

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ**  
**Федеральное государственное автономное образовательное**  
**учреждение высшего образования**  
**«Нижегородский государственный университет**  
**им. Н.И. Лобачевского»**

---

На правах рукописи

ПОПКОВ Сергей Алексеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ**  
**МЕЛКОГО ДОНОРНОГО ЦЕНТРА ЛИТИЯ В МОНОИЗОТОПНОМ**  
**КРЕМНИИ**

*Специальность 01.04.10 – Физика полупроводников*

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

*Научный руководитель:*  
*д.ф.-м.н., профессор А.А. Ежевский*

Нижегород – 2014

## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>1. Обзор литературы .....</b>	<b>11</b>
Мелкие и глубокие примесные центры в кремнии	11
1.1 Волновая функция мелкого донорного центра	13
1.2. Донорные состояния под действием внешних и внутренних полей	17
1.3. Глубокие доноры как тензочувствительные центры в кремнии	28
1.4 Изотопические эффекты в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса	39
<b>2. Методика эксперимента.....</b>	<b>45</b>
2.1. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса	45
2.2. Техника эксперимента	53
2.3. Характеристика исследованных образцов	59
2.4. Моделирование угловых зависимостей спектров с использованием полной матрицы спинового гамильтониана	62
2.5. Выводы к главе 2	65
<b>3. Исследование орбитально-вырожденных электронных состояний мелкого донорного центра лития в изотопно-обогащенном кремнии ....</b>	<b>67</b>
3.1. ЭПР спектроскопия центров Li и LiO в кремнии	70
3.2. Расчет угловых зависимостей спектров в приближении второго порядка теории возмущения	89
3.3. Расчет угловых зависимостей спектров с использованием полной матрицы спинового гамильтониана	96
3.4. Выводы к главе 3	100
<b>4. Исследование вклада упругих полей в ширину линии донорного центра в кремнии .....</b>	<b>102</b>
4.1. ЭПР спектроскопия центра Fe в кремнии, чувствительного к малым деформациям кристалла, связанными с упругими полями дефектов	103
4.2. Ширина линии ЭПР как функция распределения деформаций в кристалле	116

4.3. Выводы к главе 4	123
<b>Заключение .....</b>	<b>125</b>
<b>Литература.....</b>	<b>127</b>

## Введение

### Актуальность темы

В последние годы кремний – ключевой материал микро- и нанoeлектроники – привлекает внимание еще и как перспективный элемент для создания приборов на спиновых эффектах за счет слабого в сравнении с типичными прямозонными полупроводниками спин-орбитального взаимодействия, больших времен спиновой релаксации и длин спиновой диффузии электронов проводимости [1]. Изотопически обогащенные кристаллы кремния являются объектами фундаментальных и прикладных исследований, направленных на глубокое понимание физических эффектов, определяемых различными примесными центрами и дефектами в кристаллической матрице полупроводника. Примесные центры – неотъемлемые структурные элементы реальных полупроводниковых материалов [2]. Являясь объектами наноскопического уровня, примеси определяют, в конечном счете, основные макроскопические свойства полупроводников: электро- и теплопроводность, оптические и магнитные свойства.

Неугасающий интерес к исследованию дефектных центров определяется разнообразием систем, уникальность которых ведет к развитию целого спектра прикладных направлений, тем самым, предваряя обширное поле деятельности квантовой физики. В кремнии, несмотря на большую по сравнению с  $A^3B^5$  изученность дефектов, еще остается много нерешенных задач в исследованиях электронной структуры как глубоких, так и мелких центров. Уникальные свойства системы, помимо особенностей примесных центров, определяются также и матрицей полупроводника. Хорошо известно, что природный кремний (Si) содержит три стабильных изотопа:  $^{28}\text{Si}$  92.23%,  $^{29}\text{Si}$  4.67%,  $^{30}\text{Si}$  3.10%. Случайное распределение изотопов, как по массе, так и по магнитному моменту, приводит к заметным локальным изменениям параметров твердых тел: энергий фононов, ширины запрещенной зоны [3-5] и, как следствие, к неоднородному уширению линий в спектрах электронного

парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптических спектрах поглощения глубоких и мелких примесей, фотолюминесценции связанных экситонов, а также к расщеплению основного состояния мелких акцепторов в кремнии [6]. Энергия связи основного и возбужденных состояний мелких примесей изменяется в зависимости от изотопной массы [7].

Исследования изотопно-обогащенных материалов показали существенное сужение линий ЭПР электронов, локализованных на фосфоре, в образцах монокристаллического кремния-28 (99.88%  $^{28}\text{Si}$ ); подобный эффект впервые был обнаружен Феером с группой исследователей фирмы Бэлл (США) [8]. В последующих исследованиях [9] было показано, что использование кремния, обогащенного изотопом, не имеющим ядерного спина (например,  $^{28}\text{Si}$ ), позволяет существенно увеличить разрешение в спектрах ЭПР и детально изучить особенности структуры и электронных свойств парамагнитных дефектных и примесных центров в изотопно-обогащенных кристаллах. Таким образом, создание приборов с использованием изотопно-обогащенных материалов является перспективной областью в полупроводниковой инженерии, в частности, для создания квантовых компьютеров.

На сегодняшний день существует несколько перспективных моделей для создания приборов, работающих на квантовых эффектах с возможностью манипуляции спиновыми состояниями [10]. Создание прибора спинтроники, в основе которого лежат твердотельные технологии, позволит совместить в рамках единого технологического решения функциональные элементы, базирующиеся на законах как классической, так и квантовой физики. Современные наработки в области создания спиновых кубитов в кремнии сталкиваются с рядом трудностей: проблема управления квантовыми состояниями, управление свойствами ансамбля спинов, высокие скорости декогеренции. Одной из альтернативных моделей, позволяющих в определенной степени решить эти проблемы, является модель кубита на

основе орбитально вырожденного основного состояния донора лития в кремнии, предложенная впервые в [11].

Изолированный литий в кремнии является мелким донором внедрения и обладает инвертированной в сравнении с донорами V группы последовательностью уровней: основное состояние электрона, локализованного на центре Si:Li, является пятикратно вырожденным без учета спина, в то время как традиционно наиболее энергетически выгодный синглетный уровень располагается примерно на 1.8 мэВ выше. Орбитально вырожденный уровень оказывается особенно чувствительным к внешним механическим нагрузкам и электрическим полям, что открывает большие возможности для управления квантовыми состояниями. С другой стороны, слабое спин-орбитальное взаимодействие как кремниевой матрицы, так и самого примесного атома обуславливает достаточно высокие времена как продольной, так и поперечной релаксации. В реальных кристаллах, однако, вырождение основного состояния может частично понижаться в результате влияния различных дефектов и создаваемых ими механических напряжений, сформировавшихся, в частности, в процессе роста. В результате адекватное теоретическое описание основного состояния донорного центра лития в кремнии, учитывающее как влияние спин-орбитального взаимодействия, так и внешних и внутренних механических напряжений, оказывается весьма сложным в силу трудности оценки влияния внутренних механических напряжений на структуру основного состояния.

Согласно проведенному анализу литературных данных, существующие модели [11, 12] не в состоянии описать экспериментальные параметры в пределах порядка величины. В настоящей диссертационной работе предложен комплексный подход по исследованию особенностей электронной структуры мультиплета основного состояния изолированного центра лития в изотопически обогащенном  $^{28}\text{Si}$ , базирующийся, главным образом, на методе электронного парамагнитного резонанса. Техника спектроскопии ЭПР позволяет подробно исследовать структуру орбитально вырожденного

основного состояния донора лития и выявить роль определяющих ее механических напряжений.

### **Цели и основные задачи работы**

Цель работы: изучение особенностей тонкой структуры мелкого донорного центра лития в изотопно-обогащенном  $^{28}\text{Si}$ , в частности, расщеплений основного состояния примесного лития под действием механизмов, связанных со спин-орбитальным взаимодействием, упругими полями, внешним магнитным полем.

### Задачи работы:

1. Исследование особенностей спектров спинового резонанса электронов, локализованных на донорах лития и железа в кремнии природного изотопного состава и обогащенном изотопами  $^{28}\text{Si}$  (более 99.99%),  $^{29}\text{Si}$  (более 99.9%).
2. Определение вклада в расщепление основного состояния от внутренних деформаций в кремнии, как в исходных образцах, так и легированных примесными центрами, на основе анализа формы линии тензочувствительного парамагнитного центра.
3. Нахождение собственных значений матрицы полного спин-гамильтониана, на основе которых производится уточнение параметров спин-орбитального взаимодействия в основном состоянии изолированного центра и упругих напряжений в изотопно-обогащенном кремнии.

### **Научная новизна работы**

Научная новизна диссертационной работы заключается в обнаружении следующих эффектов и впервые полученных данных:

1. На основании исследования ширины линии парамагнитного резонанса изолированного донорного центра лития в моноизотопном кремнии  $^{28}\text{Si}$

выявлено, что центр Li в процессе диффузии не создает дополнительных механических напряжений, а сделанная оценка вклада упругих полей, подтверждает модель, в которой основное состояние примесного центра расщепляется под действием внутренних напряжений, а поправки, связанные с долино-орбитальным взаимодействием и внешним магнитным полем, можно учесть во втором порядке теории возмущения.

2. Впервые в изотопно-обогащенном кремнии  $^{28}\text{Si}$  определена величина остаточных деформаций  $\Delta$  в образцах, легированных примесными центрами, а также параметры междолинного спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  и  $\lambda'$  в основном состоянии изолированного центра лития.
3. Показано, что положение линий спектров ЭПР донорного Li в моноизотопном  $^{28}\text{Si}$ , описываемых триплетными и дублетными состояниями, слабо подвержено воздействию со стороны внешних механических деформаций. Подобный вывод был не очевиден, т.к в ранних работах утверждалось обратное [12].

### **Практическая значимость работы**

Результаты, полученные в данной работе, способствуют более детальному пониманию природы междолинных спин-орбитальных взаимодействий для основного состояния мелкого донора в кремнии и могут быть полезны при конструировании приборов, работающих на основных принципах спинтроники.

### **На защиту выносятся следующие основные положения:**

1. В моноизотопном  $^{28}\text{Si}$  при  $N_{\text{Li}} \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и низких температурах ( $T=3.8\text{K}$ ) спектры с  $g < 2.000$ , описываемые триплетными и дублетными состояниями, относятся к изолированному центру Li и наблюдаются независимо от механических напряжений, прикладываемых к образцу.



2. В изотопно-обогащенном кремнии  $^{28}\text{Si}$  величины параметров междолинного спин-орбитального взаимодействия для мелкого донорного центра Li составляют  $\lambda = (1 \div 4) \cdot 10^{-9}$  эВ и  $\lambda' = (1.5 \div 5.6) \cdot 10^{-9}$  эВ, и дают наименьшие значения в ряду мелких доноров в кремнии.
3. Внешнее механическое напряжение не вызывает сильного смещения линий парамагнитного резонанса основного состояния мелкого донорного центра Li в  $^{28}\text{Si}$ , но оказывает влияние на их интегральную интенсивность из-за энергетического смещения вследствие перераспределения заселённости долин.
4. Использование моноизотопного  $^{28}\text{Si}$  и тензочувствительного парамагнитного центра  $\text{Fe}^0$  позволяет исследовать малые механические деформации как в исходных кристаллах, так и в образцах, легированных мелким донорным центром.

### **Личный вклад автора**

Автором внесён определяющий вклад в получение основных экспериментальных результатов от создания оборудования, приготовления образцов и проведения измерений до анализа экспериментальных результатов с применением специальных программ по расчёту параметров спектров ЭПР, разработанных автором. Планирование экспериментов, обсуждение и анализ результатов проводились совместно с научным руководителем проф. А.А. Ежевским.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертационной работы представлялись на следующих конференциях, симпозиумах и научных школах:

- VII, VIII, IX международных конференциях «Кремний» (гор. Нижний Новгород, 2010 г., гор. Москва, 2011 г., гор. Санкт-Петербург, 2012 г.),
- 31 международной конференции по физике полупроводников «ICPS-31» (гор. Цюрих, Швейцария, 2012 г.),

- XV, XVI, XVII международных симпозиумах «Наноп физика и наноэлектроника» (гор. Нижний Новгород, 2011, 2012, 2013 г.),
- 7 Зимней молодежной школе – конференции «Магнитный резонанс и его приложения» (гор. Санкт-Петербург, 2010 г.),
- 13, 14 Всероссийских молодежных конференциях по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто-и наноэлектронике (гор. Санкт-Петербург, 2011, 2012 г.),
- XV Нижегородской сессии молодых учёных (гор. Нижний Новгород, 2010).

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 16 научных работ: 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 10 публикации в материалах международных и всероссийских конференций.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 136 страниц, включая 71 рисунок и 4 таблицы. Список литературы содержит 106 наименования.

## 1. Обзор литературы

### Мелкие и глубокие примесные центры в кремнии

Неотъемлемую роль в оптических, магнитных и электрических свойствах любого полупроводника играют примесные состояния [13]. Это одна из главных причин, по которой полупроводники так широко используются для создания электронных приборов, т.к. существует возможность значительно изменять свойства полупроводниковых структур путем введения небольшого количества примесей или дефектов. Однако если один тип дефектов может оказаться полезным для создания электронных приборов, то другой тип может привести к полной потере его рабочих характеристик. Количество дефектов, необходимых для изменения свойств полупроводника, часто бывает значительно меньше, чем один атом дефекта на миллион собственных атомов [14].

В результате, в современной кремниевой микро- и наноэлектронике возможность создания уникальных приборов в большей степени определяется умением экспериментатора контролировать наличие дефектов и фоновой примеси в полупроводниковом материале. Существует обширная литература, посвященная изучению дефектов в полупроводниках. Особое внимание среди прочих заслуживает классический обзор А.М.Стоунхэма (A.M. Stoneham) [15], а также обзор по спектрам водородоподобных центров в кремнии и германии А. К. Ramdas, S. Rodriguez [16]. Кроме того, дефекты сами по себе могут рассматриваться как основные компоненты (управляемые элементы) при создании или модификации свойств прибора.

Начиная обзор литературных данных, необходимо привести несколько определений и установившихся классификаций по примесным центрам, т.к. использование многочисленных источников литературы приводит к «размытию» того или иного понятия в силу появления новых данных по исследуемому явлению.

Согласно классической классификации дефектов [17], дефекты, которые могут создавать в кристалле свободные электроны (т.е.

электрически активные), называются донорами, а дефекты, создающие дырки (т.е. уничтожающие свободные электроны), называются акцепторами. Примерами доноров в Si являются атомы замещения из группы V, такие как P, As и Sb, или междоузельные моновалентные атомы, такие как Li и Na. Примерами акцепторов в Si являются атомы замещения из группы III, такие как B, Al, Ga и In.

Заметим, что донорные и акцепторные центры можно разделить на две большие категории согласно их энергетическому состоянию. В литературе существуют два способа разграничения примесных состояний по категориям. В первом случае, примеси, энергии которых могут быть вычислены в «приближении эффективной массы», называются мелкими примесями, а дефекты, энергии которых не могут быть рассчитаны в рамках этого приближения, называются глубокими центрами. Энергетические уровни глубоких центров могут быть вычислены с помощью метода функций Грина. Во втором случае рассматривается энергия, связанная с реакцией ионизации нейтральной примеси, что продемонстрировано ниже:



– для доноров, и



– для акцепторов,

где под  $X^0$  – может выступать любая нейтральная примесь,  $X^-$  и  $X^+$  – обозначаются зарядовые состояния примеси,  $E_I$  – энергия ионизации, которая как для донора, так и для акцептора определяет уровень залегания в запрещенной зоне полупроводника. Поэтому, если считать, что  $E_C$  и  $E_V$  – края запрещенной зоны, то мелкими примесями можно считать центры, у которых  $E_I \ll E_{CV}$ , и глубокими, если  $E_I \leq E_{CV}$ .

Придерживаясь основных задач диссертационной работы, в текущей главе будут рассматриваться проблемы, связанные с мелкими донорными центрами P и Li, а также глубоким центром Fe в кремнии.

## 1.1 Волновая функция мелкого донорного центра

Элементы V-й группы периодической системы, находясь в Si, формируют примесные состояния вблизи дна зоны проводимости. Для примера рассмотрим донорный атом замещения, такой как P в Si. Ядро примесного P, по сравнению с ядром Si, имеет один дополнительный положительный заряд, который уравнивается дополнительным валентным электроном. Притягивающий потенциал между этим избыточным валентным электроном и ядром P меньше, чем в изолированном атоме, т.к. в кристалле Si кулоновский потенциал ядра P экранируется не только электронами остова атома P, но и остальными четырьмя его валентными электронами, а также всеми валентными электронами соседних атомов Si. Таким образом, примесь P в Si ведет себя подобно атому водорода, помещенному в Si. Кроме того, кулоновское притяжение между электроном и положительным зарядом в этой «водородоподобной» примеси много меньше, чем кулоновское притяжение в атоме водорода, поскольку оно сильно экранировано большим количеством валентных электронов в Si. Вследствие этого избыточный валентный электрон в атоме P слабо связан с атомом. Такой слабо связанный электрон легко может быть ионизован посредством термического или электрического возбуждения [14]. По этой причине для преодоления трудностей с расчетами экранированного кулоновского потенциала между донорным электроном и ионизованным ионом можно сделать предположение, что положительный заряд иона донорной примеси экранируется диэлектрической постоянной кристалла. В этом приближении кулоновский потенциал иона имеет вид

$$V_s = + \frac{|e|}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}, \quad (1.3)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая постоянная кристалла. Если предположить, что донорный электрон не слишком сильно локализован вблизи иона, то можно использовать статическую диэлектрическую постоянную  $\epsilon_0$ .

На донорный электрон внутри полупроводника кроме потенциала примеси (1.3) действует кристаллический потенциал. Уравнение Шрёдингера для донорного электрона имеет вид

$$(H_0 + U)\psi(r) = E\psi(r) \quad (1.4)$$

где  $H_0$  – одноэлектронный гамильтониан идеального кристалла,  $\psi(r)$  – волновая функция донорного электрона,  $U$  – потенциальная энергия электрона при действии экранированного кулоновского потенциала  $V_s$ :

$$U = -|e|V_s \quad (1.5)$$

Наиболее распространенным способом решения выражения (1.4) является приближение эффективной массы. В этом приближении используются известные параметры зонной структуры, такие как эффективные массы идеального кристалла, и оно полезно не только для вычисления энергетических уровней дефекта, но и для изучения свойств электронов при слабых внешних возмущениях.

Теория мелких донорных состояний в кремнии и германии была разработана Латтинджером и Коном [18, 19]. Согласно [13], волновая функция электрона мелкого донорного состояния представляется в виде:

$$\Psi(r) = \sum_{j=1}^6 \alpha_j F_j(r) \varphi_j(r) \quad (1.6)$$

где  $j$  – номер энергетического минимума, принимает в Si значения от 1 до 6,  $\alpha_j$  – численные коэффициенты, значения которых представлены ниже,  $\varphi_j(r) = U_j(r) \exp(ik_j r)$  – функция Блоха в  $j$ -ом минимуме зоны проводимости,  $F_j(r)$  – водородоподобная огибающая функция. Если энергию зоны проводимости вблизи  $j$ -ого минимума можно записать в следующем виде

$$E_j(k) = \sum_{\alpha, \beta=1}^3 D_j^{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta, \quad (1.7)$$

где  $k$  – отсчитывать от положения минимума, тогда  $F_j(r)$  удовлетворяет уравнению эффективной массы для  $j$ -ой долины,

$$\left[ E_j \left( \frac{1}{i} \nabla \right) - \frac{e^2}{\varepsilon' r} \right] F_j(r) = EF_j(r). \quad (1.8)$$

В кремнии для направления [001] выражение (1.8) будет иметь следующий вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) - \frac{e^2}{\varepsilon' r} \right] F(r) = EF(r). \quad (1.9)$$

При этом удобно сделать следующий вид нормировки

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega_{cell}} \int |\varphi_j(r)|^2 dr &= 1, \\ \int |F(r)|^2 dr &= 1, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где  $\Omega$  – объем элементарной ячейки.

Основное состояние (низкоэнергетическое решение для (1.9)) в этом приближении характеризуется эффективным радиусом Бора  $a^*$  и характерным размером локализации волновой функции  $\Delta k$ :

$$a^* = \frac{\hbar^2}{m^* (e^2 / \varepsilon')} = a_0 \frac{\varepsilon'}{(m^* / m_0)} \quad \Delta k \sim \frac{1}{a^*} \quad (1.11)$$

$m^*$  – среднее значение между продольной  $m_l$  и поперечной  $m_t$  массами электрона;  $a_0$  – радиус Бора.

