

Исследование структуры основного состояния донорного центра лития в кремнии, обогащенном изотопом ^{28}Si , и влияния на нее внутренних деформаций кристалла

© А.А. Ежевский[¶], С.А. Попков, А.В. Сухоруков, Д.В. Гусейнов, N.V. Abrosimov*, H. Riemann*

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950, Нижний Новгород, Россия

* Leibnitz Institute for Crystal Growth,
D-12489 Berlin, Germany

(Получена 25 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

При исследовании кремния, обогащенного изотопом ^{28}Si с малым содержанием кислорода ($N \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) при низких температурах ($T = 3.8 \text{ К}$) обнаружено семейство спектров ЭПР с анизотропными g -факторами, связанных с изолированным донорным центром Li, линии которых относятся к триплетным и дублетным состояниям. Спектры исследовались как без приложения, так и с приложением внешней нагрузки к образцу, и их g -факторы были меньше двух ($g < 2.000$), что существенно отличает их от спектров, полученных в более ранних работах. Исходя из теоретических и экспериментальных оценок, сделанных на основе анализа спектров с помощью спинового гамильтониана, установлено, что состояния донорных электронов лития и их g -факторы существенно зависят от внутренних напряжений в кристалле, а также междолинных спин-орбитальных взаимодействий.

1. Введение

Несмотря на то что спин-орбитальные расщепления состояний мелких доноров в кремнии малы по сравнению с таковыми в свободных атомах, спин-орбитальные взаимодействия играют важную роль в оптической спектроскопии и спектроскопии спинового резонанса донорных состояний, а также в релаксационных процессах донорных электронов и их спинов. В кремнии с природной композицией изотопов ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si эти расщепления наблюдались лишь для Bi и Sb в оптических спектрах возбуждения [1]. Изотопический беспорядок и неразрешенная сверхтонкая структура приводят к уширению спектральных линий. Применение кремния, обогащенного одним изотопом, по сравнению с природным кремнием в оптической спектроскопии и спектроскопии спинового магнитного резонанса позволяет более детально изучать структуру донорных состояний.

Литий в отличие от доноров V группы является примесью внедрения, располагаясь в тетраэдрическом междоузлии, и обладает инверсной системой уровней [2,3]. Его синглетный $1s(A_1)$ уровень лежит на 1.8 мэВ выше орбитально вырожденных уровней $1s(E)$ -дублета и $1s(T_2)$ -триплета. Эта особенность позволяет исследовать структуру этих состояний методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Впервые спектры ЭПР изолированных атомов лития в кремнии (концентрация $N_{\text{Li}} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, температура $T = 1.5$ и 4.2 К) были исследованы в работе [3]. Ниже 2.5 К в отсутствие внешней нагрузки спектр состоял из серии анизотропных линий с эффективными факторами спектроскопического расщепления для всех линий $g \geq 2.000$. По предположению, сделанному в данной работе, спектры имели сложный характер вследствие

пятикратного орбитального вырождения основного $1s$ состояния, включающего в себя дублет E и триплет T_2 . Спектр был чувствителен к прикладываемым малым механическим напряжениям, и его структура существенно упрощалась при $T > 2.5 \text{ К}$ в результате спин-решеточной релаксации. Такое поведение связывалось с наличием спин-орбитального взаимодействия между различными состояниями триплета T_2 и между E и T_2 состояниями. Кроме того, дополнительное расщепление этих состояний было вызвано случайными деформациями кристалла величиной порядка $(1-2) \cdot 10^{-6}$ [3]. При одноосном сжатии кристалла вдоль оси $[001]$ или растяжении вдоль $[011]$ спектр ЭПР состоял из одной анизотропной линии с аксиальной симметрией с главной осью $[001]$ и $g_{\parallel} = 1.9997$, $g_{\perp} = 1.9987$ в отличие от спектра с $g > 2.000$ в отсутствие внешнего напряжения. Авторы [3] объясняли это тем, что при деформации образца в выделенном направлении снимается вырождение основного состояния. Таким образом, среди триплетных состояний T_{2x} , T_{2y} , T_{2z} остается только одно, ось проекции которого совпадает с направлением деформации. Линии спектров двойного электронно-ядерного резонанса (^7Li , ^6Li , ^{29}Si) наблюдались только при внешнем одноосном давлении.

