ .

Теоретически рассчитанная зависимость ΔH линий ЭПР от направления магнитного поля, соответствующая триплетному состоянию T_{2z} лития, с использованием выражений (14), (15), а также экспериментальная зависимость представлены на рис. 8. Параметры зависимости, входящие в выражения (14), с помощью которых удалось описать экспериментальные данные, приведены в подписи к рис. 8.

Таким образом, использование значений параметров спинового гамильтониана, определенных в [6], дает хорошее согласие с найденным вкладом деформаций в ширину линии триплета T_{2z} . Это означает, что, хотя параметры расщепления триплетных и дублетных состояний Δ в [6] незначительно превышали энергии зеемановского расщепления, учет долин-орбитального взаимодействия во втором порядке теории возмущений по отношению к расщеплению за счет деформаций правильно описывает экспериментальные данные в [16] и данной работе.

Выводы

Таким образом, в моноизотопном кремнии ^{28}Si благодаря значительному сужению линий спектров ЭПР исследована тонкая структура спектров мелкого донорного центра лития и глубокого донора Fe^0 ($S=1$), занимающих тетраэдрические междоузлия в решетке кремния. В случае донорного центра лития получены экспериментальные данные, подтверждающие роль внутренних деформаций в кристалле, при наблюдении спектров ЭПР основного $1s$ T_2 - и E -состояний при $T=3.8-10$ К с $g < 2.000$. По угловым зависимостям ширины линии парамагнитного резонанса, соответствующей триплетному состоянию лития T_{2z} , исследована анизотропия

взаимодействий, вызывающих неоднородное уширение линий за счет деформаций, имеющая, как оказалось, тетрагональный характер. Такая же анизотропия обнаружена и в случае введения в исходный кристалл ионов Fe^0 на основе исследования угловых зависимостей ширины линий ЭПР, обусловленных переходами $-1 \rightarrow 0$ и $0 \rightarrow +1$ ($\Delta M_s=1$), в сравнении с переходом $-1 \rightarrow +1$ ($\Delta M_s=2$).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, грант №12-02-00576-а.

Список литературы

1. Emtsev-Jr. V.V., Ammerlaan C.A.J., Ezhevskii A.A., Gusev A.V. // *Physica B*. 2006. V. 45. P. 376–376.
2. Aggarwal R.L., Fisher P., Mourzine V., Ramdas A.K. // *Phys Rev*. 1965. V. 138. P. A882–A882.
3. Watkins G.D., Ham F.S. // *Phys. Rev*. 1970. V. 1. P. 4071–4098.
4. Ezhevskii A.A., Gusev A.V., Soukhorukov A.V., Guseinov D.V. // *Physica B*. 2009. V. 404. P. 5063–5065.
5. Becker P., Pohl H.-J., Riemann H., Abrosimov N.V. // *Phys. Status Solidi A*. 2010. V. 207. P. 49–66.
6. Ежевский А.А., Гусейнов Д.В., Сухоруков А.В. и др. // *ФТП*. 2012. Т. 46. С. 1468–1474.
7. Бугай А.А., Кустов В.Е., Шаховцов В.И. и др. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. С. 1824–1829.
8. Ludwig G.W., Woodbury H.H. // *Phys. Rev*. 1958. V. 117. P. 102–108.
9. Ludwig G.W., Woodbury H.H. // *Solid State Physics / Ed. F. Seitz, D. Turnbull*. 1962. V. 13. P. 223–304.
10. Ludwig G.W., Woodbury H.H., Carlson R.O. // *Phys. Rev. Lett*. 1958. V. 1. P. 295–296.
11. Feher G. // *Phys. Rev*. 1959. V. 114. P. 1219–1244.
12. Гусев А.В., Гавва В.А., Козырев Е.А. // *Перспективные материалы*. 2010. Т. 8. С. 366–369.
13. Ham F.S. // *Phys. Rev*. 1965. V. 138. P. A1727–A1740.
14. Абрагам А., Блيني Б. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. М.: Мир, 1973. Т. 2. 351 с.
15. Ammerlaan C.A.J. Private communication. 2010.
16. Ежевский А.А., Гусейнов Д.В., Сухоруков А.В. и др. // *ФТП*. 2013. Т. 47. С. 168–173.
17. McMahon D.H. // *Phys. Rev*. 1964. V. 134. P. A128–A139.
18. Smith S.R.P., Dravnieks F., Vertz J.E. // *Phys. Rev*. 1969. V. 178. P. 471–480.
19. Kohn W. // *Solid State Physics / Ed. F. Seitz, D. Turnbull*. 1962. V. 5. P. 306–320.
20. Кустов В.Е., Мильвидский М.Г., Семенов Ю.Г. и др. // *ФТП*. 1986. Т. 20. С. 270–274.
21. Wilson D.K. // *Phys. Rev*. 1964. V. 134. P. A265–A285.
22. Wilson D.K., Feher G. // *Phys. Rev*. 1961. V. 124. P. 1068–1083.
23. Колоскова Н.Г. // *ФТТ*. 1963. Т. 5. С. 62–65.

**THE EFFECT OF STRAINS ON EPR SPECTRA OF LITHIUM AND IRON DONOR CENTERS
IN MONOISOTOPIC ^{28}Si**

*A.A. Ezhevskii, S.A. Popkov, A.V. Sukhorukov, D.V. Guseinov, V.A. Gavva, A.V. Gusev,
D.G. Zverev, N.V. Abrosimov, H. Riemann*

The results of studies of a lithium shallow-donor center and a Fe^0 deep donor ($S=1$) in mono-isotopic silicon ^{28}Si are presented. Due to considerable narrowing of EPR spectral lines, the article studies the fine spectral structure for both centres which occupy tetrahedral interstitials in a silicon lattice. In the case of the lithium donor center, the experimental data confirm the role of crystal internal strains according to the observations of $1s(T_2)$ and $1s(E)$ states. The strain distribution anisotropy has been investigated by angular dependences of the EPR linewidth, which corresponds to the lithium triplet state T_{2z} . A similar anisotropy has also been observed in the case of the introduction of Fe^0 ions into the initial crystal. This effect has been studied by angular dependences of the EPR linewidth caused by the transitions $-1 \rightarrow 0$ and $0 \rightarrow +1$ ($\Delta M_s=1$), as compared with the transition $-1 \rightarrow +1$ ($\Delta M_s=2$).

Keywords: monoisotopic silicon, shallow donor centre, internal strains, spin-Hamiltonian.