Возвращаясь к (1.6), считается, что  $F_j(r)$  будет всегда s-образной водородоподобной волновой функцией для отталкивающего кулоновского потенциала мелкого донора, так как для метода парамагнитного резонанса, который является основным методом в данной работе, имеют значимость только те состояния, которые могут быть образованы из низкоэнергетических решений уравнения эффективной массы для каждой долины.

Как уже говорилось, зона проводимости кремния имеет шесть минимумов (рис. 1.1), которые расположены в точках  $[k,0,0]$ ,  $[-k,0,0]$  ...,  $[0,0,-k]$  с  $[k,0,0]$ , где  $k_{\max} = (2\pi / a_{lat})$ ,  $a_{lat}$  – постоянная решетки.

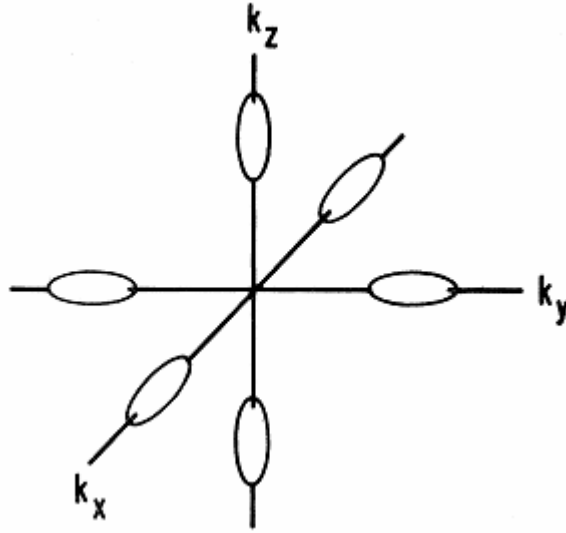


Рис. 1.1. Изображение изоэнергетических поверхностей в  $Si$

Обозначая эти минимумы, соответственно как  $j = 1, \dots, 6$ , получаем шесть независимых состояний. Для комбинации этих состояний, удовлетворяющих неприводимому представлению группы симметрии  $T_d$ , соответствующие значения  $\alpha_j$  из уравнения (1.6) есть:

$$\begin{aligned}
 A_1 \alpha_j &= (1/\sqrt{6})(1,1,1,1,1), \\
 E_e \alpha_j &= 1/2(1,1,0,0,-1,-1), \\
 E_\theta \alpha_j &= 1/2(1,1,-1,-1,0,0), \\
 T_{2x} \alpha_j &= (1/\sqrt{2})(1,-1,0,0,0,0), \\
 T_{2y} \alpha_j &= (1/\sqrt{2})(0,0,1,-1,0,0), \\
 T_{2z} \alpha_j &= (1/\sqrt{2})(0,0,0,0,1,-1).
 \end{aligned} \tag{1.12}$$

Таким образом, состояния, отмеченные  $T_{2x}, T_{2y}, T_{2z}$ , преобразованы согласно группе  $T_d$  как  $x, y, z$  соответственно, и принадлежат представлению  $T_2$  (триплета), а отмеченные  $E_\theta$ , и  $E_e$  преобразуются, соответственно, как  $(3z^2 - r^2)$  и  $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ , и принадлежат представлению  $E$  (дублета).

Сопоставляя (1.6) и (1.12), можно установить, что только волновая функция синглетного уровня  $A_1$  имеет ненулевую плотность на ядре, ввиду чего существенным сверхтонкое взаимодействие оказывается именно для



таких состояний. Измерения в [20] сверхтонкого расщепления при температуре жидкого гелия показали, что для донора в кремнии  $\Psi_1$  должно быть основным.

Несмотря на то, что в пределах точности приближения эффективной массы, все шесть состояний имеют одинаковую энергию, неадекватность этого приближения вблизи донорной примеси («коррекция центральной ячейки») может привести к снятию вырождения. Если примесь располагается в узле, обладающем тетраэдрической симметрией, состояния дублета  $E_i$ , в соответствии с теорией групп, должны восстановить вырождение, что также аналогично и для состояний триплета  $T_2$ , однако, синглет, дублет и триплет могут обладать разными энергиями (долинно-орбитальное или химическое расщепление). Конечно, если симметрия узла ниже, чем тетраэдрическая, то это способствует снятию вырождения. Донорные примеси P, Sb и As имеют синглетное состояние в качестве основного; триплет находится выше основного состояния на 11.7, 9.9 и 21.1 мэВ; дублет выше триплета на 1.35, 2.5 и 1.4 мэВ, соответственно [21]. Однако, для донорного центра Li в работе [22] было показано, что уровень энергии основного состояния является пятикратно вырожденным без учета спина:  $1s(T_2 \oplus E)$ , в то время как синглетный  $1s(A_1)$  уровень располагается на 1.8 мэВ выше.

## **1.2. Донорные состояния под действием внешних и внутренних полей**

Хорошо известно, что донорные состояния очень чувствительны к воздействиям как электрических, так и упругих полей [23, 24]. Существует ряд работ [11], в которых рассматривается мультиплет основного состояния примесного лития, где под действием упругих полей возможно создать многоуровневую систему с временами продольной и поперечной релаксации  $T_1 \sim 1$ с и  $T_2 \sim 1$ мс, соответственно. Подобные характеристики физической системы  $^{28}\text{Si}(\text{Li})$  выводят примесный центр Li на лидирующие позиции для создания кубита и ряда приборов спинтроники по сравнению с ближайшим

конкурентом Р в  $^{28}\text{Si}(\text{P})$  [25]. Для создания механизма управления квантовыми состояниями необходимо рассмотреть воздействие упругих полей как «внешней», так и «внутренней» природы на энергетические состояния мелкой донорной примеси.

Согласно зонной структуре полупроводника в условиях одноосного сжатия или растяжения наблюдается смещение локальных экстремумов из-за понижения симметрии кристалла, что приводит к частичному снятию вырождения у донорных состояний примесных центров [16]. Подобное поведение выражается через добавление в исходный гамильтониан члена, отвечающего за деформацию:

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H' = H_0 + \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} + \dots \\ H' &= \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} \\ H_0 &= \frac{p^2}{2m} + U_0(r) \end{aligned}$$

где  $e_{\alpha\beta}$  – компонента тензора деформации,  $U_0$  – периодический потенциал кристалла. Оператор  $V_{\alpha\beta}$  удовлетворяет условию  $V_{\alpha\beta} = V_{\beta\alpha}$ . Компоненту  $e_{\alpha\beta}$  можно выразить через смещения как

$$e_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial u_\beta}{\partial x_\alpha} \right),$$

где  $u(x_1, x_2, x_3)$  – смещение в направлении  $x_1, x_2, x_3$  декартовой системы координат.

Таким образом, в Si для направления [001] поправка в энергии будет выглядеть следующим образом

$$\Delta E = \Xi_d (e_{xx} + e_{yy}) + (\Xi_d + \Xi_u) e_{zz},$$

что легко можно преобразовать в уравнение вида

$$\Delta E(k^{(j)}) = \sum_{\alpha\beta} \left( \Xi_d \delta_{\alpha\beta} + \Xi_u \hat{k}_\alpha^{(j)} \hat{k}_\beta^{(j)} \right) e_{\alpha\beta} \quad (1.13)$$

где  $\hat{k}^{(j)}$  – единичный вектор, параллельный вектору  $k$  в обратном пространстве, определяющий  $j$ -ый минимум зоны проводимости,  $\Xi_d, \Xi_u$  – деформационные потенциалы.

В свою очередь выражение (1.13) в приближении эффективной массы определяет зависимость донорных состояний от упругих напряжений. Тогда как в [23] показано, что смещение синглетного состояния  $1s(A_1)$  в отсутствие напряжения с учетом химического расщепления записывается как

$$\Delta E_{gs} = \Delta_c \left[ 3 + \frac{1}{2}x - \frac{3}{2} \left( x^2 + \frac{4}{3}x + 4 \right)^{1/2} \right]$$

где  $6\Delta_c$  – расщепление между  $1s(A_1)$  и  $1s(E)$  состояниями.

В условиях одноосного сдвливания

$$x = -[\Xi_u(s_{11} - s_{12})T]/3\Delta_c,$$

где  $s_{11}$  и  $s_{12}$  – упругие постоянные,  $T$  – действующее напряжение.

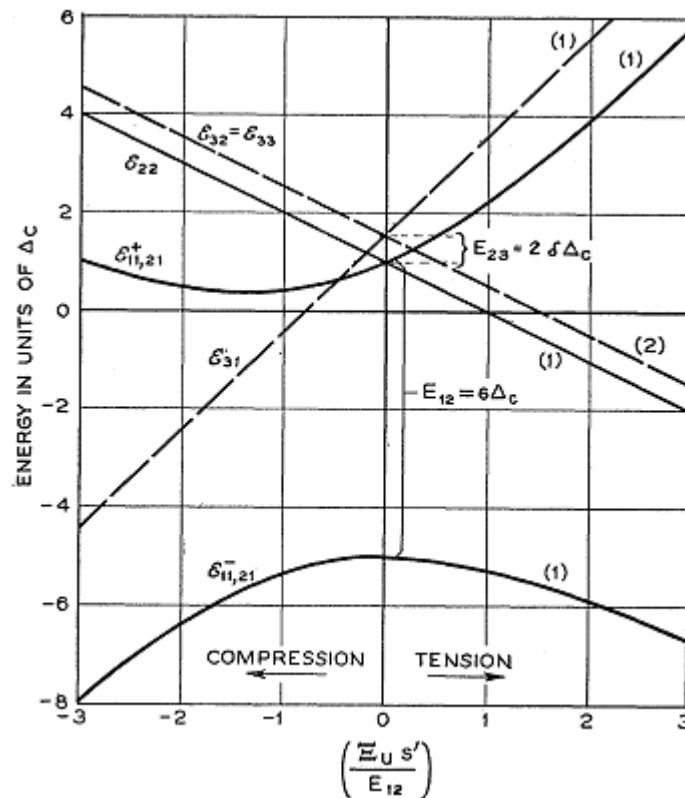


Рис. 1.2 Расщепление  $1s$ -мультиплета основного состояния под действием внешней силы [23]

На рис. 1.2 качественно продемонстрировано поведение 1s-мультиплета в условиях расщепления и сдвига под действием внешней силы  $F$ , действующей вдоль направления [001].

При воздействии на полупроводник внешнего магнитного поля важной характеристикой электронов в системах со спин-орбитальным взаимодействием является множитель Ландэ ( $g$ -фактор) [26]. Таким образом, в спин-гамильтониан добавляется член, отвечающий за расщепление энергетических уровней электронов под действием внешних магнитных полей, или Зеемановский член (1.14).

$$S \cdot g \cdot H \quad (1.14)$$

где  $S$  – вектор эффективного спина электрона (при рассмотрении был опущен индекс eff),  $H$  – прикладываемое магнитное поле, а  $g$  – тензорная форма множителя Ландэ электрона. Для электрона в  $j$ -й долине  $g$ -фактор можно записать в виде

$$g^{(j)} = \begin{vmatrix} g_{\perp} & & \\ & g_{\perp} & \\ & & g_{\parallel} \end{vmatrix} \quad (1.15)$$

где главные оси этого тензора совпадают с главными осями тензора обратных эффективных масс. В общем виде выражение (1.15) с учетом анизотропии магнитного поля для случая аксиальной симметрии можно переписать как:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (1.16)$$

где  $\theta$  – угол между магнитным полем и главной осью долины,  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  являются значениями  $g$ -фактора, соответствующими магнитному полю параллельному и перпендикулярному оси долины.

Так как характеристической величиной, определяющей положение линии в спектре ЭПР, с помощью которой можно идентифицировать парамагнитные частицы, является именно  $g$ -фактор, то в дальнейшем весь теоретический формализм, связанный с донорными центрами, будет построен относительно этой физической величины. Ниже будет рассмотрен

ряд моделей применительно к донорному Li в Si, которые отражают основные механизмы, приводящие как к частичному снятию вырождения основного состояния, так и к энергетическому изменению положения уровней, в совокупности с выводом для угловой зависимости g-фактора в условиях доминирования этих механизмов для системы локализованных состояний.

### Модель независимых долин, влияние случайного напряжения

Рассмотрим модель, в которой Зеемановское взаимодействие выражается только суммой индивидуальных вкладов каждой из компонент долин [12]. Эта модель была предложена Феером (Feher) и Вилсоном (Wilson) [23] для расчета ЭПР-спектра синглетного основного состояния доноров замещения в кремнии. Применим подобную модель для исследования ЭПР спектров междоузельного лития.

Спин-Зеемановское взаимодействие мелких донорных состояний, рассмотренное Роз (Roth) и Хасегавой (Hasegawa) [27, 28], с учетом вклада от спин-орбитального взаимодействия в решетке кремния для функций Блоха может быть представлено как:

$$H_H = \beta \sum_{\alpha, \beta} \left[ g_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + (g_{\parallel} - g_{\perp}) \sum_j P_j n_{\alpha}^j n_{\beta}^j \right] S_{\alpha} H_{\beta} \quad (1.17)$$

Здесь  $n_{\alpha}^j$  - компонента единичного вектора вдоль оси симметрии j-ой долины (которые совпадают для кремния с осью  $\langle 100 \rangle$ ),  $P_j$  - оператор проекций  $|\chi_j\rangle\langle\chi_j|$ , где  $\chi_j(r) = F_j(r)U_j(r) \exp(ik_j r)$ , и  $\beta = (e\hbar/2mc)$  - магнетон Бора. Аксиальная симметрия тензора g для электрона в j-ой долине определяется диагональными матричными элементами  $\langle j|H_H|j\rangle$  для уравнения (1.17) относительно  $\chi_j$ . Компоненты  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  тензора g отличны от значения  $g_0$  свободного электрона на малую величину (порядка  $2-4 \cdot 10^{-3}$ ), как результат спин-орбитального взаимодействия в кремнии. Диагональные

матричные элементы  $H_H$  для состояния  $A_1$  образуют хорошо известный изотропный g-фактор:

$$g_0 = \frac{1}{3} g_{\perp} + \frac{2}{3} g_{\parallel} \quad (1.18)$$

$H_H$  не содержит недиагональных матричных элементов среди триплетных состояний  $T_{2x}, T_{2y}, T_{2z}$  (между ними и синглетом или дублетом); впоследствии каждое состояние триплета положительно смещает тензор  $g$  для соответствующей компоненты долины,

$$H_H(T_{2x}) = \beta [g_{\parallel} S_x H_x + g_{\perp} (S_y H_y + S_z H_z)] \quad (1.19)$$

Для дублетных состояний задача усложняется тем, что  $H_H$  имеет как диагональные, так и недиагональные матричные элементы относительно вырожденных состояний  $E_{\theta}$  и  $E_e$ . Определим  $U_{\theta}$  и  $U_e$  как операторы Эрмита, имеющие матричные элементы для состояний  $E_{\theta}$  и  $E_e$ , которые можно выразить следующим образом:

$$\langle E_e | U_{\theta} | E_e \rangle = - \langle E_{\theta} | U_e | E_{\theta} \rangle = \langle E_{\theta} | U_e | E_e \rangle = +1$$

Таким образом, в этом представлении,

$$U_{\theta} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{pmatrix}, \quad U_e = \begin{pmatrix} 0 & +1 \\ +1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.20)$$

Тогда вклад для  $H_H$  от дублетного состояния может быть выражен как:

$$H_H = g_0 \beta (S \cdot H) - \frac{1}{6} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \beta \{ [3S_z H_z - (S \cdot H)] U_{\theta} + \sqrt{3} [S_z H_z - S_y H_y] U_e \}, \quad (1.21)$$

Принимая  $\zeta$  за единичный вектор вдоль  $\mathbf{H}$  получим компоненты  $\zeta_x, \zeta_y, \zeta_z$ , при этом сохраняя только диагональную часть  $H_H(E)$  относительно  $S_{\zeta}$ , так как  $|g_{\parallel} - g_{\perp}| \ll g_0$ , то получим

$$H_H(E) = g_0 \beta S_{\zeta} H - \frac{1}{6} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \beta S_{\zeta} H \times [(3\zeta_z^2 - 1) U_e + \sqrt{3} (\zeta_z^2 - \zeta_y^2) U_e] \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) одинаково для обоих спиновых состояний  $S_{\zeta} = \pm \frac{1}{2}$ , за исключением полной перемены знака. Значения g-фактора, соответствующее разрешенному спиновому переходу, даются в первом порядке  $|g_{\parallel} - g_{\perp}| / g_0$  как

$$g = g_0 \pm \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp}) \left[ 1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2) \right]^{1/2} \quad (1.23)$$

ЭПР спектры дублета, таким образом, представляют собой пару анизотропных линий, которые совпадают для  $\mathbf{H}$  в направлении [111] и показывают полную кубическую симметрию.

Ранее уже была упомянута проблема чувствительности донорных состояний к напряжениям, вклады от которых, как показано в работах [29, 30], могут быть выражены следующим образом

$$H_s = \sum_{\alpha, \beta} e_{\alpha\beta} [\Xi_d \delta_{\alpha\beta} + \Xi_u \sum_j P_j n_{\alpha}^j n_{\beta}^j], \quad (1.24)$$

Хотя простое растяжение смещает все уровни на общую величину  $(\Xi_d + \frac{1}{3}\Xi_u)(e_{xx} + e_{yy} + e_{zz})$  и, соответственно, не снимает вырождение, напряжение, порождающее конечные значения компонент,

$$\begin{aligned} e_{\theta} &= e_{zz} - \frac{1}{2}(e_{yy} + e_{zz}) \\ e_e &= \frac{1}{2}\sqrt{3}(e_{yy} + e_{zz}), \end{aligned} \quad (1.25)$$

снимает пятикратное вырождение основного состояния  $Li$ . Итоговое смещение энергии триплетных состояний выражается как:

$$\begin{aligned} \Delta E(T_2x) &= -\frac{1}{3}\Xi_u(e_{\theta} - \sqrt{3}e_e) \\ \Delta E(T_2y) &= -\frac{1}{3}\Xi_u(e_{\theta} + \sqrt{3}e_e) \\ \Delta E(T_2z) &= \frac{2}{3}\Xi_u e_{\theta} \end{aligned} \quad (1.26)$$

До тех пор, пока напряжение, расщепляющее дублет, мало по сравнению с долинно-орбитальным расщеплением между дублетом и синглетом, расщепление дублета может быть описано эквивалентным оператором:

$$H_s(E) = -\frac{1}{3}\Xi_u(Ue_{\theta} + Ue_e) \quad (1.27)$$

Собственные состояния этого оператора выражаются как:

$$|E+\rangle = \sin(\frac{1}{2}\psi) |E\theta\rangle + \cos(\frac{1}{2}\psi) |Ee\rangle \quad (1.28)$$

$$|E-\rangle = \cos(\frac{1}{2}\psi) |Ee\rangle - \sin(\frac{1}{2}\psi) |E\theta\rangle \quad (1.29)$$

соответствующие смещения по энергии

$$\Delta E_{\pm} = \pm \frac{1}{3} |\Xi_u| (e_{\theta}^2 + e_e^2)^{1/2} \quad (1.30)$$

Угол  $\psi$  определяется через:

$$\begin{aligned} \cos\psi &= -(\Xi_u / |\Xi_u|) e_\theta (e_\theta^2 + e_e^2)^{-1/2} \\ \sin\psi &= -(\Xi_u / |\Xi_u|) e_e (e_\theta^2 - e_e^2)^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.31)$$

При  $\Xi_u \sim 11$  эВ и  $(g_{\parallel} - g_{\perp}) \sim 10^{-3}$  видно, что с напряжениями  $\sim 10^{-8}$  расщепление  $E$  состояний, определяемое выражением (1.30), больше, чем  $(g_{\parallel} - g_{\perp})\beta H$ . При том, что внутренние напряжения определенно больше и, вероятно, будут составлять  $10^{-6}$ - $10^{-5}$ . Очевидно также, что внутренние случайные напряжения отвечают за  $E$  – состояние волновых функций для определенного положения иона лития, а не за анизотропию  $g$ -фактора. Поэтому, принимая во внимание диагональные матричные элементы  $H_H(E)$  из уравнения (1.22) относительно (1.28, 1.29), получаем

$$\begin{aligned} \langle \pm | H_H(E) | \pm \rangle &= g_0 \beta (S \cdot H) \mp \frac{1}{6} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \beta \{ [3S_z H_z - (S \cdot H)] \cos\psi \\ &+ \sqrt{3} [S_x H_x - S_y H_y] \sin\psi \} \end{aligned} \quad (1.32)$$

Угол  $\alpha$  определяется из соотношений:

$$\begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{1}{2} (3\zeta_z^2 - 1) \times [1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2)]^{-1/2} \\ \sin\alpha &= \frac{1}{2} \sqrt{3} (\zeta_x^2 - \zeta_y^2) \times [1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2)]^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.33)$$

Результат использования уравнения (1.32) – это значения  $g$ -факторов, отвечающих напряженно-расщепленным дублетным уровням

$$\begin{aligned} (g_{\parallel} - g_{\perp})\beta H &\ll (\Delta E_+ - \Delta E_-) \ll \text{valley-orbit\_splitting} \\ g^{\pm} &= g_0 \mp \frac{1}{3} (g_{\parallel} - g_{\perp}) [1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2)]^{1/2} \times \cos(\psi - \alpha) \end{aligned} \quad (1.34)$$

### Влияние спин-орбитального взаимодействия на спектр ЭПР

При рассмотрении модели независимых долин не учитывался вклад малых напряжений, которые могли создаваться примесными центрами, так как предполагалось наличие малого взаимодействия между долинами. По этой причине учитывалось влияние малого спин-орбитального взаимодействия близко лежащих дублетного и триплетного вырожденных состояний для примесного центра  $Li$ .