В работе [3] считалось, что внутренние упругие поля очень малы и вызванные ими расщепления состояний дублета и триплета значительно меньше расщеплений, обусловленных зеемановским и долин-орбитальным взаимодействиями. Спин-орбитальное взаимодействие между состояниями „триплет–триплет“ и „триплет–дублет“ учитывалось как поправка во 2-м 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-орбиталь-

[¶] E-mail: ezhevski@phys.unn.ru

ное взаимодействие. Такие значения g для лития (весь спектр, в отсутствие внешней деформации, простирался от 2.000 до 2.010 [3]) порождают соответственно высокие значения параметров спин-орбитальной связи λ ($0.01-0.02 \text{ см}^{-1}$), которые выпадают из известного ряда значений для P, As, Sb, Bi [3], что в свою очередь затрудняло интерпретацию экспериментальных данных. Недостаточно высокое разрешение спектров ЭПР в кремнии с природным содержанием изотопов вследствие уширения линий из-за изотопического беспорядка и неразрешенного сверхтонкого взаимодействия с лигандными ядрами изотопа ^{29}Si существенно ограничивало возможность анализа экспериментальных спектров.

В работах [4,5] было показано, что использование кремния, обогащенного изотопом, не имеющим ядерного спина (например, ^{28}Si), позволяет существенно увеличить разрешение в спектрах ЭПР, что важно при изучении структуры и электронных свойств донорных центров в кристаллах.

Ранее [4] исследования мелкого донорного центра Li в моноизотопном кремнии ^{28}Si проводились в образцах с достаточно высоким содержанием примеси кислорода ($N \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Поэтому присутствие в спектре ЭПР линий, относящихся к комплексу LiO, затрудняло детальное изучение структуры и угловых зависимостей спектра, обусловленного изолированными атомами лития. В таких образцах при введении малой концентрации лития ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) при температурах 3.5–20 K наблюдался только тригональный спектр ЭПР комплекса LiO ($g_{\parallel[111]} = 1.9973 \pm 0.0001$, $g_{\perp} = 1.9988 \pm 0.0001$) с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона на литии с ядерным спином ^7Li [4].

Для наблюдения спектра от изолированных донорных атомов лития необходимо было повышать концентрацию лития выше концентрации кислорода. Так, в моноизотопном кремнии с содержанием лития $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [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 $g_{\perp} = 1.9983 \pm 0.0001$). Использование кремния, обогащенного изотопом ^{28}Si (99.99%), позволило впервые наблюдать хорошо разрешенную сверхтонкую структуру тригональной части спектра. При этом в [4] впервые был получен спектр ЭПР тетрагональной симметрии без приложения внешнего упругого напряжения в отличие от [3]. Важно отметить, что одновременно с работой [4] в работе [6] наблюдался аналогичный тетрагональный спектр ($g_{\parallel[100]} = 1.9996 \pm 0.0001$ и $g_{\perp} = 1.9986 \pm 0.0001$) в бескислородном кремнии с природной композицией изотопов, легированном литием.

В образцах моноизотопного кремния ^{28}Si с малым содержанием примеси кислорода ($\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) при $T = 3.5 \text{ K}$ нам впервые удалось наблюдать линии спектра ЭПР с $g < 2$ триплета и дублета основного со-

стояния $1s$ лития без внешней одноосной деформации кристалла. Наблюдение спектра триплета и дублета с $g < 2$ существенно меняет интерпретацию спектров по сравнению с ранее наблюдаемыми спектрами с $g > 2$ [3] и позволяет преодолеть трудности в интерпретации результатов и их теоретическом описании, с которыми столкнулись авторы работы [3]. Кроме того, полученные спектры дают возможность исследовать спин-орбитальное расщепление орбитально вырожденных $1s$ донорных состояний изолированного лития в кремнии, обогащенном изотопом ^{28}Si , и исследовать влияние внутренних и внешних напряжений в кристалле на структуру $1s$ состояний.