Общий вид, который может принимать спин-орбитальное взаимодействие с учетом сложности водородоподобного состояния, заданное



уравнением (1.12), определяется из соображений симметрии на основании двух параметров  $\lambda$  и  $\lambda'$ , если положение иона действительно отвечает тетрагональной симметрии. Будем считать, что  $\lambda$  определяет величину спин-орбитального взаимодействия в триплетном  $T_2$  состоянии, а  $\lambda'$  между триплетом и дублетом  $E$ . Табличные данные коэффициентов связи для группы  $T_d$  [31] позволяют представить спин-орбитальное взаимодействие как:

$$H_{so} = \lambda \Omega \cdot S + \lambda' \Omega' \cdot S, \quad (1.35)$$

где  $\Omega$  и  $\Omega'$  – мнимые векторные операторы Эрмита. Определим оператор  $\Omega$  так, чтобы он имел ненулевые матричные элементы только среди триплетных состояний, задаваемых как:

$$\langle T_2 y | \Omega_x | T_2 z \rangle = \langle T_2 z | \Omega_y | T_2 x \rangle = \langle T_2 x | \Omega_z | T_2 y \rangle = -i \quad (1.36)$$

В то же время  $\Omega'$  имеет ненулевые матричные элементы только среди дублетного и триплетного состояний:

$$\begin{aligned} \langle E_e | \Omega_x' | T_2 x \rangle &= \langle E_e | \Omega_y' | T_2 y \rangle = -\frac{1}{2}i, \\ \langle E_\theta | \Omega_x' | T_2 x \rangle &= -\langle E_\theta | \Omega_y' | T_2 y \rangle = -\frac{1}{2}i\sqrt{3}, \\ \langle E_e | \Omega_z' | T_2 z \rangle &= +i \end{aligned} \quad (1.37)$$

Предположим, что  $\lambda$  и  $\lambda'$  являются малыми по сравнению с величиной зеемановского расщепления  $\sim g\beta H$ , тогда спин-орбитальное взаимодействие можно рассматривать, как возмущение на уровнях энергии. Сделаем предположение, что случайные напряжения в кристалле связаны с состояниями  $T_2x$ ,  $T_2y$ ,  $T_2z$  и имеют энергии  $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$  в соответствии с уравнением (1.26). Пренебрегая разностью  $(g_{\parallel} - g_{\perp})$  и полагая, что единичный вектор  $\zeta$  сонаправлен с  $\mathbf{H}$ , получаем для матричных элементов гамильтониана  $H_H + H_s + H_{so}$  среди состояний с  $S_\zeta = +1/2$ :

$$\begin{pmatrix} \Delta_x + \frac{1}{2} g_0 \beta H & -\frac{1}{2} i \lambda \zeta_z & \frac{1}{2} i \lambda \zeta_y \\ \frac{1}{2} i \lambda \zeta_z & \Delta_y + \frac{1}{2} g_0 \beta H & -\frac{1}{2} i \lambda \zeta_x \\ -\frac{1}{2} i \lambda \zeta_y & \frac{1}{2} i \lambda \zeta_x & \Delta_z + \frac{1}{2} g_0 \beta H \end{pmatrix} \quad (1.38)$$

Среди состояний с  $S_\zeta = -1/2$  такие же матричные элементы, как и в уравнении (1.38), за исключением того, что знак  $\frac{1}{2}g_0\beta H$  и всех недиагональных элементов противоположен. Так как собственные значения матрицы (1.38) являются действительными числами и не зависят от знака мнимых недиагональных элементов, они имеют те же значения, соответствующие  $+\frac{1}{2}g_0\beta H$  для состояний с  $S_\zeta = +1/2$ , также как  $-\frac{1}{2}g_0\beta H$  для  $S_\zeta = -1/2$ . Таким образом, пренебрегая матричными элементами спин-орбитального взаимодействия между состояниями с  $S_\zeta = +1/2$  и с  $S_\zeta = -1/2$ , мы располагаем тремя парами состояний, каждая из которых разделена по энергии на  $\frac{1}{2}g_0\beta H$ . Данная ситуация проиллюстрирована на рис. 1.3 (б).

Если теперь учесть матричные элементы  $H_{so}$  между состояниями с различным  $S_\zeta$  и предположить, что разница между  $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$  мала по сравнению с  $g_0\beta H$ , то энергия, разделяющая состояния каждой пары, увеличивается с точностью до второго порядка теории возмущений на величину пропорциональную  $\lambda^2 / (g_0\beta H)$ , как показано на рис. 1.3 (в).

Если спиновые переходы между двумя состояниями каждой пары разрешены, то наблюдаемое значение  $g$  (определяемое через  $g\beta H = h\nu$ ) сдвигается относительно  $g_0$  на малую положительную величину пропорциональную  $\lambda^2 / (g_0\beta^2 H^2)$ . Кроме того, если разница между  $\Delta_x, \Delta_y$  и  $\Delta_z$  больше, чем  $\lambda$ , то вероятность совершить переход между двумя состояниями каждой пары (которые соответствуют спиновому перевороту для заданного орбитального состояния) больше, чем вероятность перехода между состояниями различных пар. Придерживаясь приближения, что  $g_0\beta H \gg |\Delta_i - \Delta_j| \gg |\lambda|$ , спектр ЭПР должен состоять из трех линий, соответствующих переходам внутри каждой пары, которые будут иметь положительные сдвиги  $g$  пропорциональные  $H^{-2}$ .

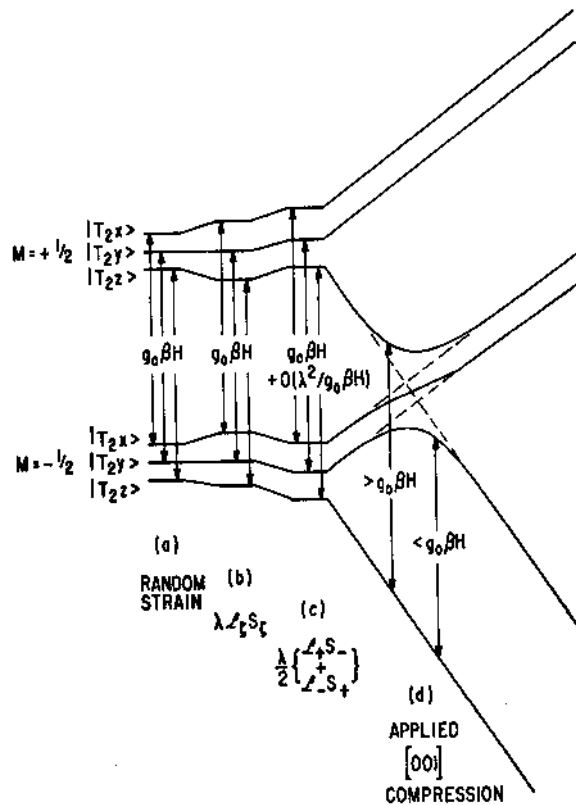


Рис. 1.3. Схематическое построение энергетических уровней [12] и разрешенных переходов ЭПР для трех состояний  $T_2$ . (а) вклад случайных напряжений,  $\Delta < g_0\beta H$ ; (б) диагональные и (в) недиагональные вклады спин-орбитального взаимодействия,  $\lambda < \Delta$  приводящие к положительному сдвигу  $g \sim \lambda^2 / H^2$ ; (д) вклад от одноосного сжатия вдоль направления [001]

В рассматриваемой модели предполагается, что в отсутствие напряжений дублетные состояния лежат очень близко к триплетным, и что разность энергий этих состояний при случайной остаточной деформации, как правило, больше  $\lambda$  и  $\lambda'$ , но меньше, чем  $g_0\beta H$  [12]. Поэтому ситуация качественно такая же, как описано в уравнении (1.38), за исключением того, что теперь имеется пять пар состояний, каждое из которых образует спиновый переход, с соответствующим значением  $g$ . Основываясь на данном принципе, соответствующие значения  $g$  для триплетных состояний  $T_{2x}$ ,  $T_{2y}$ ,  $T_{2z}$  представлены как,

$$\begin{aligned}
g_x &= g_0 + \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\zeta_x^2 - 1) + (\lambda^2 / 2g_0\beta^2 H^2)(1 + \zeta_x^2) + (\lambda'^2 / 2g_0\beta^2 H^2)(1 - \zeta_x^2), \\
g_y &= g_0 + \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\zeta_y^2 - 1) + (\lambda^2 / 2g_0\beta^2 H^2)(1 + \zeta_y^2) + (\lambda'^2 / 2g_0\beta^2 H^2)(1 - \zeta_y^2), \\
g_z &= g_0 + \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\zeta_z^2 - 1) + (\lambda^2 / 2g_0\beta^2 H^2)(1 + \zeta_z^2) + (\lambda'^2 / 2g_0\beta^2 H^2)(1 - \zeta_z^2)
\end{aligned}
\tag{1.39}$$

где учитывается разность  $(g_{\parallel} - g_{\perp})$  в первом порядке теории возмущения.

Для комбинации дублетных состояний, которые являются собственными состояниями локальных напряжений, мы имеем состояния  $E+$  и  $E-$ , приведенные в уравнении (1.28-1.29), и соответствующие им следующие значения  $g$  фактора

$$\begin{aligned}
g^{\pm} &= g_0 + (\lambda'^2 / 2g_0\beta^2 H^2) \mp [1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2)]^{1/2} \times \\
&\quad \cos(\psi - \alpha) [\frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp}) + (\lambda'^2 / 2g_0\beta^2 H^2)]
\end{aligned}
\tag{1.40}$$

Для получения уравнения (1.40) использовалось уравнение (1.34), а также углы  $\psi$  и  $\alpha$  полученные в уравнениях (1.31) и (1.33).

### 1.3. Глубокие доноры как тензочувствительные центры в кремнии

Свойства кремния, как и любого другого полупроводникового материала, значительно зависят от дефектной и примесной составляющих, что главным образом и определяет последующее применение созданного материала. Несомненно, в процессе роста кристалла появляется значительная часть дефектов, связанных с нарушением его периодической структуры. Пренебрегая на время центрами примеси, которые, конечно, присутствуют в материале с разными концентрациями, и всевозможными взаимодействиями примеси с ростовыми дефектами, получается кристалл с неоднородным распределением деформаций (упругих полей). Поэтому для правильной интерпретации спектров спинового резонанса донорных центров и построения спинового гамильтониана необходимо исследовать роль внутренних деформаций, как в исходных образцах, так и легированных примесями.

Данные о распределении внутренних деформаций в исходных кристаллах можно получить на основе исследования центров, которые

должны создавать наименьшие напряжения в решетке кремния и, таким образом, служить тензочувствительными зондами, позволяющими определять вклад остаточных деформаций, создаваемых в процессе роста кристалла. В кремнии в качестве тензочувствительных центров [32] выступают глубокие доноры, такие как  $Mn^0$  и  $Fe^0$ . Согласно работе [33],  $Fe^0$  в кремнии является примесью внедрения, имея схожий ковалентный радиус с кремнием, встраиваясь в тетраэдрические междоузлия, железо слабо деформирует решетку кристалла. Поэтому на основе угловых зависимостей ширины линии ЭПР  $Fe^0$ , можно исследовать распределения деформаций в кристалле, вызывающие неоднородное уширение линий для перехода  $-1 \rightarrow 0$  и  $0 \rightarrow +1$  ( $\Delta M_s=1$ ), в сравнении с переходом  $-1 \rightarrow +1$  ( $\Delta M_s=2$ ), что было выполнено в данной диссертационной работе (анализ данных приводится в Главе 4).

### **Примесный центр $Fe^0$**

На протяжении последних трех десятилетий появилось значительное количество работ [34], посвященных проблемам переходных металлов в полупроводниках. Особое место среди прочих элементов занимает железо в кремнии, как одна из самых часто встречаемых остаточных примесей в полупроводнике [35], образующая электрически и магнитоактивные комплексы. В частности, применение магнитно-резонансных методов позволило проклассифицировать более тридцати железосодержащих дефектов [36]. Используя метод ЭПР, было показано, что исследуемый глубокий центр может выступать как объект исследования, так и в качестве инструмента, например, для определения деформаций в монокристаллах [37].

Модель электронной конфигурации для 3d состояний глубоких примесных центров в кремнии была разработана Людвигом и Вудбери [36, 38-40]. Согласно их модели (рис. 1.4, на примере Fe), заполнение энергетических уровней происходит таким образом, что достигается максимальное число по S – спину электронов, в соответствие с правилом

Хунда (атомная конфигурация  $3d^m4s^n$ , где  $N=n+m$  – общее число валентных электронов). Тетраэдрическая симметрия кристаллического поля частично снимает вырождение, обеспечивая шестикратное вырождение  $T_2$  и четырехкратное  $E_2$  состояниям, разделяя их по энергии (рис.1.4). В модели также предполагается значительное снижение константы спин-орбитального взаимодействия, что характерно для всех 3d-металлов [36]. Подобное поведение объясняется двумя возможными процессами, один из которых связан с гибридизацией орбиталей переходных металлов в окружении лигандов [41], другой – с динамическим эффектом Яна-Теллера [42-44].

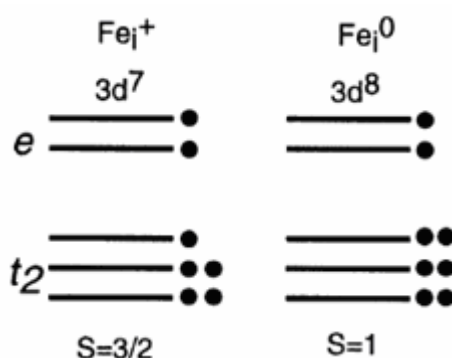


Рис. 1.4. Электронная структура ионизованного и нейтрального междоузельного Fe в Si согласно модели Людвига и Вудбери

В ранних работах Людвига и Вудбери [33, 45, 36], а также Джорджа Феера [46, 36], посвященных переходным металлам, рассматривался спектр электрически нейтрального  $Fe^0$  в природном кремнии, состоящий из широкой линии с плохо разрешенной тонкой структурой, кубической симметрии с  $g \sim 2.07$ . При этом отмечался узкий пик на фоне широкой линии, который с повышением микроволновой энергии увеличивался по интенсивности (рис. 1.5),

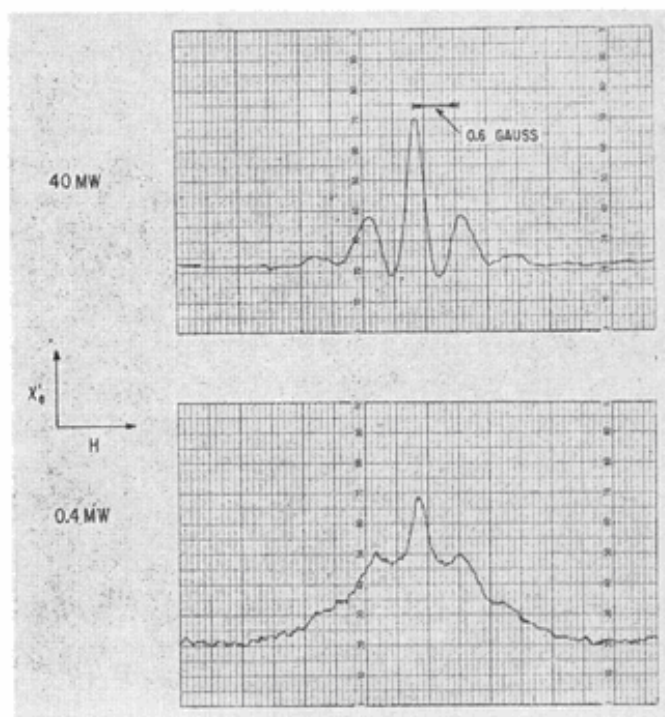


Рис. 1.5. ЭПР спектры центра  $\text{Fe}^0$  в кремнии при  $T = 20,4$  К для направления магнитного вдоль оси  $[111]$  полученные для двух величин микроволновой мощности 0,4 и 40 мВт [33]

Вид спектра в [33] объяснялся таким образом, что широкая линия в спектре ЭПР приписывается переходу  $\Delta M = \pm 1$  ( $M_s = -1 \rightarrow M_s = 0$   $M_s = 0 \rightarrow M_s = +1$ ), а узкая линия соответствует двухквантовому переходу с  $\Delta M = 2$  ( $M$  – проекция полного момента для выделенного направления магнитного поля).

Так, широкая линия ( $\Delta M = \pm 1$ ) спектра примесного  $\text{Fe}^0$  формально может быть разложена на две составляющие, применяя одноосное напряжение к образцу [33, 47]. Это можно легко продемонстрировать (рис. 1.6), т.к. в нулевом поле расщеплением уровней для центра с  $S=1$  можно пренебречь в случае тетраэдрической симметрии (переходы  $M_s = -1 \rightarrow M_s = 0$   $M_s = 0 \rightarrow M_s = +1$  совпадают).

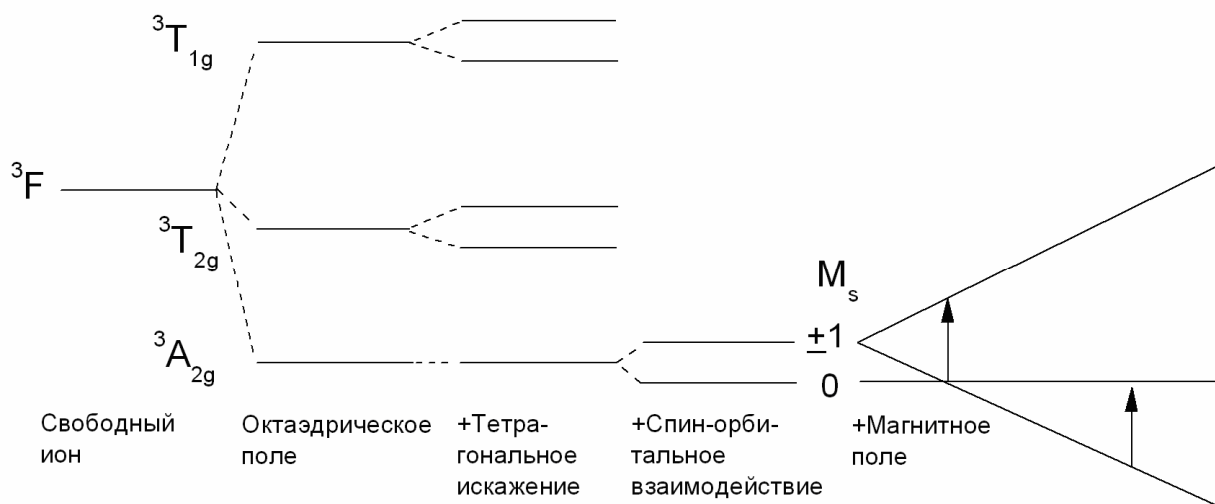


Рис. 1.6. Расщепление состояний свободного иона  $d^8$  в октаэдрическом поле с дополнительным тетрагональным искажением

В отсутствие внешних или внутренних деформаций кристалла, спектр состоял бы из одиночной линии, уширенной при низких температурах неразрешенным сверхтонким взаимодействием с ядрами  $^{29}\text{Si}$ . Однако наличие в кристалле внутренних деформаций, создаваемых точечными дефектами или дислокациями, приводит к дополнительному уширению спектра из-за возникающего различия в энергиях переходов  $M=-1 \rightarrow 0$  и  $M=0 \rightarrow +1$ , поэтому обычно резонансная линия рис. 1.5 имеет широкое основание и узкий пик в центре.

В работах [48, 36] было показано, что максимальная растворимость железа в кремнии достигается в диапазоне от 1200-1400  $^{\circ}\text{C}$ , что продемонстрировано на рис. 1.7, и не превышает  $>10^{16}$  атом/ $\text{см}^3$ .

При этом в [49] на основе экспериментальных данных и представленной модели дано полное обоснование того, что в запрещенной зоне начиная от  $E_c-0,045$  эВ до  $E_v+0,045$  эВ центр внедрения (примесное железо) может существовать только в двух зарядовых состояниях:  $\text{Fe}^0$  и  $\text{Fe}^+$ .

Переходные металлы с  $S=1$ , центры аналогичные примесному железу в кремнии, являются  $\text{Ni}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}^0; \text{Mn}^+; \text{Mn}^-$  в  $\text{Si}$  [50, 51] (на рис. 1.8 представлены переходные металлы с  $S=1$  в зависимости от



занимаемого положения в кремнии). В работе [50] выполнен подробный обзор, в котором собраны все интересующие нас случаи, связанные с формированием первой производной линии спектра ЭПР.

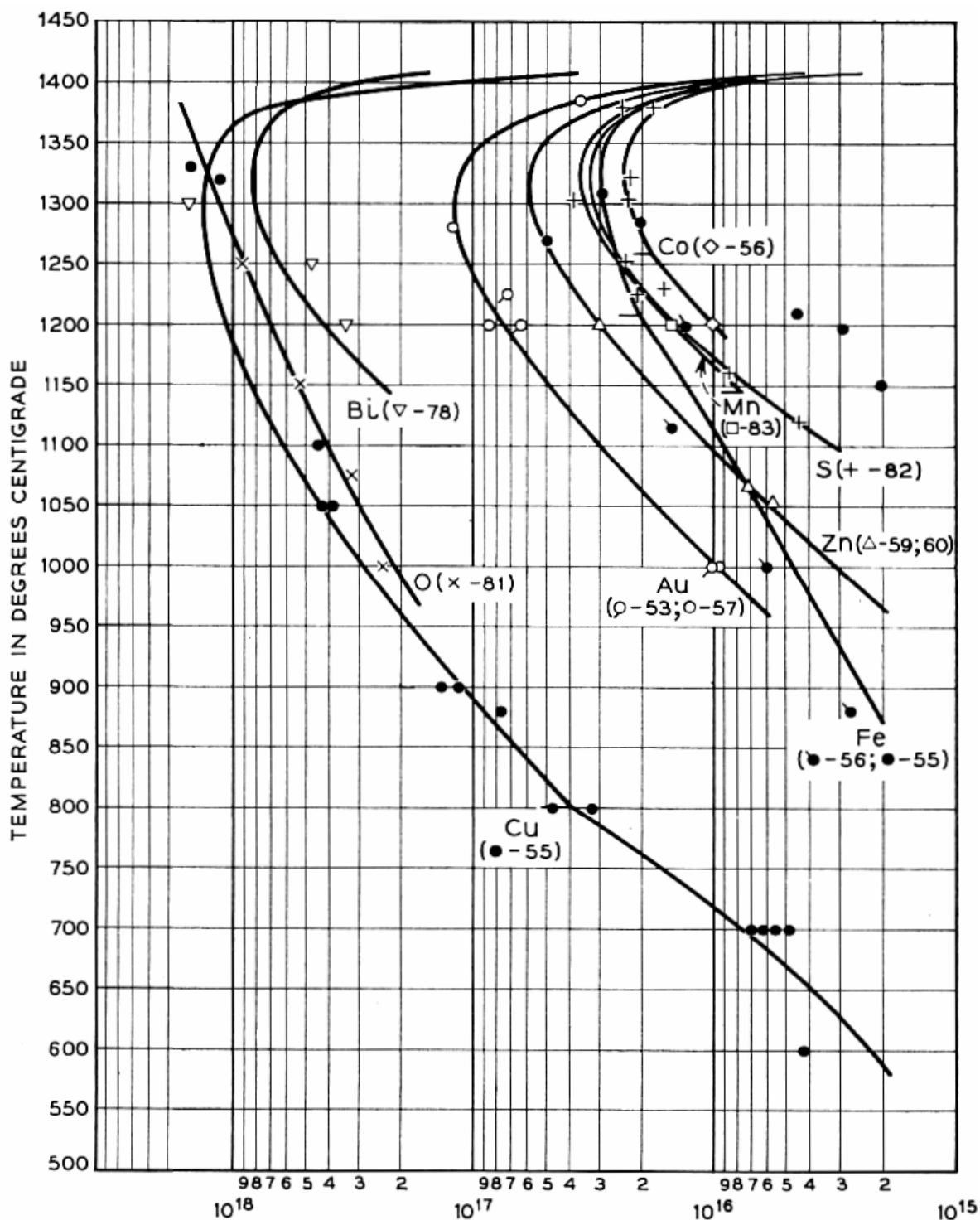


Рис. 1.7. Рассчитанные и экспериментально полученные концентрационные кривые растворимости железа в кремнии в зависимости от температуры диффузии [48]

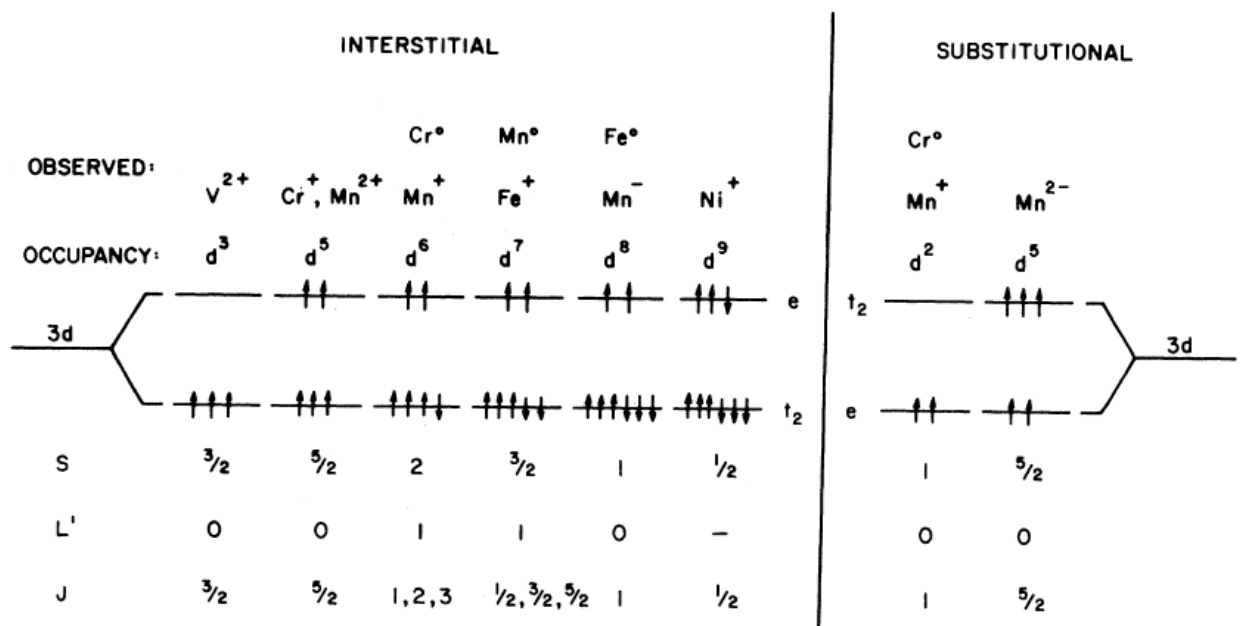


Рис. 1.8 Диаграмма зависимости зарядового состояния от занимаемого положения для переходных металлов в кремнии, исследованные методом ЭПР. S, L' и J – соответствующие квантовые числа полного спина, эффективного орбитального углового момента и эффективного полного углового момента [51]

### 1.3.1. Особенности формы линии тензочувствительного центра

Основным термом  $Ni^{2+}$  в MgO является орбитальный синглет  ${}^3A_2(t_{2g}^6 e_g^2)$ , следовательно, систему с  $S=1$  можно описать спиновым гамильтонианом вида:  $H = g\beta HS$ , где ожидаемый спектр ЭПР должен состоять из одиночной линии, соответствующий переходам  $M_s = 1 \rightarrow \leftarrow 0$  и  $M_s = 0 \rightarrow \leftarrow -1$ , с центром  $H_0 = h\nu / g\beta$ . Однако, как показано в [50], ЭПР спектр может быть образован из трех линий, имеющих положение с центром в  $H_0$ , но отличающихся по ширине и интенсивности. Рассмотрим по отдельности каждую линию, входящую в общий спектр ЭПР:

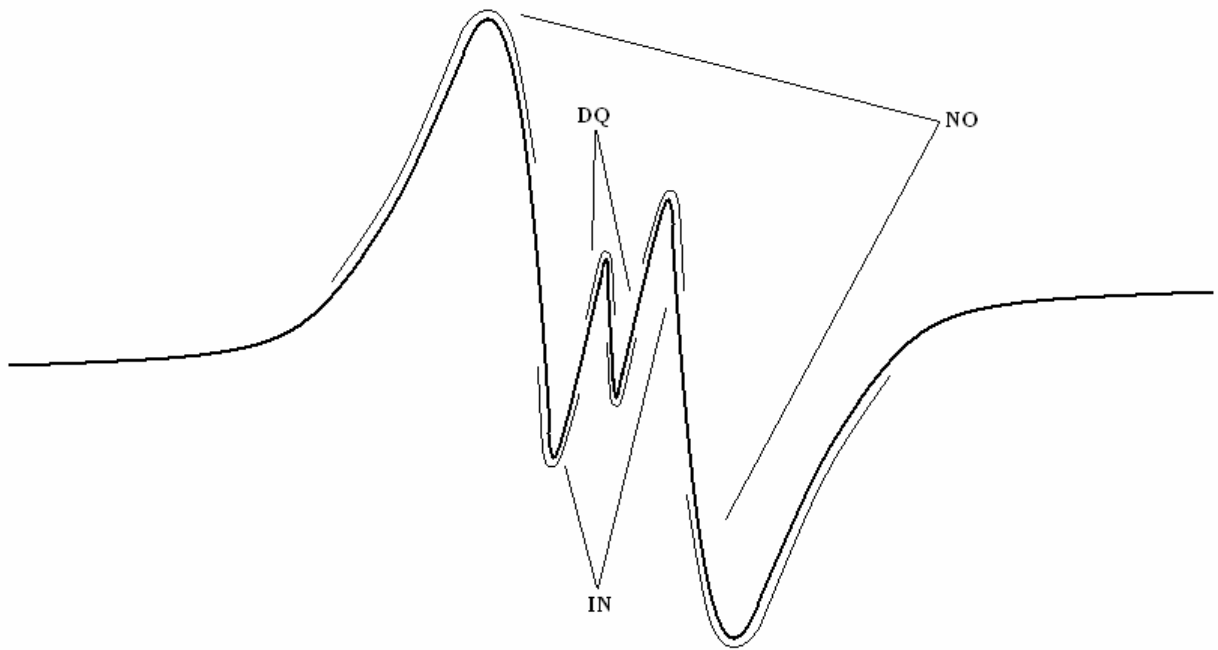


Рис. 1.9 Схематическое построение первой производной линии поглощения спектра ЭПР, включающая в себя широкую линии (**NO**), центральную линию двухквантового перехода (**DQ**) и инверсную линия (**IN**)

(а) Широкая линия спектра (**NO**). Принципиальной особенностью спектра является широкая линия, около 40 Гс в ширину (рис.1.9), которая характерна для неоднородно уширенных переходов  $M_s = 1 \rightarrow \leftarrow 0$  и  $M_s = 0 \rightarrow \leftarrow -1$ . Это уширение обусловлено случайными напряжениями в кристалле, следовательно, в спиновом гамильтониане к зеемановскому члену  $g\beta HS_z$  добавляется поправочный член первого порядка  $e(S_z^2 - \frac{2}{3})$ .

Значение параметра деформации  $e$  изменяется в зависимости от положения  $Ni^{2+}$ , следовательно, функция распределения  $f(e)$  может быть определена так, что изменение  $f(e)de$  есть вероятность того, что параметр  $e$  принимает значения от  $e$  до  $e+de$  соответствующего положения. Таким образом, для конкретного значения  $e$  переходы  $M_s = 1 \rightarrow \leftarrow 0$  и  $M_s = 0 \rightarrow \leftarrow -1$  соответствуют интервалу полей от  $H = H_0 - \frac{e}{g\beta}$  до

$H = H_0 + \frac{e}{g\beta}$  соответственно; при усреднении по всем значениям  $e$  и соответствующим весам функции распределения  $f(e)$  мы получаем широкую линию с центром  $H_0$ . Ширина линии зависит от  $f(e)$ , изменяющейся в зависимости от образца, что указывает на разную плотность напряжений в образцах.

(б) Линия двухквантового перехода (**DQ**). Отчетливая (резкая) линия, примерно 2 Гс шириной, наблюдается в центре широкой линии (рис.1.9), отвечает переходам  $M_s = 1 \rightarrow \leftarrow -1$  с одновременным поглощением двух квантов энергии СВЧ поля. Наличие именно двухквантовой линии подтверждается двумя фактами, согласно Ортону и другим [52]: во-первых, интенсивность линии варьирует примерно как квадрат мощности СВЧ поля, во-вторых, при одновременном воздействии с частотой  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , линия наблюдаются в трех диапазонах полей  $2g\beta H = 2\nu_1$ ,  $(\nu_1 + \nu_2)$  и  $2\nu_2$ . Следует отметить, что деформационный член  $e(S_z^2 - \frac{2}{3})$  влияет на состояния  $|M_s = 1\rangle$  и  $|M_s = -1\rangle$  в равной степени, так что ширина двухквантовой линии не зависит (в первом порядке теории возмущения) от локальных напряжений, следовательно, линия двухквантового перехода гораздо более узкая.

(в) Инверсная линия (**IN**). Центр третьей линия находится в той же области, что и у широкой линии и линии двухквантового перехода (рис.1.9). Ширина линии примерно вдвое больше, чем у двухквантовой линии. Это объясняется тем, что фаза инверсной линии смещена на  $Pi + 2Pin$  относительно фазы широкой и двухквантовой линий, при рассмотрении первой производной спектра поглощения ЭПР. Инверсная линия хорошо различима при очень низкой мощности СВЧ, когда линии двухквантового перехода исчезает; при высокой мощности СВЧ наблюдается рост двухквантовой линии, на фоне которой становится слабо различима инверсная линия.

Поскольку инверсная линия сохраняется при очень малых мощностях СВЧ, то, очевидно, что она не связана с каким-либо эффектом насыщения, и, скорее всего, относится к эффекту, связанному с неоднородным уширением системы  $S = 1$ , так как подобное уширение наблюдается для каждой из сверхтонких линий изоэлектронного  $\text{Co}^+$  в  $\text{MgO}$  [53].

### **Спиновый гамильтониан глубокого донорного центра при наличии локальных напряжений**

Основной терм  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрическом поле –  ${}^3A_2(e^2)$ , орбитальный синглет. Для оценки изменения значения  $g$ -фактора, при воздействии локальных напряжений на основное состояние необходимо учесть спин-орбитальное взаимодействие  $H_{so}$  для возбужденных состояний  ${}^3T_2(t_2e)$  и  ${}^1T_2(t_2E)$ . В условиях преобладания  ${}^3T_2(t_2e)$ , как состояния, лежащего ниже по энергии, пренебрежем  ${}^1T_2$  состоянием, в результате чего волновая функция основного состояния может быть записана как

$$|M\rangle = |{}^3A_2Ma_2\rangle - \sum_{M''j} \frac{\langle {}^3T_2M''j | H_{so} | {}^3A_2Ma_2 \rangle}{\Delta} \times |{}^3T_2M''j\rangle \quad (1.41)$$

где  $M$  -  $z$ -компонента спина  $S = 1$ , может принимать значения 1, 0, и -1.  $\Delta$  - величина расщепления между состояниями  ${}^3T_2$  и  ${}^3A_2$ ; подробное описание этих состояний представлено в [54]. Представляя спин-орбитальную связь через  $H_{so} = \sum \xi_0 \mathbf{I}_i \mathbf{s}_i$ , значение  $g$  - фактора может быть получено в виде  $g = 2.0023 + 4\xi_0 / \Delta_0$ .

Локальные отклонения от кубической симметрии представляются оператором вида

$$V = \sum_{ikq} C_q^{(2k)} O_q^{(2k)}(\mathbf{I}_i) \quad (1.42)$$

где  $O_q^{(2k)}(\mathbf{I}_i)$  – операторы  $2k$  ранга, которые действуют на орбитальные компоненты  $\mathbf{I}_i$   $i$ -тых электронов. Для  $3d$  электронных волновых функций могут использоваться только тензоры четного ранга (т.е.  $C_q^{(2k+1)} = 0$  для всех

$k$ ). В нашем случае необходимы матричные элементы вида  $\langle M'|V|M \rangle$ , где  $|M \rangle$  задается выражением (1.41). Пренебрегая постоянным вкладом диагональных элементов, мы можем положить  $\langle {}^3A_2M'a_2|V|{}^3A_2Ma_2 \rangle = 0$ , при этом оказывается, что и  $\langle {}^3A_2M'a_2|V|{}^3T_2M''i \rangle = 0$  для всех  $M', M'', i$ . Таким образом

$$\begin{aligned} \langle M'|V|M \rangle &= \frac{1}{\Delta^2} \sum_{M''i, M'''j} \langle {}^3A_2M'a_2|H_{so}|{}^3T_2M'''j \rangle \\ &\times \langle {}^3T_2M'''j|V|{}^3T_2M''i \rangle \langle {}^3T_2M''i|H_{so}|{}^3A_2Ma_2 \rangle \end{aligned} \quad (1.43)$$

Можно найти взаимно однозначное соответствие между матричными элементами  $\langle M'|V|M \rangle$  и матричными элементами  $\langle M_s'|V|M_s \rangle$  спинового оператора  $V_s$ , где состояния  $|M_s \rangle$  соответствуют состояниям системы с  $S = 1$ . Оператор  $V_s$  задается как

$$V_s = \sum_q a_q O_q^{(2)}, \quad (1.44)$$

где  $O_q^{(2)}$  – спиновые тензорные операторы второго ранга, определяемые формулой:

$$\begin{aligned} O_0^{(2)} &= S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \\ O_{\pm 1}^{(2)} &= \mp \left( \frac{1}{6}\sqrt{6} \right) (2S_z \mp 1) S_{\pm} \\ O_{\pm 2}^{(2)} &= \left( \frac{1}{6}\sqrt{6} \right) S_{\pm}^2 \end{aligned} \quad (1.45)$$

$a_q$  соотносятся с  $C_q^{(2k)}$  через выражение (1.42) и  $(\xi_0 / \Delta)^2$ . Существенным моментом здесь является то, что для того, чтобы сделать соответствие  $\langle M'|V|M \rangle = \langle M_s'|V_s|M_s \rangle$  нет необходимости включать тензорные операторы первого ранга в выражение для  $V_s$  в уравнении (1.44) (тензоры ранга большего 2 будут иметь нулевые матричные элементы для системы  $S = 1$ ). Физически это соответствует тому, что воздействие электростатического

поля вызывает ряд собственных эффектов, которые имеют иные последствия, чем под действием магнитного поля (см., например, [55]).

Таким образом, полный спиновый гамильтониан с параметрами деформации  $a_q$  задается следующим выражением

$$H_s = g\beta HS_z + \sum_q a_q O_q^{(2)}, \quad (1.46)$$

которое можно упростить, рассматривая только диагональную часть

$$H_s(diag) = g\beta HS_z + \varepsilon \left( S_z^2 - \frac{2}{3} \right)$$

где  $\varepsilon = a_0$ .

## 1.4 Изотопические эффекты в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса

### Роль сверхтонких взаимодействий в изотопических эффектах

Изменение изотопного состава атомов, формирующих структуру кристалла, вызывает заметное изменение величин, характеризующих его физические свойства. Так, теоретически и экспериментально обнаружено увеличение теплопроводности изотопно-обогащенных германия, алмаза и кремния по сравнению с соответствующими кристаллами природного изотопного состава [56, 57].

Известно, что природный кремний (Si) содержит три стабильных изотопа:  $^{28}\text{Si}$  - 92.23%,  $^{29}\text{Si}$  - 4.67%,  $^{30}\text{Si}$  - 3.10%. В ранней работе Феера [8] для кремния, легированного фосфором, отмечено сужение линий спектра ЭПР электрона, локализованного на примеси фосфора, от 2.7 Гс до 0.22 Гс при переходе от природного к моноизотопному кремнию ( $^{28}\text{Si}$  - 99.88%).