2. Методика эксперимента

Исследования образцов моноизотопного кремния с содержанием изотопа ^{28}Si 99.995%, легированных литием, проводились при гелиевых температурах 3.5–10 K с использованием спектрометра BRUKER-EMXplus-10/12 с гелиевым криостатом и системой контроля температуры 3.8–300 K ER 4112 HV. Образцы были приготовлены в Leibnitz Institute for Crystal Growth (IKZ, Берлин) из кристалла, полученного методом бестигельной зонной плавки в вакууме [7]. Концентрация кислорода в образцах составляла $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. 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 $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}$, вырезанного в направлении $[110]$, натиралась кусочком металлического лития. Сразу после диффузии остатки металлического лития удалялись с поверхности образца с помощью HF. Измерения спектров при приложении одноосной нагрузки к образцу ($\leq 100 \text{ кГ/см}^2$) проводились с использованием гелиевого криостата и специально изготовленного держателя, исключающего риск разрушения кварцевой ампулы с образцом и деталей криостата. Давление к образцу передавалось через нагружаемый металлический стержень из нержавеющей немагнитной стали, помещенный внутри кварцевой трубки ($d = 3 \text{ мм}$) с образцом. Для предотвращения нагрева образца между образцом и металлическим стержнем помещался стержень из фторопласта.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Угловые зависимости спектров ЭПР

При исследовании кремния ^{28}Si с малым содержанием кислорода ($N = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) при низких температурах ($T = 3.8 \text{ K}$) без приложения внешней нагрузки к образцу нами были обнаружены дополнительные линии, не наблюдавшиеся в работах [3,4,6] (рис. 1). Спектры

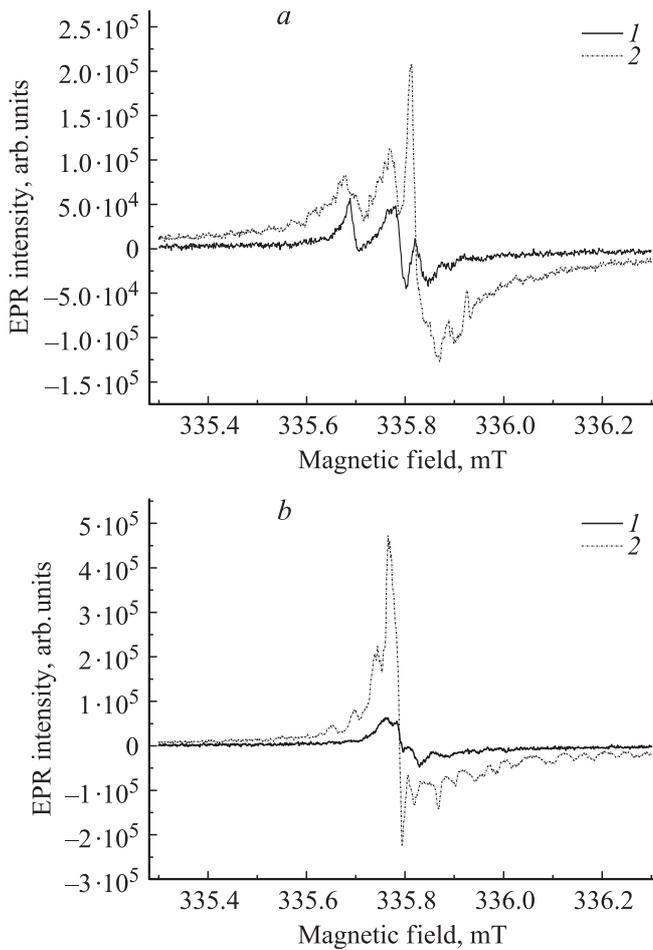


Рис. 1. Спектры ЭПР (EPR) для образца ^{28}Si , легированного литием, с содержанием кислорода $N \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$: *a* — для направлений магнитного поля вдоль оси [100] кристалла и *b* — для [110]. 1 — без внешней нагрузки, 2 — с приложением внешней нагрузки (сжатие кристалла по оси $[0\bar{1}1]$: *a* — 50 и *b* — 100 кГ/см^2).

регистрировались в области магнитных полей, соответствующих $g < 2.0000$, что существенно отличало их от спектров, полученных в работе [3]. Спектр ЭПР комплекса LiO при $T = 3.8 \text{ К}$ в этом случае не наблюдался.

Линии в спектрах ЭПР образцов, различающихся температурными режимами, при которых осуществлялось легирование образца, процессами закаливания образца и температурами последующего отжига или хранения, имели близкие, однако несколько различающиеся значения g -факторов, поэтому следует отметить, что экспериментально наблюдалось семейство спектров ЭПР.

Исследования угловых зависимостей g -факторов показали, что две линии имеют тетрагональную симметрию, характерную для триплетных состояний электрона, локализованного на изолированном атоме мелкого донора в кремнии [8]. Эти спектры близки по параметрам к спектрам, наблюдавшимся ранее в образцах ^{28}Si без приложения внешней нагрузки одновременно с линией комплекса LiO [4] в работе [6] в природном кремнии,

легированном литием, а также в работе [3] при одностороннем растяжении образца вдоль направления [110]. Другие две линии имеют анизотропию, характерную для состояний дублета [9,10]. Угловые зависимости представлены на рис. 2 для образца ^{28}Si , легированного

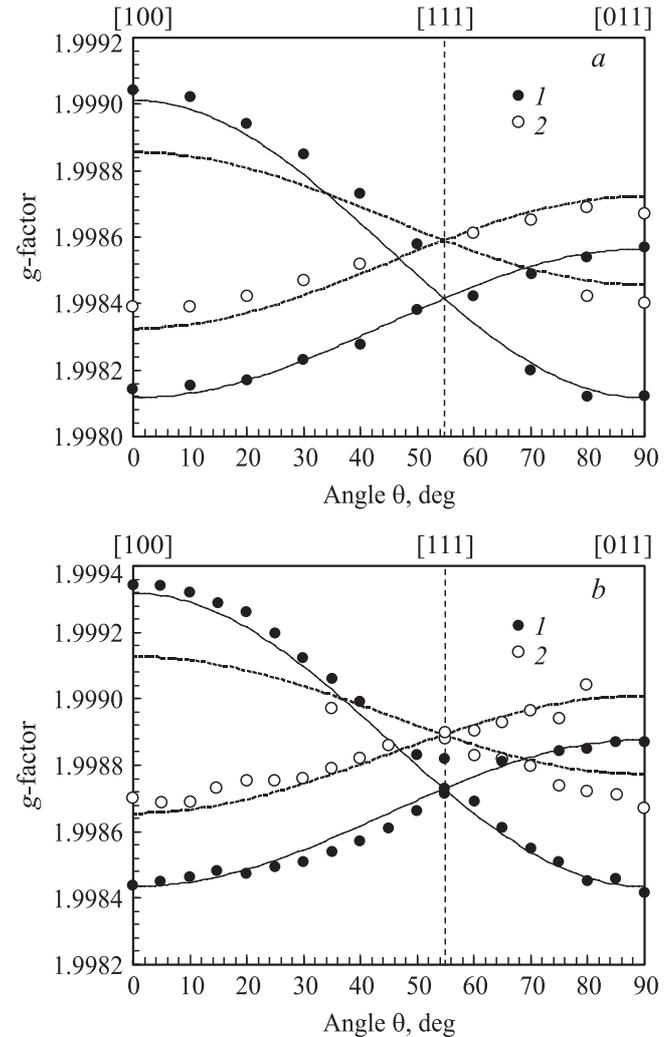


Рис. 2. Экспериментальные (триплет — 1, дублет — 2) и рассчитанные (сплошные линии — триплет, пунктирные — дублет) зависимости положения линий ЭПР от направления магнитного поля относительно оси [100] кристалла в плоскости $(0\bar{1}1)$ образца ^{28}Si , легированного литием при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 0.5 ч, без быстрой закалки. *a* — образец после диффузии хранился при температуре 77 К. *b* — тот же образец, но после выдерживания при комнатной температуре в течение суток. Параметры спектров: *a* — $g_{\parallel} = 1.99935 \pm 0.00005$, $g_{\perp} = 1.99845 \pm 0.00005$, $g_0 = 1.99886 \pm 0.00005$, $\lambda/\Delta = 1.00 \cdot 10^{-5}$ 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; *b* — $g_{\parallel} = 1.99904 \pm 0.00005$, $g_{\perp} = 1.99814 \pm 0.00005$, $g_0 = 1.99886 \pm 0.00005$, $\lambda/\Delta = 3.72 \cdot 10^{-5}$ 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.