С точки зрения теории ЭПР, уменьшение содержания в кремнии изотопов с массовыми числами 29 и 30 должно приводить к изотопическим эффектам двух основных типов. Так, уменьшение концентрации изотопа с ненулевым ядерным спином ( $^{29}\text{Si}$ ,  $I=1/2$ ) вызывает сужение линии поглощения, вследствие уменьшения вклада суперсверхтонкого взаимодействия между электронными и ядерными спинами [58]. Снижение

содержания более тяжелых изотопов должно вызвать изменения в системе фононов и их рассеянии, и, следовательно, привести к изменению времени спин-решеточной релаксации. Это также должно сказаться на ширине линии поглощения, поскольку процессы спин-решеточной релаксации приводят к известному в литературе [58] релаксационному уширению линии ЭПР с ростом температуры. Таким образом, ширина линии ЭПР может быть представлена как сумма:

$$(\Delta B)^n = (\Delta B_{sh})^n + (\Delta B_{rel})^n + (\Delta B_{res})^n \quad (1.47)$$

где  $\Delta B_{sh}$  – вклад в ширину линии от суперсверхтонкого взаимодействия (неоднородное уширение),  $\Delta B_{rel}$  – вклад спин-решеточной релаксации (однородное уширение) и  $\Delta B_{res}$  – определяет остальные вклады, такие как электронные спин-спиновые взаимодействия и взаимодействия с упругими полями. Показатель степени  $n$  может принимать любые значения в интервале от 1 до 2 в зависимости от формы линии. Если все вклады в выражении (1.47) описываются функцией Лоренца, то  $n=1$ . В случае гауссовых вкладов показатель  $n=2$ .

Эффекты первого типа связаны с распределением плотности неспаренных электронов парамагнитных центров в кристалле по лигандным атомам кремния, имеющем в своём составе изотоп  $^{29}\text{Si}$ . Такой перенос электронов приводит к появлению электронной плотности на ядрах  $^{29}\text{Si}$ . В основном, в результате Ферми - контактного взаимодействия между электронным и ядерным спинами, происходит изменение резонансной частоты ЭПР для данного парамагнитного центра. Магнитные ядра  $^{29}\text{Si}$ , находящиеся в первых координационных сферах относительно парамагнитного центра в кристалле, могут приводить к существенным сдвигам частот, при этом могут наблюдаться отщеплённые резонансные линии. Если такие линии в спектре не разрешаются, то сверхтонкое взаимодействие на лигандах приводит к уширению основной линии ЭПР.

Согласно [59, 60]



$$(\delta B_{sh})^2 = \frac{4}{6 \ln 2} \sum_{k,i} \alpha_k I_{k,i} (I_{k,i} + 1) \alpha_k^2 \quad (1.48)$$

Здесь  $a_{k,i}$  – константа сверхтонкого взаимодействия, выраженная в единицах магнитного поля,  $\alpha_k$  – относительное содержание изотопа  $^{29}\text{Si}$ ,  $I$  – ядерный спин ( $I=1/2$ ), индексы  $k,i$  нумеруют координационные сферы и атомы кремния внутри каждой координационной сферы соответственно. Из соотношения (1.48) видно, что при уменьшении величины относительного содержания изотопа  $^{29}\text{Si}$  ширина линии ЭПР уменьшается пропорционально  $\alpha_k^{1/2}$ . Выражение (1.48) остается справедливым только для больших концентраций магнитных ядер, когда распределение сдвигов поля с хорошей точностью описывается гауссовым распределением.

### **Влияние изотопических эффектов на ширину линии ЭПР**

Многочисленные работы, в основе которых используется явление ЭПР, посвящены анализу таких характеристик спектра, как форма линии и его интегральная интенсивность. Особое внимание среди прочего уделяется зависимости ширины линии от изменения ориентации положения образца относительно направления магнитного поля и окружения парамагнитного центра в первых координационных сферах. На примере исследования кремния, как уже отмечалось, изотопические изменения состава полупроводника должны приводить к изотопическим эффектам, влияющим на ширину линии спектра.

В работах [61, 62] были сделаны оценки вклада сверхтонких взаимодействий локализованных электронов с ядрами  $^{29}\text{Si}$  в ширину линии ЭПР для ряда донорных центров. Известно, что такие процессы ответственны за потерю спиновой когерентности в ансамбле спинов. В случае мелких доноров лития и глубокого центра  $\text{Fe}^0$  в моноизотопном кремнии-28 (99.99%  $^{28}\text{Si}$ ) получено экспериментальное подтверждение результатов расчетов, проведенных в [61, 62].

Для численного расчета вклада ССТВ в ширину линии в [61-63] использовалась компьютерная программа, которая позволяла моделировать

линию поглощения ЭПР для заданного парамагнитного центра и заданной концентрации лигандных магнитных ядер. Расчеты проводились для глубоких центров вакансии  $V^-$ , железа  $Fe^+$ , хрома  $Cr^+$  и мелкого донорного центра фосфора в кремнии, для которых известны константы сверхтонкого взаимодействия, определенные методом двойного электронно-ядерного резонанса [64-67]. Расчетные кривые для вакансии, хрома и железа представлены на рис. 1.10. Наиболее важным результатом этих расчетов явилось то, что в интервале малых концентраций ширина линии возрастает линейно с увеличением концентрации магнитных ядер изотопа  $^{29}Si$ , а в интервале больших концентраций зависимость приобретает корневой характер. Отметим, что в литературе ранее обсуждался лишь корневой характер этой зависимости во всем интервале концентраций магнитных ядер [68, 69].

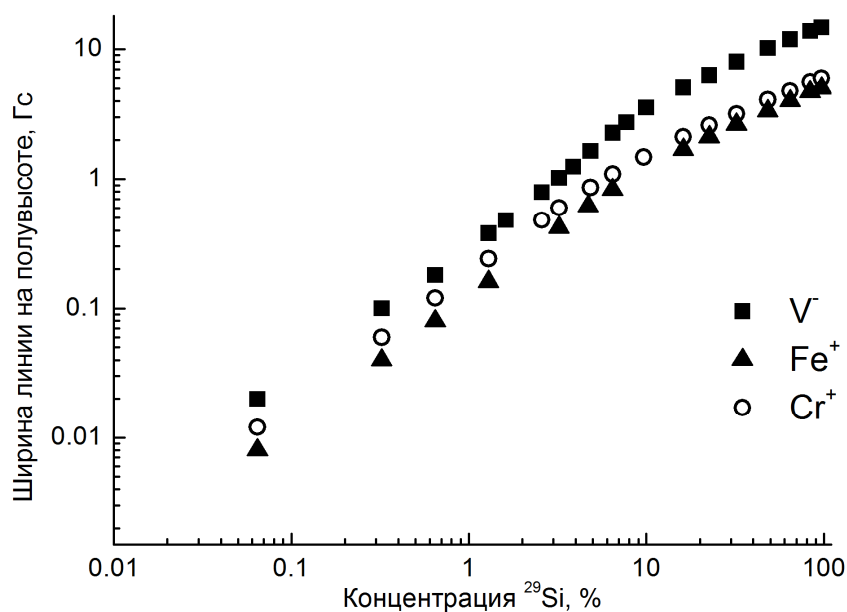


Рис. 1.10. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектров ЭПР вакансии  $V^-$ , железа  $Fe^+$  и хрома  $Cr^+$  от концентрации магнитных ядер  $^{29}Si$ . Исходная ширина линии 1 Гс [61]

Расчеты, проведенные аналитическим методом моментов [61], подтвердили результаты численного моделирования. На основе исследований зависимости фактора формы линии от концентрации магнитных ядер было показано, что форма линии поглощения изменяется от

гауссовой к лоренцевой при понижении концентрации магнитных ядер, и что с этим и связан наблюдаемый переход от корневой зависимости к линейной.

В отличие от глубоких центров, взаимодействующих со сравнительно малым числом ядер, донорный электрон фосфора сильно делокализован, и его спиновая плотность распределена по значительно большему числу ядер в решетке. Таким образом, линейная зависимость при малой концентрации магнитных ядер справедлива для всего ряда мелких донорных центров, таких как Li, P, As, Sb. В работе [62] была рассчитана зависимость вклада ССТВ в ширину линии ЭПР от концентрации магнитных ядер для фосфора в кремнии. На рис. 1.11 приведена расчетная кривая для мелкого донора фосфора в сравнении с глубоким центром  $Fe^+$ . Как видно из приведенных зависимостей, в случае мелкого донорного центра отклонение от корневой зависимости также наблюдается, однако, при меньших концентрациях по сравнению с глубокими центрами, что связано с большей делокализацией спиновой плотности у фосфора.

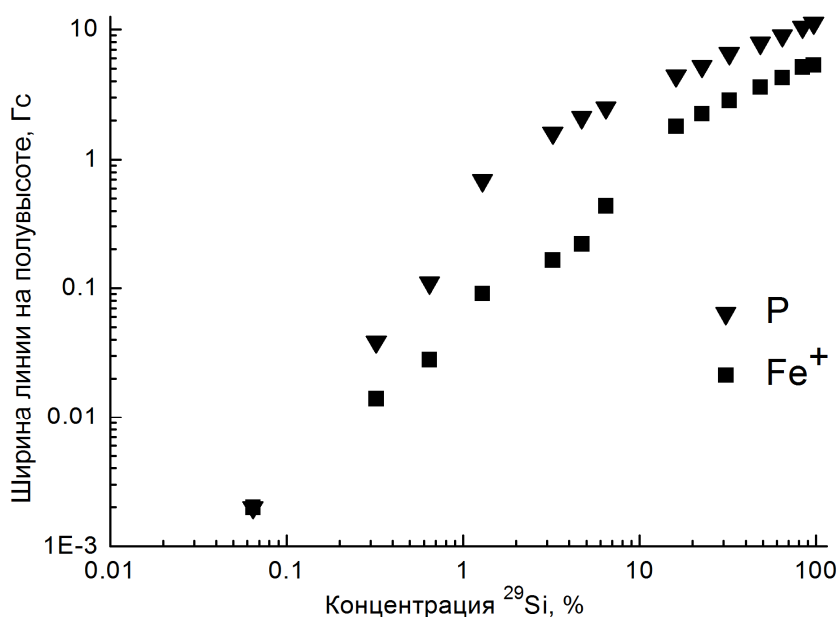


Рис. 1.11. Зависимость вклада ССТВ в ширину линии спектра ЭПР для донорного центра фосфора и иона железа  $Fe^+$  в кремнии от концентрации магнитных ядер  $^{29}Si$ . В расчетах использованы ССТВ константы из работы [65, 67]

В результате представленных выше расчетов видно, что в кремнии с природной композицией изотопов ширина линии обусловлена в основном вкладом сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $^{29}\text{Si}$ , обладающими магнитным моментом. На его фоне даже в кристаллах с природной композицией изотопов становится практически невозможным детальное изучение тонкой и сверхтонкой структуры спектров электронного парамагнитного резонанса.

В работе [9] проиллюстрировано влияние изотопного состава на ширину линии ЭПР в кремнии, легированном фосфором. Для получения спектров ЭПР с высоким разрешением использовался моноизотопный кремний, обогащённый изотопом  $^{28}\text{Si}$ . Отсутствие изотопа  $^{29}\text{Si}$  позволило минимизировать вклад сверхтонкого взаимодействия с неразрешённой структурой спектра. Ширина линии ЭПР для кремния природного изотопного состава составила  $\Delta B \sim 30$  Гс, в то время как для моноизотопного  $^{28}\text{Si}$   $\Delta B \sim 0.45$  Гс. Спектры представлены на рис. 1.12.

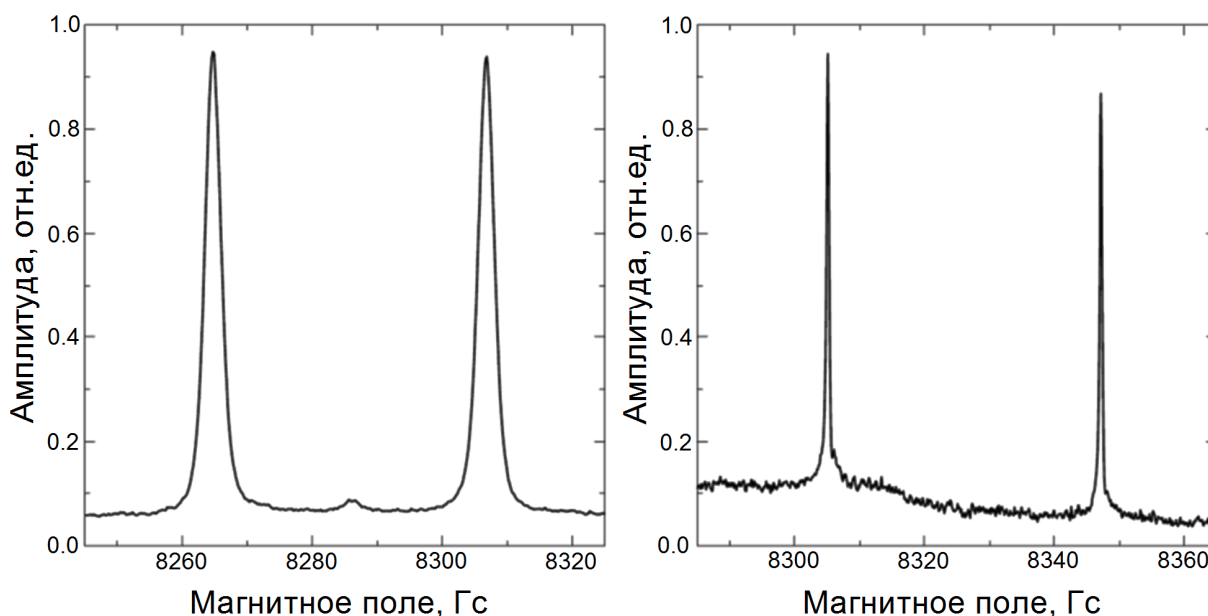


Рис.1.12. Спектры ЭПР фосфора в кремнии: (а) кремний природного изотопного состава ( $^{29}\text{Si}$  - 4.7%), (b) моноизотопный кремний-28 ( $^{29}\text{Si}$  - 0.09%).

## 2. Методика эксперимента

### 2.1. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса

Задача, связанная с изучением примесных и дефектных центров, была сформулирована еще в 50-х годах прошлого столетия. Наряду с развитием технологии, увеличивалось количество методов исследования. Общим среди целого спектра методов является то, что рабочие температуры, при которых проводятся исследования, колеблются в диапазоне точек кипения жидкого азота и гелия [16], т.к. в этом диапазоне температур электрон преимущественно локализован на примесном центре. Однако с повышением температуры происходит уширение линий в спектре, что делает спектр неразрешенным и исключает возможность исследования особенностей тонкой и сверхтонкой структуры примесных центров. Подобное поведение хорошо продемонстрировано на рис. 2.1, где приведен ИК-фурье спектр поглощения, полученный от образца кремния, легированного фосфором, для переходов  $1s \rightarrow np_0$  серий [16, 22].

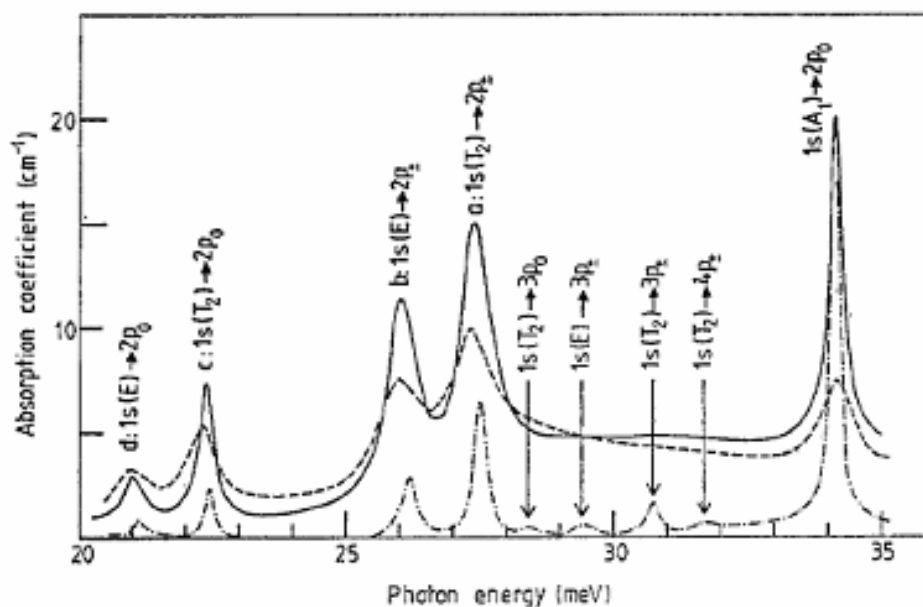


Рис. 2.1 ИК-фурье спектры поглощения Р в Si, полученные для различных температур [22] (сплошная линия - 80К, пунктирная – 59К, штрих-пунктирная -30К)

Согласно обзору [17] по исследованию примесных и дефектных центров в полупроводниках, методы исследования подразделяют на две большие группы. В первую группу попадают методы, связанные с температурным изменением концентрации носителей заряда  $n(T)$ , где, как правило, данная физическая величина получена непрямыми (косвенными) методами измерения, например, через проводимость  $\sigma(T)$  или коэффициент Холла  $R_H(T)$ . Тогда  $n(T)$  в общем виде можно представить следующим распределением:

$$n(T) = A(T) \exp(-E_A / k_B T) \quad (2.1)$$

где  $E_A$  – температурная энергия активации.

Вторая группа методов связана с явлением обмена между веществом и электромагнитным полем достаточно малыми квантами энергии  $h\nu$ , меньшими, чем кванты инфракрасного излучения, – так называемые радиоспектроскопические методы исследования. Именно вследствие того, что применяется малое возмущение исследуемого объекта, радиоспектроскопические исследования позволяют выявить тонкие детали разнообразных атомных образований, начиная от структуры электронной оболочки отдельных атомов и кончая структурой сложных электронно-ионных систем, в частности, кристаллов. Особое место по чувствительности и возможностям получения информации об исследуемом объекте занимают радиоспектроскопические методы исследования в условиях резонансного поглощения электромагнитного воздействия на вещество в присутствии внешнего медленно меняющегося магнитного поля или магнитные резонансы. В отличие от оптической спектроскопии, в которой рассматриваются переходы между атомными или молекулярными мультиплетами, в магнитно-резонансных измерениях изучаются переходы внутри данного мультиплета [70].

Наиболее распространенными способами по определению энергии связи нижних возбужденных состояний среди прочих оптических методов являются абсорбционная спектроскопия (АС) (например, [71, 72])

фотолюминесценция экситонов, связанных с примесным центром (ФЛСЭ) (например, [73, 74]), фототермическая ионизационная спектроскопия (ФТИС) (например, [75, 76]), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) [77, 78]. Эти методы позволяют определить спектры дискретных линий, соответствующих переходам между определенными состояниями центра, как правило, с основного состояния в спектр возбужденных состояний центра [2].

В работах [16, 79] методом ИК-спектроскопии исследовались мелкие донорные центры, среди которых наибольший интерес для нас составляет примесный Li, а также его комплекс LiO в образцах кремния с природным изотопным составом. Полученный спектр примеси представлен на рис. 2.2.

При подробном изучении донорных центров методами оптической спектроскопии в [16] получены данные, представленные в табл. 2.1, для энергии связи донорных состояний в кремнии. Согласно экспериментальным значениям энергии, приведенным в этой таблице, комплекс LiO в образцах кремния располагается дальше от дна зоны проводимости, чем изолированный Li.