литием при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 0.5 ч. Как видно из рисунка, параметры спектров несколько отличаются, если образец после диффузии хранился при температуре 77 K и если тот же образец выдерживался при комнатной температуре в течение суток. При измерении угловых зависимостей спектров ЭПР вектор постоянного магнитного поля вращался в плоскости образца, соответствующей кристаллографической плоскости $(0\bar{1}1)$.

3.2. Анализ спектров ЭПР триплетных состояний лития

Рассмотрим линии в спектрах, относящиеся к триплетным состояниям. Прежде всего следует отметить, 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 в гексагональное междоузлие в кремнии. Как известно, 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 обычно [11,8,3]:

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

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 вектор магнитного поля с осью долины. Однако 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, в частности, различия в спектрах образцов, отличающихся условиями получения.

Для анализа угловых зависимостей спектров мы использовали теоретическую модель, представленную в работе [3], в которой было учтено малое долин-орбитальное взаимодействие между различными долинами и введены параметры λ и λ' , описывающие взаимодействия триплет–триплет и триплет–дублет, в отличие от модели независимых долин, дающих выражение (1). Однако в этой работе считалось, что внутренние упругие поля очень малы и вызванные ими расщепления состояний дублета и триплета значительно меньше расщеплений, обусловленных зеемановским и долин-орбитальным взаимодействиями. Спин-орбитальное взаимодействие между состояниями типа триплет–триплет и триплет–дублет учитывалось как поправка во 2-м порядке теории возмущений по отношению к зеемановскому. Такой теоретический подход был оправдан при описании спектров с $g > 2.000$ [3], поскольку обеспечивал положительный сдвиг g -фактора, однако он не давал правильного описания полученных нами экспериментальных зависимостей, для которых g -фактор всегда оставался меньше 2.000.

Мы предположили, что в нашем случае упругие поля дают больший вклад в расщепление основного состояния лития, чем зеемановское и долин-орбитальное взаимодействия. Поэтому при расчетах сначала рассматривалось действие упругих полей, а поправки, связанные с зеемановской энергией и спин-орбитальным взаимодействием, учитывались во 2-м порядке теории возмущений. В результате были получены следующие выражения для компонент g -фактора для триплетных состояний:

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

где ξ_x , ξ_y , ξ_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 $(0\bar{1}1)$ с использованием выражений (2), а также экспериментальные зависимости представлены на рис. 2. Параметры спектров, входящие в выражения (2), с помощью которых удалось описать экспериментальные зависимости, приведены в подписи к рис. 2.

3.3. Дублетные состояния лития

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 [9]). Хорошо известно [9,10], что спектр ЭПР дублета в этом случае представляется двумя симметрично расположенными линиями и описывается g -факторами:

$$g_{\pm} = g_1 \pm qg_2[1 - 3(\xi_x^2 \xi_y^2 + \xi_y^2 \xi_z^2 + \xi_z^2 \xi_x^2)]^{1/2}, \quad (3)$$

где $g_1 = g_s - 4\lambda/\Delta$ и $g_2 = -4\lambda/\Delta$, λ — параметр спин-орбитальной связи, а Δ — расстояние между уровнями

дублета и триплета, q — параметр подавления спин-орбитального взаимодействия вследствие динамического эффекта Яна–Теллера [9,10].

Для мелких доноров вклад в магнетизм дублета могут вносить состояния других зон, поэтому в [3] выражение (3) представлено в виде

$$g_{\pm} = g_0 \pm 1/3(g_{\parallel} - g_{\perp})[1 - 3(\xi_x^2 \xi_y^2 + \xi_y^2 \xi_z^2 + \xi_z^2 \xi_x^2)]^{1/2}, \quad (4)$$

а g_{\parallel} и g_{\perp} определяются так же, как и в (1). Для дублета в работе [3], так же как и в случае триплета, при интерпретации результатов авторы исходили из того, что $g > 2.000$, поэтому, для того чтобы обеспечить положительный сдвиг g , рассматривалось спин-орбитальное возмущение состояний как поправка 2-го порядка к зеемановскому расщеплению.

Экспериментально наблюдаемые линии ЭПР, которые мы относим к дублетным состояниям, так же как и для триплетных состояний, имеют g -факторы $g < 2.000$ (рис. 1 и 2). Для описания таких спектров необходимо предположить начальное расщепление состояний дублета и триплета полями внутренних упругих деформаций. Тогда выражение для g -фактора можно преобразовать следующим образом:

$$g_{\pm} = g_0 - 4\lambda'/\Delta'' \mp (1/3(g_{\parallel} - g_{\perp}) + 2\lambda'/\Delta'') \times [1 - 3(\xi_x^2 \xi_y^2 + \xi_y^2 \xi_z^2 + \xi_z^2 \xi_x^2)]^{1/2}. \quad (5)$$

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

Теоретически рассчитанные угловые зависимости положения линий ЭПР от направления магнитного поля с использованием выражений (5), а также экспериментальные зависимости представлены на рис. 2. Параметры спектров, описывающие экспериментальные зависимости для дублета, приведены в подписи к рис. 2.

3.4. Исследования спектров ЭПР в условиях одноосного сжатия

Поскольку донорные состояния [8] и, в частности, орбитально вырожденные состояния дублета и триплета должны быть чувствительны к деформациям, мы провели эксперименты по влиянию на спектры ЭПР лития внешнего одноосного сжатия или растяжения кристалла. В работе [2] было показано, что уровни энергий состояний $|x\rangle, |y\rangle, |\varepsilon\rangle$ и $|z\rangle, |a'_1\rangle$, на которые расщепляются триплет и дублет под действием упругих напряжений, пересекаются при изменении знака деформации. Поэтому по характеру поведения интенсивностей и положения линий ЭПР в зависимости от приложенного напряжения можно получить информацию о состоянии системы в исходном состоянии, в отсутствие внешних нагрузок.

Поскольку используемые нами образцы были вырезаны вдоль направления $[0\bar{1}1]$, то применялось только

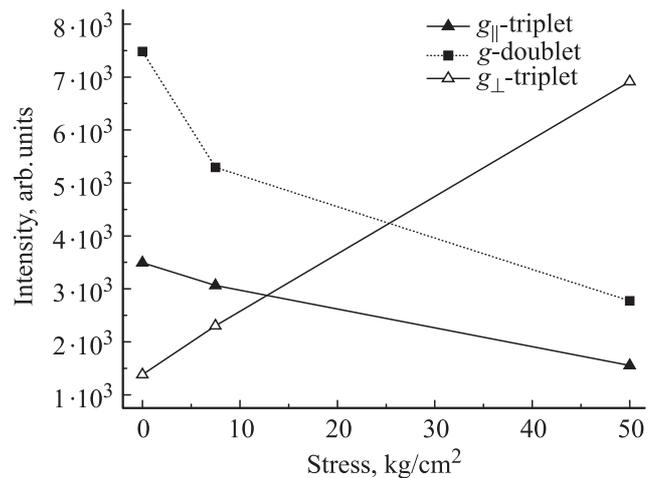


Рис. 3. Изменения интегральных интенсивностей линий ЭПР при одноосном сжатии образца ²⁸Si, легированного литием, вдоль направления $[0\bar{1}1]$ для направления магнитного поля вдоль оси $[100]$.