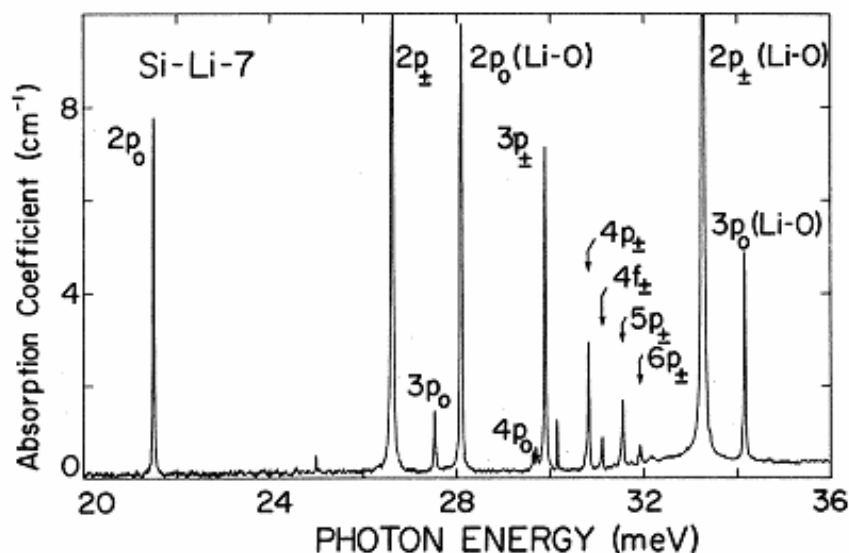


Рис. 2.2 ИК-фурье спектр поглощения изолированного Li и его комплекса LiO в Si, полученный при  $T \sim 4.2\text{K}$ . Концентрации  $N_{\text{Li}} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$  и  $N_{\text{LiO}} \sim 3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ , соответственно [79]

Таблица 2.1. Энергии связи энергетических уровней доноров в Si (мэВ) [16]

Уровень	P	As	Sb	Bi	Li	Li-O	Теор. значение
1s(A <sub>1</sub> )	45.59	53.76	42.74	70.98	31.24	39.67	31.27
1s(E)	32.58	31.26	30.47				
1s(E+T <sub>2</sub> )					33.02	32.00	31.27
1s(T <sub>2</sub> )	33.89	32.67	32.89/32.91	32.89/31.89			31.27
2p <sub>0</sub>	11.48	11.50	11.51	11.44	11.51	11.57	11.51
2s		9.11		8.78			8.83
2p <sub>±</sub>	6.40	6.40	6.38	6.37	6.40	6.40	6.40
3p <sub>0</sub>	5.47	5.49	5.50	5.48	5.49	5.51	5.48
3s				4.70			4.75
3d <sub>0</sub>	3.83/3.73	3.8		3.80			3.75

Хотя методы оптической спектроскопии и позволяют получить величины энергетических переходов между мультиплетами примесного центра и, тем самым, определить положение основного состояния относительно дна зоны проводимости, но разрешающая способность этих методов не позволяет изучить переходы внутри выделенного мультиплета. Примером может служить 1s состояние примесного Li в Si, рассмотренного в работе [79], согласно которой были изучены переходы  $1s(E) \rightarrow np$  и  $1s(T) \rightarrow np$  серий. Однако благодаря использованию метода ЭПР в работе [12] удалось получить разрешенный спектр примесного центра Li в Si с природным изотопным составом в условиях одноосного давления образца (рис. 2.3). Таким образом, спектроскопия спинового магнитного резонанса позволяет более детально изучать структуру донорных состояний. Это является актуальной проблемой на протяжении последних десятилетий, т.к. на смену приборам, подчиняющимся законам классической физики, приходят устройства, работающие на квантовых эффектах, знание которых может послужить богатым материалом для создания приборов, в основе которых лежат спиновые эффекты.



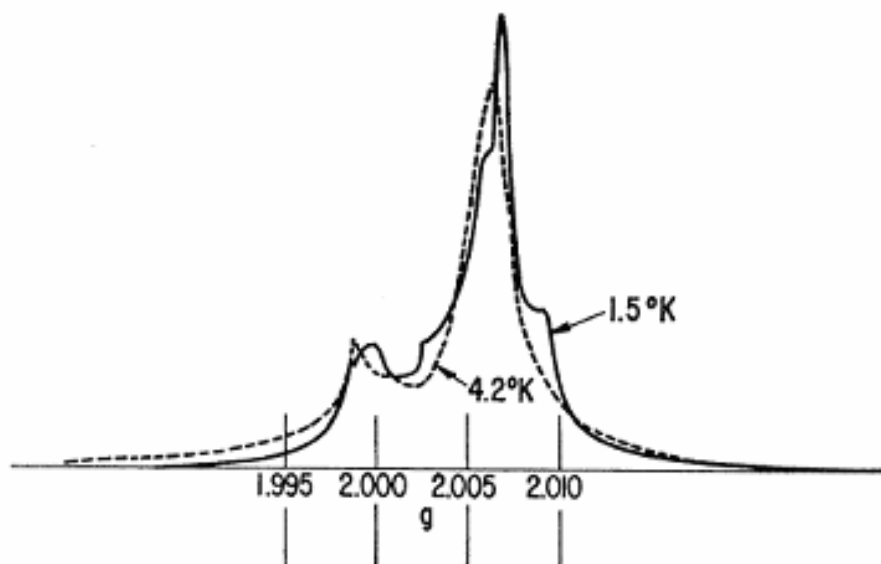


Рис. 2.3 ЭПР спектр образца природного кремния, легированного литием ( $N \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 1.25 \text{ K}$  и  $4.2 \text{ K}$ ), при приложении магнитного поля вдоль оси [100] кристаллографического направления [12]

Метод электронного парамагнитного резонанса один из мощнейших методов, вошедших в повседневную исследовательскую практику многих лабораторий. Своё положение в общем арсенале научных методов явление ЭПР, открытое Е.К. Завойским в 1944 году в Казанском университете, завоевало за относительно непродолжительный период времени [80]. В настоящее время существует несколько типов магнитных резонансов, связанных с наличием у электронов и ядер спинового момента количества движения: ядерный магнитный резонанс (ЯМР); электронный парамагнитный резонанс (ЭПР); двойной электронно-ядерный резонанс (ДЭЯР); оптически детектируемый ЭПР (ОДЭПР); ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР); ферромагнитный резонанс (ФМР или ФР); спин-волновой резонанс (СВР); антиферромагнитный резонанс (АФР). В дальнейшем пойдет речь о методе ЭПР или иногда употребляют термин электронный спиновый резонанс (ЭСР). Сам по себе ЭПР – это резонансное поглощение энергии системой парамагнитных атомов, молекул или электронов проводимости (парамагнитных центров), помещенных в постоянное магнитное поле.

Исследование парамагнитных центров методом ЭПР позволяет получить информацию недоступную другим экспериментальным методам исследования. Для монокристаллов, содержащих парамагнитные ионы, с помощью ЭПР можно получить информацию об ориентации магнитных центров по отношению к кристаллографическим осям, симметрии ближайшего окружения парамагнитного иона, выяснить механизмы спин-спинового и спин-решётчного взаимодействия, определить число неэквивалентных магнитных центров в элементарной ячейке монокристалла, энергетическое расстояние между основным и возбуждённым уровнями и др.

Чтобы понять основные принципы ЭПР, рассмотрим этот эффект [81] для свободного электрона. Электрон в общем случае характеризуется спиновым квантовым числом  $S$ , орбитальным квантовым числом  $L$  и квантовым числом полного момента  $J = S + L$ . Поскольку у свободного электрона  $L = 0$ , то  $J = S = 1/2$ . Магнитный момент электрона  $\mu$  определяется следующим выражением:

$$\mu = -g\mu_B J. \quad (2.2)$$

Здесь  $\mu_B$  – магнетон Бора, а  $g$  – фактор Ланде, который в общем случае дается выражением:

$$g = 1 + \frac{S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.3)$$

Для свободного электрона  $g = 2.0023$ . Если поместить электрон в магнитное поле  $B$ , его энергия изменится на величину  $\Delta E$ :

$$\Delta E = -\mu B. \quad (2.4)$$

Из выражений (2.2) и (2.4) следует, что спин-гамильтониан для электрона во внешнем магнитном поле определяется соотношением:

$$H = g\mu_B B J. \quad (2.5)$$

Свободный электрон имеет два энергетических уровня характеризующихся квантовыми числами  $m_J = 1/2$  и  $m_J = -1/2$ . На рис. 2.4 эти энергетические уровни показаны как функции внешнего магнитного поля [82].

Когда электрон помещается в микроволновое поле, индуцируются переходы между состояниями с  $m_J = 1/2$  и  $m_J = -1/2$ , если выполняется условие резонанса:

$$h\nu = g\mu_B B. \quad (2.6)$$

Добиться выполнения условия (2.6) можно как изменением  $\nu$  при данном поле  $B$ , так и вариацией  $B$  при фиксированном значении  $\nu$ . Если благодаря термализации заселенности уровней различаются, то будет наблюдаться поглощение фотонов.

Полупроводниковые кристаллы образуются ковалентными связями, состоящими из двух спаренных электронов с антипараллельными спинами. Это приводит к отсутствию парамагнетизма, и, следовательно, сигнал ЭПР не наблюдается. Большинство примесей в полупроводниках, однако, имеют электронную конфигурацию, полный спиновый момент которой отличен от нуля. Когда спин электронной системы не нулевой, возможно получение ЭПР-спектров. Анализ таких спектров проводится с использованием формализма эффективного спинового гамильтониана.

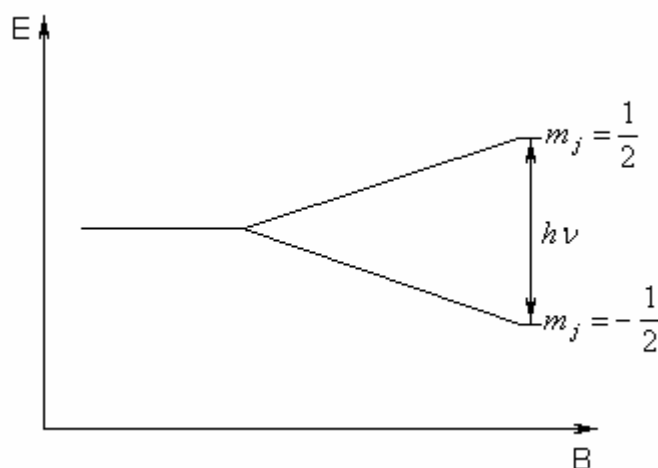


Рис. 2.4. Энергетические уровни электрона с  $J = 1/2$ , как функции магнитного поля. Когда разность энергии равна  $h\nu$ , наблюдается явление электронного парамагнитного резонанса.

Волновые функции состояний электрона, помещенного в кристалл, формируются из комбинации волновых функций свободного электрона.

Однако эти состояния не могут быть описаны хорошими квантовыми числами  $S$ ,  $L$  и  $J$ . Это сильно усложняет точное описание ЭПР-спектров с помощью волновых функций. Тем не менее, точное описание может быть достигнуто при введении, так называемого, «эффективного спина». В этом рассмотрении предполагается, что электрон имеет хорошо отделенную систему основных энергетических уровней. Если отщепление достаточно большое, то только эти энергетические уровни заняты, и все переходы магнитного резонанса осуществляются в пределах этой системы.

Если число энергетических уровней представимо в виде  $2S_{eff} + 1$ , то можно считать что эти уровни принадлежат состоянию, характеризующему эффективным спином  $S_{eff}$ . Магнитный момент, связанный с этим спином, теперь не может определяться с помощью  $g$ -фактора Ланде, для этого вводится эффективный  $g$  тензор:  $g_{eff}$ . Гамильтониан, который называется эффективным спин-гамильтонианом, задается выражением:

$$H = \mu_B B g_{eff} S_{eff} + H_a. \quad (2.7)$$

Слагаемое  $H_a$  содержит все остальные факторы, такие как кристаллические поля, упругие напряжения и взаимодействие с ядерными магнитными моментами. В общем виде это слагаемое записывается как:

$$H_a = \sum T^{\alpha\beta} K_\alpha K_\beta + \sum T^{\alpha\beta\gamma\delta} K_\alpha K_\beta K_\gamma K_\delta + \dots \quad (2.8)$$

Здесь  $K$  – один из параметров системы  $S$ ,  $B$  или  $I$  ( $I$  – ядерный спин). Наиболее общие слагаемые в  $H_a$ : ядерный Зеемановский член  $g_N \mu_N B I$ , сверхтонкое взаимодействие  $SAI$ , ядерное квадрупольное взаимодействие  $IQI$ , кристаллическое поле или упругие напряжения  $SDS$  и кубическое кристаллическое поле  $\frac{a}{6} (S_x^4 + S_y^4 + S_z^4)$ , где индекс в  $S_{eff}$  опущен.

Вместе с эффективным спиновым гамильтонианом ЭПР - спектры могут быть описаны набором констант, образующих тензоры. Одна из характеристик дефекта – его симметрия – отражена в симметрии  $g$ -тензора. Для химической идентификации дефекта очень полезным оказывается

значение  $g_N$ . Каждый химический элемент и изотоп обладают присущим только ему значением  $g_N$ , которое измеряется экспериментально с относительной погрешностью менее 1%. Для более глубокого изучения микроструктуры дефекта необходим детальный анализ тензоров, среди которых тензор сверхтонкой структуры особенно важен.

## 2.2. Техника эксперимента

Принцип действия спектрометра ЭПР основан на использовании эффекта поглощения парамагнитным веществом энергии микроволнового электромагнитного поля [82], возникающего при одновременном воздействии на исследуемое тело поляризующего магнитного и сверхвысокочастотного электромагнитного полей (рис. 2.5).

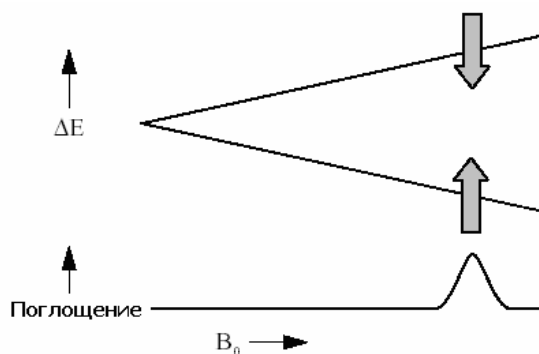


Рис. 2.5. Изменение спинового состояния как функция прикладываемых магнитных полей

Исследуемый образец помещается в рабочий резонатор, находящийся в зазоре электромагнита. Генерируемые колебания СВЧ поступают в рабочий объем резонатора рис. 2.6. В свою очередь резонатор расположен в зазоре электромагнита так, что вектор магнитной составляющей СВЧ перпендикулярен вектору постоянного магнитного поля электромагнита. Коэффициент отражения резонатора выбирается близко к нулю. Для отражательной схемы это соответствует минимальной мощности СВЧ, отражённой от резонатора, то есть максимальному сигналу ЭПР. Отражённая мощность при этом поступает в детектор СВЧ (рис. 2.7)

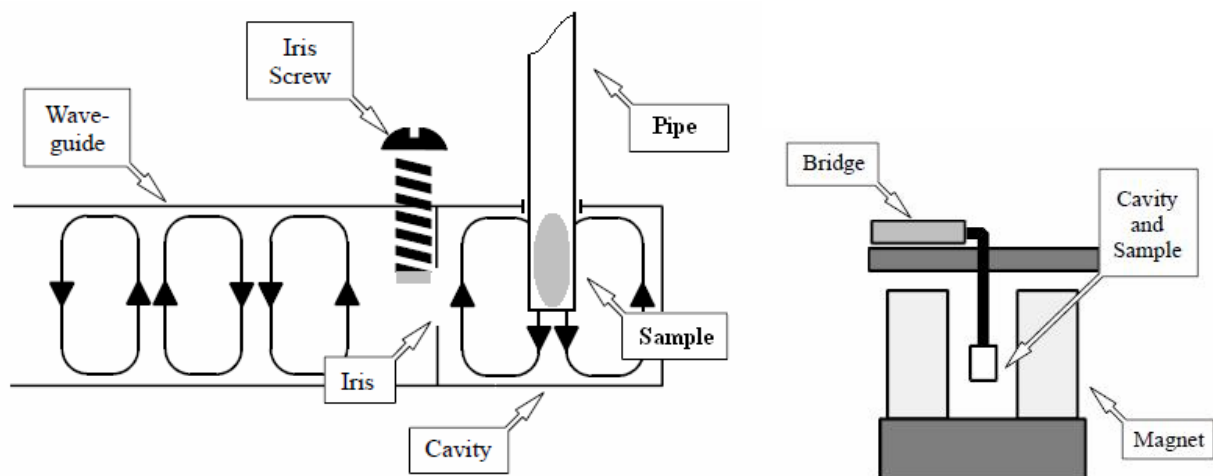


Рис. 2.6. Схематическое построение резонатора -  $TE_{112}$ , в пучностях стоячей волны СВЧ магнитного поля располагается трубочка с образцом

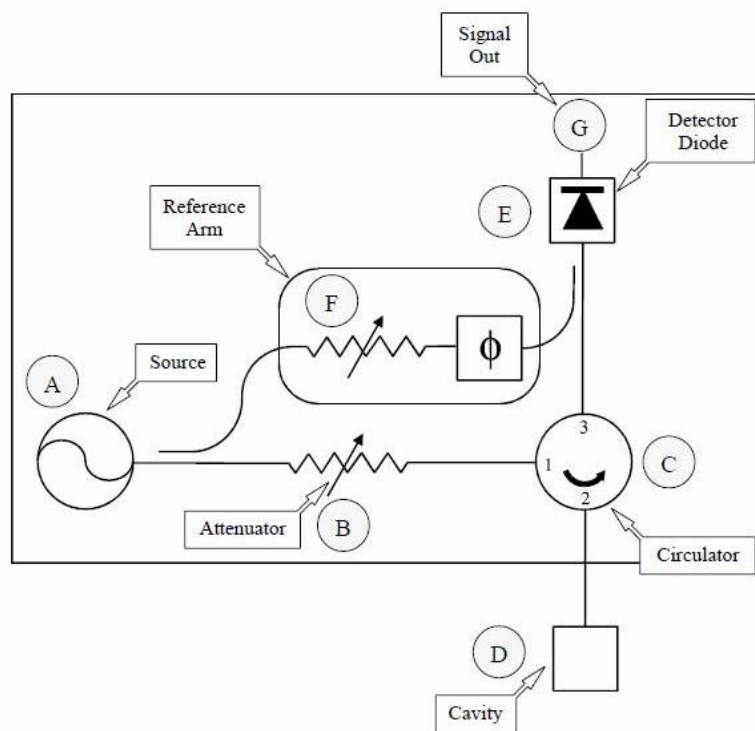


Рис. 2.7. Блок-схема микроволнового моста ЭПР спектрометра; А – генератор СВЧ излучения на основе диода Ганна, В – регулируемый аттенюатор, С – циркулятор, D – резонатор, E – синхронный детектор, F – регулируемый фазовращатель, G – выходной сигнал, поступающий на консоль ЭПР спектрометра

В момент резонанса образец, поглощая мощность СВЧ, уменьшает добротность резонатора. Это, в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента отражения и соответственно изменению величины сигнала на выходе детектора. Продетектированный сигнал усиливается предварительным усилителем, поступая на консоль ЭПР спектрометра. Наиболее ощутимый резонансный характер получит поглощение, если направление поляризующего магнитного поля будет перпендикулярно магнитной составляющей вектора микроволнового поля.

Применение ВЧ-модуляции магнитного поля приводит к тому, что записывается не линия поглощения  $P(H)$ , т.е. зависимость поглощаемой мощности образцом от магнитного поля, а ее первая производная. Поэтому вместо колоколообразной кривой (рис. 2.8) будет записана первая производная от такого типа зависимости как:

$$Y'(H) = K_1 \frac{dP(H)}{dH} = K_2 \frac{d}{dH} \left( \frac{1}{1 + \alpha_1(H - H_0)^2} \right) \quad (2.9)$$

или

$$Y'(H) = K_1 \frac{dP(H)}{dH} = K_2 \frac{d}{dH} \left[ \text{Exp}(-\alpha_2(H - H_0)^2) \right], \quad (2.10)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – коэффициенты, зависящие от параметров образца и настройки спектрометра. В общем случае линия представляет собой свёртку Лоренцевой линии и линии Гаусса.

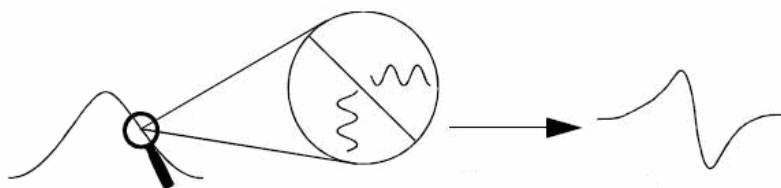


Рис. 2.8. Первая производная линии поглощения ЭПР

Таблица 2.2. Соответствие диапазонов микроволнового поля и резонансной частоты

Диапазон микроволнового поля	Частота, ГГц	$\nu_{\text{res}}$ , Гс

L	1.1	392
S	3	1070
X	9.75	3480
Q	34	12000
W	94	34000

Характеристической величиной, определяющей положение линии в спектре ЭПР, с помощью которой можно идентифицировать парамагнитные частицы, является g-фактор. g-фактор в простом уравнении резонанса

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B_0} \quad (2.11)$$

не зависит от частоты микроволнового поля. Согласно этому, большому значению g-фактора соответствует малое магнитное поле и наоборот. В табл. 2.2 приведены величины магнитного поля и частоты при  $g=2$ . Приведённые диапазоны полей реализуются в современных спектрометрах ЭПР.