напряжение сжатия вдоль этой оси. Измерения проводились при температуре 3.8–4 К. Спектры ЭПР при внешнем одноосном сжатии образца в сравнении с исходными спектрами без приложения нагрузки показаны на рис. 1, а и b. Изменения интегральных интенсивностей линий ЭПР при одноосном сжатии образца вдоль направления $[0\bar{1}1]$ (это эквивалентно растяжению кристалла вдоль оси $[100]$) и направлении магнитного поля вдоль оси $[100]$ показаны на рис. 3. Как видно, интенсивность линии, соответствующей состоянию расщепленного триплета $|z\rangle$ (линия с обозначением g_{\parallel} на рис. 3), монотонно уменьшается при возрастании нагрузки, а линии, соответствующей состояниям $|x, y\rangle$ (линия g_{\perp}), увеличивается. Из двух состояний дублета $|\varepsilon\rangle$ и $|a'_1\rangle$ при ориентации магнитного поля параллельно оси $[100]$, наблюдалось только состояние $|a'_1\rangle$. Интенсивность линии ЭПР, соответствующей этому состоянию, как видно из рис. 3, уменьшается с ростом нагрузки. Такое поведение спектров согласуется с изменением энергетических уровней и их заселенностей при деформации. Пересечение зависимостей для триплетных состояний при нагрузке 12.5 кГ/см² свидетельствует о том, что внутренние и внешние деформации имеют противоположные знаки. Таким образом, из этого следует, что внутренние напряжения приводят к локальным деформациям сжатия вдоль кубических осей $[100]$, $[010]$ или $[001]$. Факторы спектроскопического расщепления g также изменяются при приложении внешней нагрузки, как видно из рис. 4. Однако эти изменения меньше, чем изменения g -факторов при изменении условий получения образцов, которые мы связываем с изменением внутренних напряжений в кристалле. Для количественного описания этих изменений необходимо учитывать многие факторы, зависящие от действия внутренних и внешних деформаций. Так, например, при наличии упругих напря-

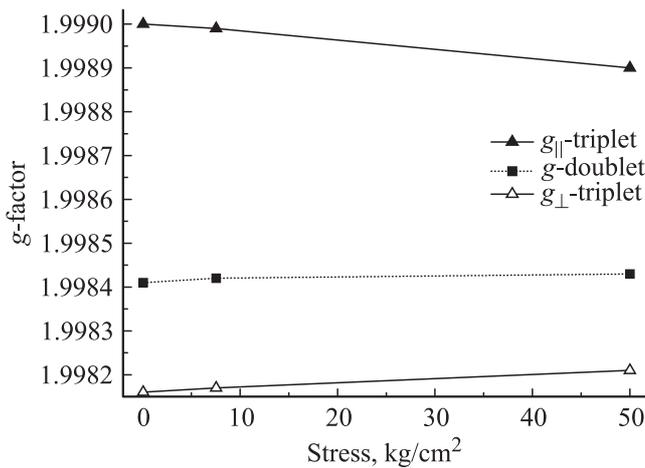


Рис. 4. Изменения факторов спектроскопического расщепления g при приложении внешней нагрузки (одноосном сжатии образца ^{28}Si , легированного литием, вдоль направления $[0\bar{1}1]$) и направлении магнитного поля вдоль оси $[100]$.

жений при расчете g -факторов необходимо учитывать взаимодействие электронов зоны Δ_1 с зоной Δ'_2 , которое не учитывалось при отсутствии деформаций [12]. Важно также знать, в какой степени центр лития в кремнии является ян-теллеровским центром, и каков вклад динамического эффекта Яна–Теллера. На вклад последнего указывает заниженное значение $g_{\parallel} - g_{\perp}$ для дублета по сравнению с кремниевым решеточным спин-орбитальным вкладом в эту разность, что может быть связано с эффектом подавления спин-орбитального взаимодействия за счет динамического эффекта Яна–Теллера.

На основе полученных зависимостей рис. 3 можно попытаться оценить значения внутренних деформаций и энергий расщеплений триплетных состояний в кристалле. Пересечение зависимостей для триплетных состояний, которое наблюдается при компенсации внутренних напряжений, при внешнем напряжении сжатия 12.5 кГ/см^2 , дает значение внутренних деформаций кристалла $e_{\theta} \sim 6 \cdot 10^{-6}$, а энергии расщепления триплетного состояния $\sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$. Тогда, воспользовавшись полученным значением λ/Δ при расчете угловых зависимостей спектров, можно получить значение λ , которое оказывается равным $\sim 4 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}$. Это значение в 3 раза ниже параметра спин-орбитальной связи для лития, если его расположить в одном ряду с донорами V группы [3]. Однако, поскольку значение энергии расщепления триплета оказывается совсем немного выше энергии зеемановского расщепления ($g\mu_B H = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$), выражения для g -факторов (2) и (5), полученные в приближении 2-го порядка теории возмущений в спиновом гамильтониане, могут давать не совсем верные оценки параметров. В этом случае уравнение Шредингера со спиновым гамильтонианом, учитывающим все упомянутые взаимодействия, нужно решать точно. С другой стороны, заниженное значение λ может также свидетельствовать о необходимости учета

динамического эффекта Яна–Теллера для орбитально вырожденных основных состояний.

4. Заключение

В образцах изотопного кремния ^{28}Si с малым содержанием кислорода ($N \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) при низких температурах ($T = 3.8 \text{ К}$) обнаружено семейство анизотропных спектров ЭПР, связанных с изолированным донорным центром Li. Спектры наблюдались как без приложения, так и с приложением внешней нагрузки к образцу, и их g -факторы были меньше двух ($g < 2.000$), что существенно отличает их от спектров, полученных в более ранних работах.

Мы провели анализ экспериментальных данных и численное моделирование спектра и его угловых зависимостей с учетом линейных членов по λ и λ' . Анализ показал, что тетрагональный спектр состоит из линий, принадлежащих триплетному состоянию, а две другие линии в спектре имеют угловую зависимость, характерную для близко лежащего дублетного состояния. Исходя из оценок, сделанных на основе анализа спектров с помощью спинового гамильтониана, можно утверждать, что состояния донорных электронов лития и их g -факторы существенно зависят от внутренних напряжений в кристалле, а также междолинных спин-орбитальных взаимодействий.

Список литературы

- [1] R.L. Aggarwal, A.K. Ramdas. Phys. Rev., **140**, A1246 (1965).
- [2] R.L. Aggarwal, P. Fisher, V. Mourzine, A.K. Ramdas. Phys. Rev., **138**, A882 (1965).
- [3] G.D. Watkins, F.S. Ham. Phys. Rev. B, **1**, 4071 (1970).
- [4] A.A. Ezhevskii, A.V. Gusev, A.V. Soukhorukov, D.V. Guseinov. Physica B, **404**, 5063 (2009).
- [5] V.V. Emtsev-Jr., C.A.J. Ammerlaan, A.A. Ezhevskii, A.V. Gusev. Physica B, **45**, 376 (2006).
- [6] M.R. Rahman, L.S. Vlasenko, E.E. Haller, K.M. Itoh. Physica B, **404**, 5060 (2009).
- [7] P. Becker, H.-J. Pohl, H. Riemann, N. Abrosimov. Phys. Status Solidi A, **207**, 49 (2010).
- [8] D.K. Wilson, G. Feher. Phys. Rev., **124**, 1068 (1961).
- [9] F.S. Ham. Phys. Rev., **124**, 1068 (1961).
- [10] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (М., Мир, 1973) т. 2, гл. 21, с. 251.
- [11] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (М., Мир, 1973) т. 1, гл. 1, с. 25.
- [12] L.M. Roth. Phys. Rev., **118**, 1534 (1960).

Редактор Л.В. Беляков

**Investigation of the structure
of the ground state of lithium donor
center in silicon enriched by ^{28}Si isotope
and an impact on it of the internal
deformation of the crystal**

*A.A. Ezhevskii, S.A. Popkov, A.V. Soukhorukov,
D.V. Guseinov, N.V. Abrosimov*, H. Riemann**

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

* Leibnitz Institute for Crystal Growth,
D-12489 Berlin, Germany

Abstract In the study of isotopically enriched silicon ^{28}Si with low content of oxygen ($N \approx 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) at low temperatures ($T = 3.8 \text{ K}$), a family of EPR spectra with anisotropic g -factors associated with isolated donor center Li, whose lines are treated as a triplet and doublet states, is discovered. The spectra have been observed without and with the application of an external stress to the sample and the g -factors were less than two ($g < 2.000$), what distinguishes them from the spectra obtained in earlier works. Based on the theoretical and experimental estimates made by analyzing the spectra using the spin Hamiltonian, the states of the donor electrons of lithium and g -factors depend strongly on the internal stresses in the crystal, as well as the intervalley spin-orbit interactions.