Спектры ЭПР измерялись на спектрометре гомодинного усиления X-диапазона BRUKER-EMXplus-10/12 с гелиевым криостатом и системой контроля температуры (3.8–300 К) ER 4112 HV. Источником СВЧ излучения в данном спектрометре является микроволновый мост на основе диода Ганна с жёсткой стабилизацией частоты. Основные характеристики спектрометра:

- диапазон магнитных полей 0-1.45 Тл;
- абсолютная чувствительность  $1.6 \cdot 10^9$  спинов/Гс;
- максимальной СВЧ мощностью 600 мВт;
- стабильность  $10^{-8}$ ;
- максимальная амплитуда модуляции 20 Гс,
- добротностью резонатора  $> 15\ 000$ ;
- точность измерения поля лучше, чем 800 мГс во всем диапазоне.

Приведенные характеристики прибора гарантируют условия эксперимента, при которых параметры спектров ЭПР исследованных образцов измеряются с высокой точностью. Так стабильность частоты и прецизионность в измерении поля гарантируют точность в определении ширины линии на уровне сотой доли Гаусса. При исследовании угловых



зависимостей использовался штатный гониометр фирмы BRUKER с точностью определения угла в  $1^\circ$ . Из рис. 2.6, 2.9 видно, что исследуемый образец помещался в резонатор в специальной кварцевой трубочке. При снятии угловых зависимостей для того, чтобы образец вращался вместе с трубкой и находился строго вертикально (перпендикулярно направлению внешнего магнитного поля), применялась специальная система фиксации образца с помощью фторопластового стержня внутри трубочки.

Для оценки влияния внутренних и внешних упругих полей в образце использовалась дополнительная приставка к гелиевому криостату спектрометра BRUKER-EMXplus-10/12, представленная на рис. 2.10. Приставка была разработана и изготовлена на базе НИФТИ ННГУ из немагнитных материалов. Согласно методике эксперимента, исследуемый образец помещался в кварцевую трубочку между двух столбиков из фторопласта, что исключало смещение образца относительно оси трубки и локальный нагрев от металлического стержня, оказывающий непосредственное давление на образец (рис. 2.10 б). Геометрия используемой приставки позволяла осуществлять как давление на образец в ходе измерения спектра ЭПР, так и менять его ориентацию относительно магнитного поля спектрометра. Данное обстоятельство позволило получить угловые зависимости ряда физических величин в условиях воздействия внешней нагрузки на образец.



Рис. 2.9. Схематическое изображение системы фиксации образца с помощью фторопластового стержня внутри кварцевой трубки

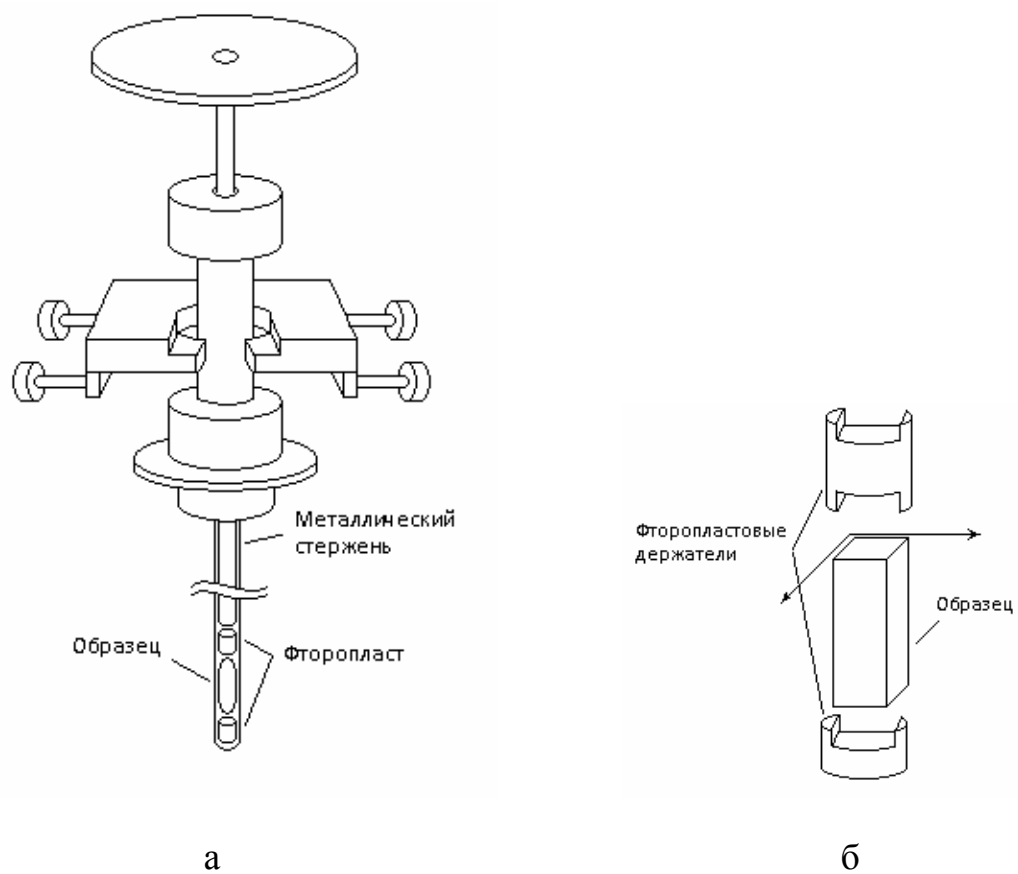


Рис. 2.10. Схематическое изображение системы для одноосного давления образца (а) и способ фиксации образца в кварцевой трубке (б)

### 2.3. Характеристика исследованных образцов

В ходе исследования мелких и глубоких донорных центров применялись образцы Si с различным изотопным составом, способом роста и остаточными фоновыми примесями. Ниже приведена сводная таблица 2.3 всех исследованных образцов с указанием характеристических параметров.

Таблица 2.3 Параметры образцов

№	Тип исходного монокристалла или подложки $\rho$ , Ом*см	донорная примесь	$n$ , см <sup>-3</sup>	Изотопный состав. Материал	Тип измеряемых образцов
1	$\rho$ , 150	Fe	$\sim 10^{15}$	<sup>28</sup> Si 99.99%	Монокрист. Диффузия из. порошок Fe 1200°С, 2ч
2	$\rho$ , 150	Fe	$\sim 2 \cdot 10^{15}$	<sup>28</sup> Si 99.99%	Монокрист. Диффузия из. порошок Fe 1200°С, 2ч
3	$\rho$ , 150	Li	$3.7 \cdot 10^{18}$	Природный состав	Монокрист. Диффузия из. Металлич. Li 250° С, 1ч
4	$\rho$ , 150	Li	$\sim 10^{18}$	<sup>28</sup> Si 99.99%	Монокрист. Диффузия из. Металлич. Li 250° С, 1ч
5	$\rho$ , 150	Li	$\sim 10^{16}$	<sup>28</sup> Si 99.99%	Монокрист. Диффузия из. Металлич. Li 400° С, 0,5ч. Отжиг 600° С, 2ч.
6	$n$ , 150	Li	$\sim 10^{18}$	<sup>29</sup> Si 99.9%	Монокрист. Диффузия из. Металлич. Li 250° С, 1ч 20 мин
7	$n$ 1	Li	$2 \cdot 10^{18}$	Природный состав	Монокрист. Диффузия из. Металлич. Li 250° С, 1ч

#### Кремний (<sup>28</sup>Si и Si<sup>nat</sup>), легированный примесным центром лития и железа

Для исследования мелкого донорного центра лития использовались образцы кремния с природным изотопным составом и обогащенные одним из стабильных изотопов (в частности <sup>28</sup>Si).

Образцы моноизотопного кремния с содержанием изотопа <sup>28</sup>Si 99.99% были получены из кристалла, выращенного методом бестигельной зонной плавки в атмосфере аргона (ИХВВ РАН [83]) или из бездислокационного

кристалла, полученного методом бестигельной зонной плавки в вакууме (Leibniz Institute for Crystal Growth, Берлин [84]).

Для получения высокочистого кремния с обогащением 99.99% в ИХВВ РАН была разработана методика получения монокристаллического изотопнообогащенного  $^{28}\text{Si}$ , которая включает: получение поликристаллического кремния по реакции термического разложения изотопнообогащенного по кремнию моносилана, очистку поликристалла и выращивание монокристалла методом бестигельной зонной плавки [85].

Зонная очистка и выращивание монокристалла  $^{28}\text{Si}$  проводились с использованием прецизионной специализированной установки для бестигельной зонной плавки FZ 350/15 фирмы «Стеремат Электроверме» (Германия). В полученных монокристаллах изотопнообогащенного  $^{28}\text{Si}$  с содержанием основного изотопа 99.99% отсутствовали двойники, малоугловые границы, разориентированные области, что подтверждено исследованиями кристаллов методом рентгеновской дифракции.

Для легирования образцов кремния донорной примесью лития применялся метод диффузии с поверхности образца. Перед диффузией поверхность образца размером  $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}^3$ , вырезанного в направлении [110], очищалась с помощью промывки образца в плавиковой кислоте, далее натиралась кусочком металлического лития. Легирование литием проводилось в кварцевой ампуле при  $T=250^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в процессе диффузионного отжига с последующей быстрой или медленной закалкой. После диффузии оставшийся на поверхности металлический литий удалялся посредством обработки в плавиковой кислоте (HF). В результате такой процедуры концентрация лития в образце составляла  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Для того чтобы получить меньшую концентрацию лития в образце ( $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) диффузия лития проводилась в два этапа, как описано в работе [12]. На первом этапе (0.5 часа,  $400^\circ\text{C}$ ) литий, введенный в кремний, имел высокую концентрацию и неоднородное распределение. После этого поверхность образца очищалась от остатков металлического лития, и в результате

последующего отжига ( $600^{\circ}\text{C}$ , 2 часа) литий был однородно распределен с концентрацией  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Расчет концентрации вводимого донорного центра производился путем сравнения интегральной интенсивности спектра ЭПР примесного лития со спектром эталона. Численные оценки концентрации были также получены согласно работам [86, 48].

Как и для лития, исследованные образцы кремния, легированные донорной примесью железа, были обогащены изотопом  $^{28}\text{Si}$  (серии образцов из ИХВВ РАН и Leibniz Institute for Crystal Growth, Берлин).

Примесь железа вводилась в процессе диффузионного отжига из источника  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в виде порошка помещался в графитовый контейнер (тигель) вместе с образцом. Далее тигель вводили в кварцевую ампулу и производился диффузионный отжиг при  $T=1200^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов в атмосфере азота с последующей быстрой закалкой. Перед легированием и после поверхность образца очищалась путем стравливания приповерхностного слоя с помощью HF.

Обработка полученных спектров ЭПР от примесных центров, компоненты которых имели анизотропный характер, производилась в несколько этапов, на одном из которых определялась локальная симметрия донора. С этой целью для расчётов угловых зависимостей положения линий ЭПР использовался пакет с рабочим названием FIT&SIM, разработанный в институте Ван дер Ваальса-Зеемана Амстердамского университета с применением коммерческой библиотеки численного анализа IMSL. Используя приложение моделирование «SIM», пакет позволяет по угловым зависимостям определить симметрию примесного центра.

## 2.4. Моделирование угловых зависимостей спектров с использованием полной матрицы спинового гамильтониана

Для численного расчета угловых зависимостей спектров примесного центра лития была специально разработана программа, которая позволяет моделировать анизотропию  $g$ -фактора для мультиплета  $1s$  – состояния донорного центра лития при учете в полной матрице спинового гамильтониана различных механизмов взаимодействия, как вклад от спин – орбитального, междолинного взаимодействий, а также влияние внутренних деформаций. Программа была написана в системе компьютерной алгебры Mathematica версии 7.0 на языке программирования Wolfram.

Классическая задача квантовой механики при заданном спиновом гамильтониане сводится к нахождению собственных значений уровней энергии для известных волновых функций, что продемонстрировано ниже с помощью выражений (2.12) – (2.15) на простой двух уровневой системе.

$$H_s |\varphi_n\rangle = E |\varphi_n\rangle, \quad [n = 1, 2, \dots, (2S + 1)] \quad (2.12)$$

где волновая функция имеет вид

$$|\varphi_n\rangle = \sum_i a_{ni} |M_i\rangle \quad (2.13)$$

Если рассмотреть тетрагональное или тригональное положение центра, то в условиях аксиальной симметрии спин-гамильтониан будет записан следующим образом:

$$H_s = \beta H (g_{\parallel} \cos \theta S_z + g_{\perp} \sin \theta S_x) \quad (2.14)$$

Тогда детерминант матрицы спин- гамильтониана представляется как

	$ \frac{1}{2}\rangle$	$ \frac{-1}{2}\rangle$
$ \frac{1}{2}\rangle$	$\frac{1}{2} g_{\parallel} \beta H \cos \theta - E_{\pm}$	$\frac{1}{2} g_{\perp} \beta H \sin \theta$
$ \frac{-1}{2}\rangle$	$\frac{1}{2} g_{\perp} \beta H \sin \theta$	$-\frac{1}{2} g_{\parallel} \beta H \cos \theta - E_{\pm}$

Следовательно, решением детерминанта будут собственные значения уровней энергии:

$$E_{\pm} = \pm \frac{1}{2} \beta H (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2}$$

Откуда g-фактор определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} (E_+ - E_-) &= g(\theta) \beta H \\ g(\theta) &= (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Для решения многоуровневой системы численным методом был использован следующий алгоритм решения задачи. На первом этапе задавались основные характеристики системы, такие как среднее значение магнитного поля, величина развертки по магнитному полю, среднее значение g-фактора, взятое из эксперимента, а также значения  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$ . Необходимо сразу пояснить, что весь теоретический формализм по решению полного спинового гамильтониана для донорного центра лития будет представлен в главе 3, поэтому при рассмотрении задачи по моделированию будут использованы лишь основные выкладки из теоретического вывода. Так как основное состояние примесного центра представлено в виде мультиплета, состоящего из дублетных и триплетных состояний, то детерминант спинового гамильтониана будет представлять собой матрицу 10x10:

$$\hat{H}_{sp} = \begin{matrix} & T_x^+ & T_y^+ & T_z^+ & T_x^- & T_y^- & T_z^- & E_{\Theta}^+ & E_{\varepsilon}^+ & E_{\Theta}^- & E_{\varepsilon}^- \\ \begin{matrix} T_x^+ \\ T_y^+ \\ T_z^+ \\ T_x^- \\ T_y^- \\ T_z^- \\ E_{\Theta}^+ \\ E_{\varepsilon}^+ \\ E_{\Theta}^- \\ E_{\varepsilon}^- \end{matrix} & \left( \begin{array}{cccccccccccc} (a_{11}) & -\frac{1}{2}i\lambda & 0 & (a_{14}) & 0 & \frac{1}{2}\lambda & \frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & \frac{1}{2}i\lambda & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}i\lambda & (a_{22}) & 0 & 0 & (a_{25}) & -\frac{1}{2}i\lambda & -\frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & \frac{1}{2}i\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & (a_{33}) & -\frac{1}{2}\lambda & \frac{1}{2}i\lambda & (a_{36}) & 0 & \frac{1}{2}i\lambda & 0 & 0 & 0 \\ (a_{41}) & 0 & -\frac{1}{2}\lambda & (a_{44}) & \frac{1}{2}i\lambda & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & -\frac{1}{2}i\lambda & -\frac{1}{2}i\lambda \\ 0 & (a_{52}) & -\frac{1}{2}i\lambda & -\frac{1}{2}i\lambda & (a_{55}) & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & -\frac{1}{2}i\lambda & -\frac{1}{2}i\lambda \\ \frac{1}{2}\lambda & \frac{1}{2}i\lambda & (a_{63}) & 0 & 0 & (a_{66}) & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}i\lambda \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & \frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & (a_{77}) & 0 & (a_{79}) & (a_{710}) & (a_{710}) \\ -\frac{1}{2}i\lambda & -\frac{1}{2}i\lambda & i\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & (a_{88}) & (a_{89}) & (a_{810}) & (a_{810}) \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & -\frac{\sqrt{3}}{2}i\lambda & 0 & (a_{79}^*) & (a_{710}^*) & (a_{99}) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}i\lambda & \frac{1}{2}i\lambda & -i\lambda & (a_{89}^*) & (a_{810}^*) & 0 & 0 & (a_{1010}) \end{array} \right) \end{matrix} \quad (2.16)$$

где

$$\begin{aligned}
(a_{11}) &= \Delta x + g_{\perp} \beta H \xi_z & (a_{77}) &= \Delta x + \frac{1}{2} \beta H \xi_z \left( g_0 - \frac{1}{3} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \right) \\
(a_{22}) &= \Delta x + g_{\perp} \beta H \xi_z & (a_{88}) &= -\Delta x + \frac{1}{2} \beta H \xi_z \left( g_0 + \frac{1}{3} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \right) \\
(a_{33}) &= \Delta z + g_{\parallel} \beta H \xi_z & (a_{99}) &= \Delta x - \frac{1}{2} \beta H \xi_z \left( g_0 - \frac{1}{3} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \right) \\
(a_{44}) &= \Delta x - g_{\perp} \beta H \xi_z & (a_{1010}) &= -\Delta x - \frac{1}{2} \beta H \xi_z \left( g_0 + \frac{1}{3} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \right) \\
(a_{55}) &= \Delta x - g_{\perp} \beta H \xi_z & (a_{79}) &= \frac{1}{2} \beta H (\xi_x - i \xi_y) \left( g_0 - \frac{1}{6} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \right) \\
(a_{66}) &= \Delta z - g_{\parallel} \beta H \xi_z & (a_{710}) &= \frac{\sqrt{3}}{12} \beta H (\xi_x + i \xi_y) (g_{\parallel} - g_{\perp}) \\
(a_{14}) &= \frac{1}{2} \beta H (g_{\parallel} \xi_x - i g_{\perp} \xi_y) & (a_{89}) &= \frac{\sqrt{3}}{12} \beta H (\xi_x + i \xi_y) (g_{\parallel} - g_{\perp}) \\
(a_{25}) &= \frac{1}{2} \beta H (g_{\perp} \xi_x - i g_{\parallel} \xi_y) & (a_{810}) &= \frac{1}{2} \beta H (\xi_x - i \xi_y) \left( g_0 + \frac{1}{6} (g_{\parallel} - g_{\perp}) \right) \\
(a_{36}) &= \frac{1}{2} g_{\perp} \beta H (\xi_x - i \xi_y) & & \\
(a_{41}) &= \frac{1}{2} \beta H (g_{\parallel} \xi_x + i g_{\perp} \xi_y) & & \\
(a_{52}) &= \frac{1}{2} \beta H (g_{\perp} \xi_x + i g_{\parallel} \xi_y) & & \\
(a_{63}) &= \frac{1}{2} g_{\perp} \beta H (\xi_x + i \xi_y) & &
\end{aligned}$$

Таким образом, число возможных переходов между энергетическими состояниями равно 25. Далее производится диагонализация матрицы для каждого значения величины магнитного поля, которое рассчитывается на основании среднего и максимального значений развертки поля. При этом на данном этапе не учитывается угловая зависимость поля. Таким образом определяются собственные значения матрицы для всех возможных переходов. После чего, учитывая вероятность перехода и правила отбора, оставляются только те значения матрицы, которые удовлетворяют заданным условиям. Т.е., на данном этапе алгоритма происходит оптимизация рассчитываемых параметров спинового гамильтониана для одной величины магнитного поля. После этого производится расчет значений g-фактора для каждого состояния (триплета и дублета) примесного лития. Для фиксированного значения поля находится единственное значение g-фактора.

Стоит отметить, что для точного решения системы мультиплета на этапе реализации алгоритма по решению матрицы 10x10 выполняется также



отдельно и решение спин-гамильтониана для дублетных (т.е. решение матрицы  $4 \times 4$ ) и триплетных состояний (матрица  $6 \times 6$ ). На следующем этапе вводятся зависимости величины магнитного поля от угла поворота образца (рис. 2.11). Т.е. вводится дополнительный внешний цикл, на каждом шаге которого происходит изменение величины магнитного поля от угла. Таким образом, выполняется весь вышеперечисленный алгоритм с одним лишь условием, что  $g$ -фактор основного состояния становится, зависим от угла, т.е. анизотропным.

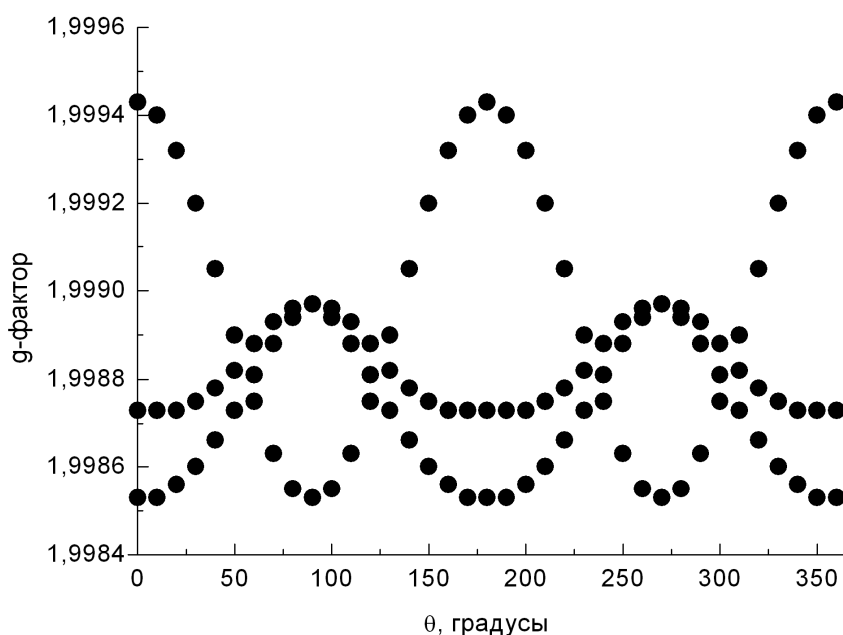


Рис. 2.11. Рассчитанные зависимости положения линий ЭПР для триплетных и дублетных состояний от направления магнитного поля

## 2.5. Выводы к главе 2

1) Использование метода ЭПР для изучения образцов, содержащих примесные и дефектные центры, позволяет получить обширный спектр информации недоступный другим экспериментальным методам исследования. В совокупности с применением образцов кремния, обогащенных одним из стабильных изотопов, такого как  $^{28}\text{Si}$ , указанный подход приводит к увеличению разрешающей способности резонансного метода, что дает возможность детально исследовать структуру и электронные свойства парамагнитных центров в изотопно-обогащенных кристаллах за

счет значительного сужения линий спектра в связи с уменьшением вклада сверхтонкого взаимодействия.

2) Для оценки влияния внутренних и внешних упругих полей была разработана система, позволяющая создавать в исследуемом образце одноосную деформацию (сжатие или растяжение), что предоставило возможность рассмотреть поведение спектральных линий основного состояния примесного центра лития в образцах  $^{28}\text{Si}$  под этим воздействием.

3) Результатом численного моделирования стало наглядное обоснование и получение точных значений ряда физических величин на основе сравнения экспериментальных данных и рассчитанных зависимостей. Были определены значения параметров спин-орбитального взаимодействия  $\lambda$  и  $\lambda'$ , а также значение параметра  $\Delta$ , отвечающего за расщепление между состояниями мультиплета.

### 3. Исследование орбитально-вырожденных электронных состояний мелкого донорного центра лития в изотопно-обогащенном кремнии

Ярким примером проявления изотопических эффектов в спиновом резонансе и возможности детального исследования структуры донорных состояний является центр лития в кремнии. Литий, в отличие от доноров V группы, является примесью внедрения, располагаясь в тетраэдрическом междоузлии, и обладает инверсной системой уровней [21, 12]. 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 ЭПР.

Впервые спектр ЭПР лития в кремнии наблюдался в работе [87]. Авторам удалось получить одиночную резонансную линию с использованием спектрометра X-диапазона. Исследования в [46] показали наличие анизотропного спектра электрона, локализованного на ядрах  ${}^7Li$  (рис. 3.1). Несмотря на то, что измерения проводились при частотах СВЧ 20 ГГц, разрешения сверхтонкой структуры не наблюдалось.

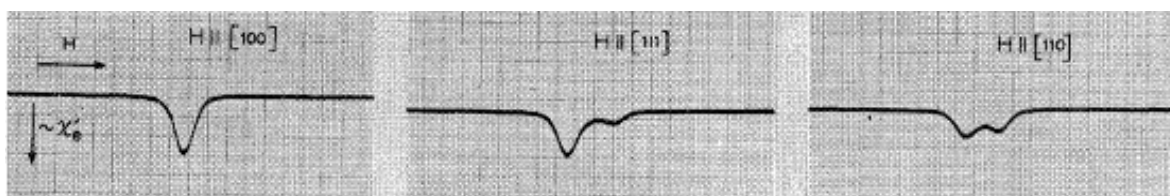


Рис. 3.1. ЭПР спектр от образца природного кремния, легированного литием ( $N \approx 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $T=1.25\text{K}$ ), при приложении магнитного поля в различных кристаллографических направлениях. Расщепление отвечает анизотропному g-фактору [46]

В работе [12] были получены первые результаты по исследованию изолированных атомов лития в кремнии с природным изотопным составом ( $N \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $T=1.5 \text{ K}$  и  $4.2 \text{ K}$ ). В отсутствие внешней нагрузки и  $T < 2.5 \text{ K}$  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. 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 триплета  $T_2$  и между дублетными  $E$  и  $T_2$  состояниями. Кроме того, дополнительное расщепление этих состояний было вызвано случайными деформациями кристалла ( $\sim (1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ ) [12]. При одноосном сжатии кристалла вдоль оси  $[001]$  или растяжении вдоль  $[011]$  спектр ЭПР состоял из одной анизотропной линии с аксиальной симметрией с осью  $[001]$  и  $g_{\parallel} = 1.9997$ ,  $g_{\perp} = 1.9987$ , в отличие от спектра, где внешнее напряжение отсутствовало. Авторы [12] 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 (рис. 3.2). Линии спектров двойного электронно-ядерного резонанса ( $Li^7$ ,  $Li^6$ ,  $Si^{29}$ ) наблюдались только при внешнем одностороннем давлении.

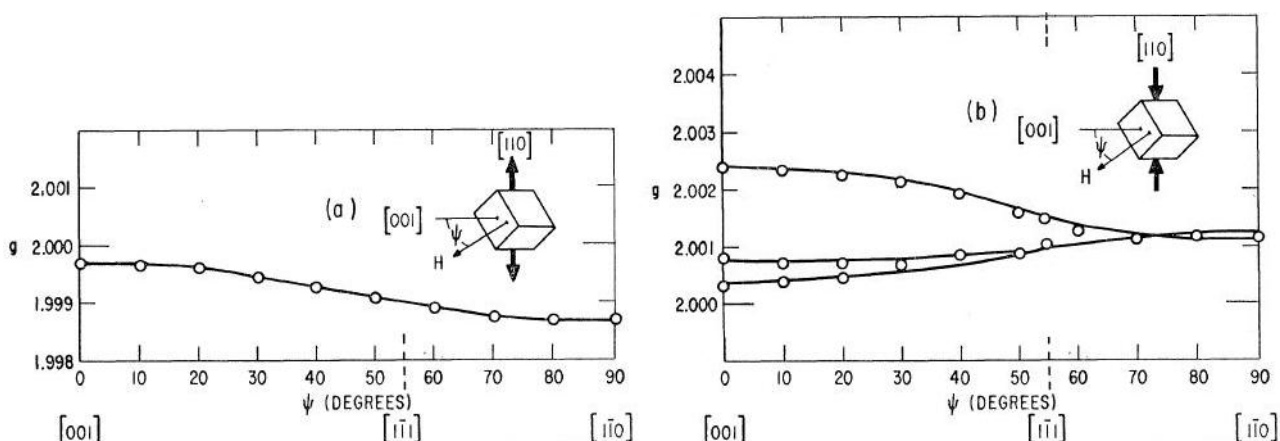


Рис. 3.2. Угловая зависимость спектра ЭПР [12] при условии деформации образца в направлении  $[110]$ ; а – одноосное растяжение, б – одноосное сжатие

Теоретический формализм работы [12] был построен на том, 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 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 [12]) порождали, соответственно, высокие значения параметров спин-орбитальной связи  $\lambda$  (0.01–0.02  $\text{см}^{-1}$ ), которые выпадают из известного ряда значений для P, As, Sb, Bi.

В природном кремнии по сравнению с полупроводниками типа  $A_3B_5$  линии ЭПР заметно уже. Однако, не смотря на то, что доля магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$  значительно меньше, чем в  $A_3B_5$  ( $^{29}\text{Si}$  4.67%), уширения линий спектра ЭПР сверхтонким взаимодействием приводят к перекрытию линий тонкой и сверхтонкой структуры, что делает их неразрешёнными. Поэтому для более детального исследования структуры и электронных свойств доноров использовался кремний, обогащенный изотопом  $^{28}\text{Si}$ , не имеющий ядерного спина [88, 89].

В работе исследованы спектры ЭПР четырех типов образцов кремния: два образца кремния, обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$  с концентрацией лития  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , образец кремния, обогащенного изотопом  $^{29}\text{Si}$ , выращенного методом бестигельной зонной плавки, и образец кремния с природной композицией изотопов с концентрацией лития порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

При анализе угловых зависимостей спектров ЭПР были использованы методики, указанные в работе [90], где приведены основные характеристики симметрии парамагнитных центров в кремнии и угловые зависимости положения линий спектра ЭПР.

### 3.1. ЭПР спектроскопия центров Li и LiO в кремнии

#### Образцы природного и моноизотопного $^{29}\text{Si}$ , легированные литием

Первым этапом по исследованию донорного центра *Li* в кремнии было его рассмотрение в образце с природным изотопным составом и обогащенном изотопом  $^{29}\text{Si}$ . При исследовании образца кремния с природным изотопным составом получена одиночная линия с  $g=1.9983\pm 0.0001$  ( $\Delta H_{pp}=1.38$  Гс) в температурном интервале  $3.5\div 15\text{K}$  (рис. 3.3) [91]. Указанную линию ЭПР приписывают электронам проводимости, в то время как линию, со значением  $g$ -фактора больше двух, относят к дефектным центрам во всем температурном интервале.

Для образца моноизотопного  $^{29}\text{Si}$  наблюдалась одиночная широкая линия (рис. 3.4) со значением  $g$ -фактора  $g=1.9987\pm 0.0001$  в интервале температур  $9\text{-}40\text{K}$ . Измеренная ширина линии составила  $\Delta H_{pp}=5$  Гс. Ниже для сравнения представлен рис. 3.5, на котором одновременно приведены спектры ЭПР образцов природного и моноизотопного  $^{29}\text{Si}$ , легированных литием с концентрацией  $10^{18}\text{ см}^{-3}$ .

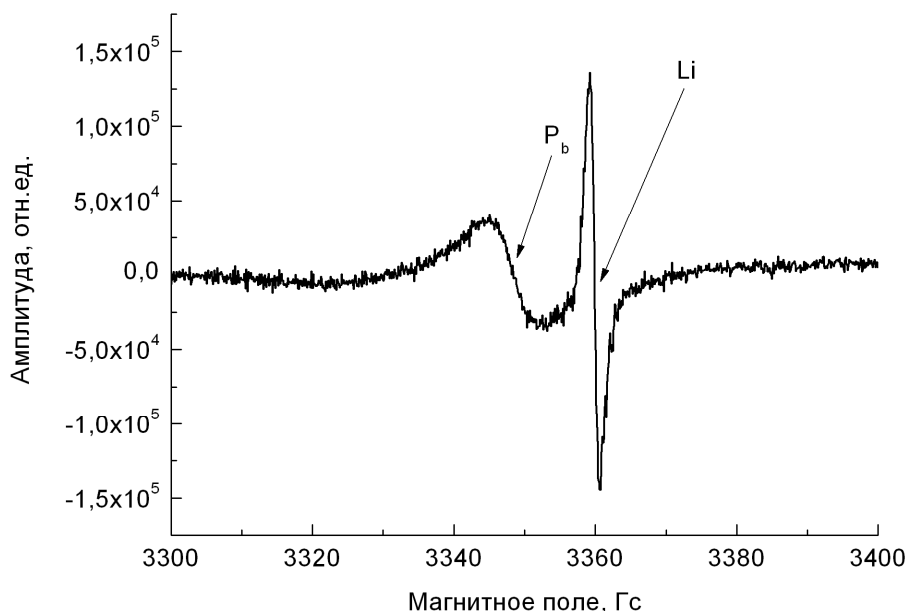


Рис. 3.3. Первая производная линии поглощения ЭПР образца кремния, легированного литием с концентрацией  $10^{18}\text{ см}^{-3}$  с природной композицией изотопов, при  $T=3\text{K}$

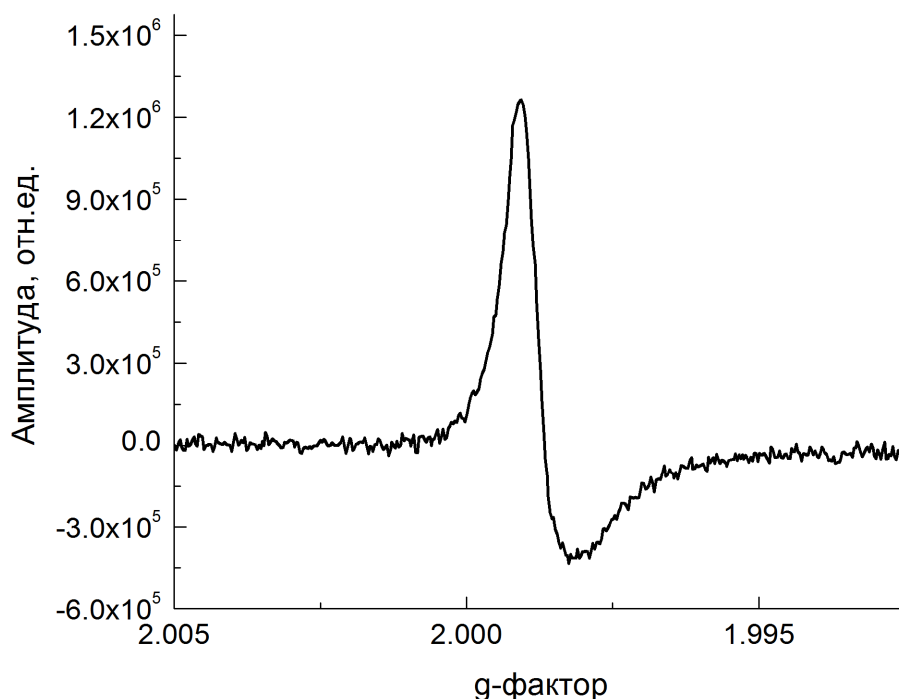


Рис. 3.4. Спектр ЭПР в моноизотопном  $^{29}\text{Si}$ , легированном литием с концентрацией  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , при температуре  $T = 9\text{К}$

При исследовании зависимости ширины линии ЭПР от температуры (измерения проводились в диапазоне  $T = 3.5 \div 200\text{К}$ ) было выяснено, что данная зависимость имеет ряд особенностей, для объяснения которых необходимо разделить температурный диапазон на ряд интервалов и охарактеризовать каждый из них более подробно.

В интервале температур ( $3.5 \div 20\text{К}$ ) на зависимости  $\Delta H(T)$  (рис. 3.6) наблюдается рост, что соответствует уширению линии ЭПР (рис. 3.7) в результате механизмов спин-решеточной релаксации для электронов, локализованных на доноре. В этом интервале существенны механизмы Орбаха. В интервале от  $20 \div 40\text{К}$  наблюдается резкий спад зависимости, когда в результате термической активации прыжков электронов между донорами происходит сужение линии за счет движения электронов по механизму Андерсона. Ширина линии достигает минимума при  $T = 40\text{К}$ , а затем снова возрастает из-за процессов спин-решеточной релаксации.

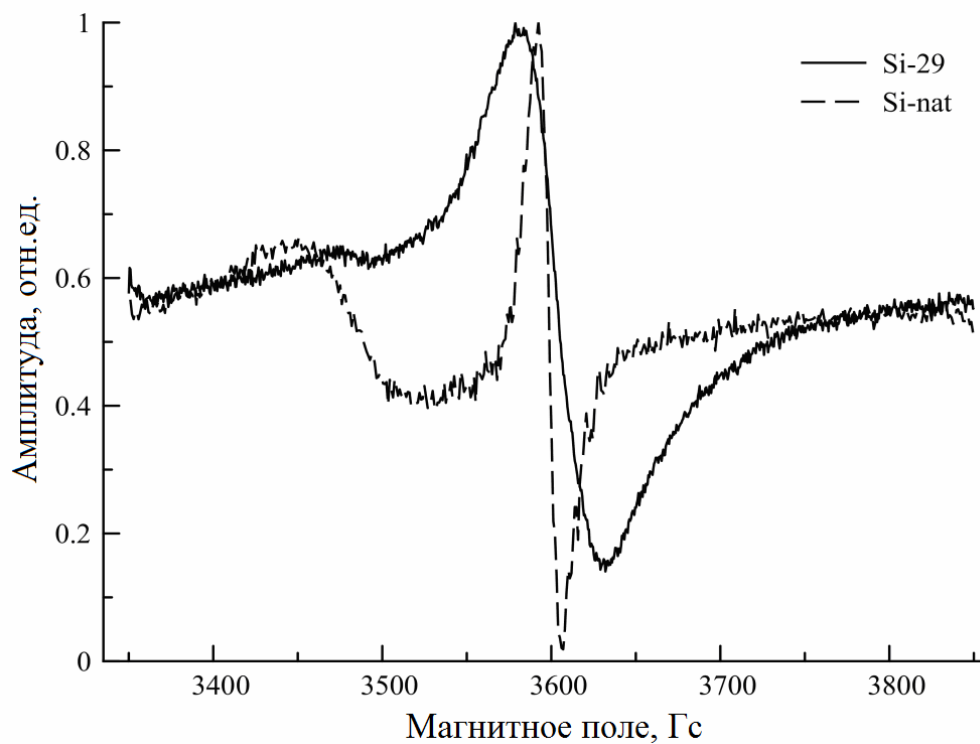


Рис. 3.5. Спектр ЭПР в моноизотопном  $^{29}\text{Si}$  и природном кремнии, легированном литием с концентрацией  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , при температуре  $T=9\text{K}$  и  $T=3.5\text{K}$

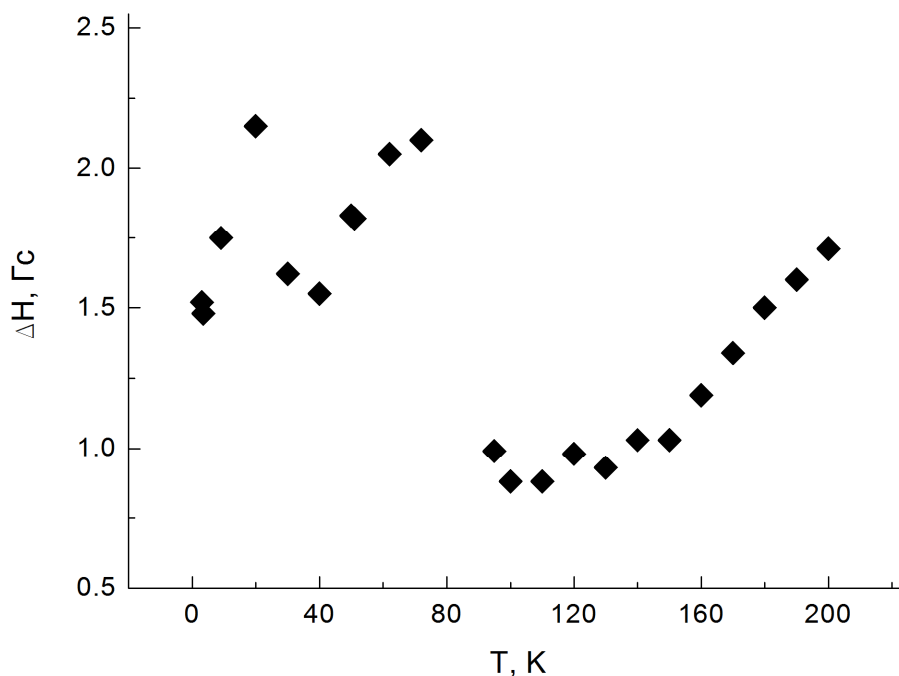


Рис. 3.6. Зависимость ширины линии ЭПР электронов проводимости от температуры в образце кремния, легированного Li ( $N_{\text{Li}} = 3.7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ).



Рассматривая резкий переход при  $T=70\text{K}$  на рис. 3.6, видно, что линия поглощения спектра ЭПР на рис. 3.7, является совокупностью двух перекрывающихся линий. Одна из них отвечает электронам, участвующим в прыжковой проводимости в пределах примесной зоны, а другая – электронам проводимости в С-зоне, согласно [87]. Используя полученный результат, можно говорить о том, что электроны различаются по степени их локализации в различных областях: до температуры  $T\approx 70\text{K}$  электроны локализованы на примеси, либо в примесной зоне, а при  $T=70\text{K}$  в основном переходят в зону проводимости.

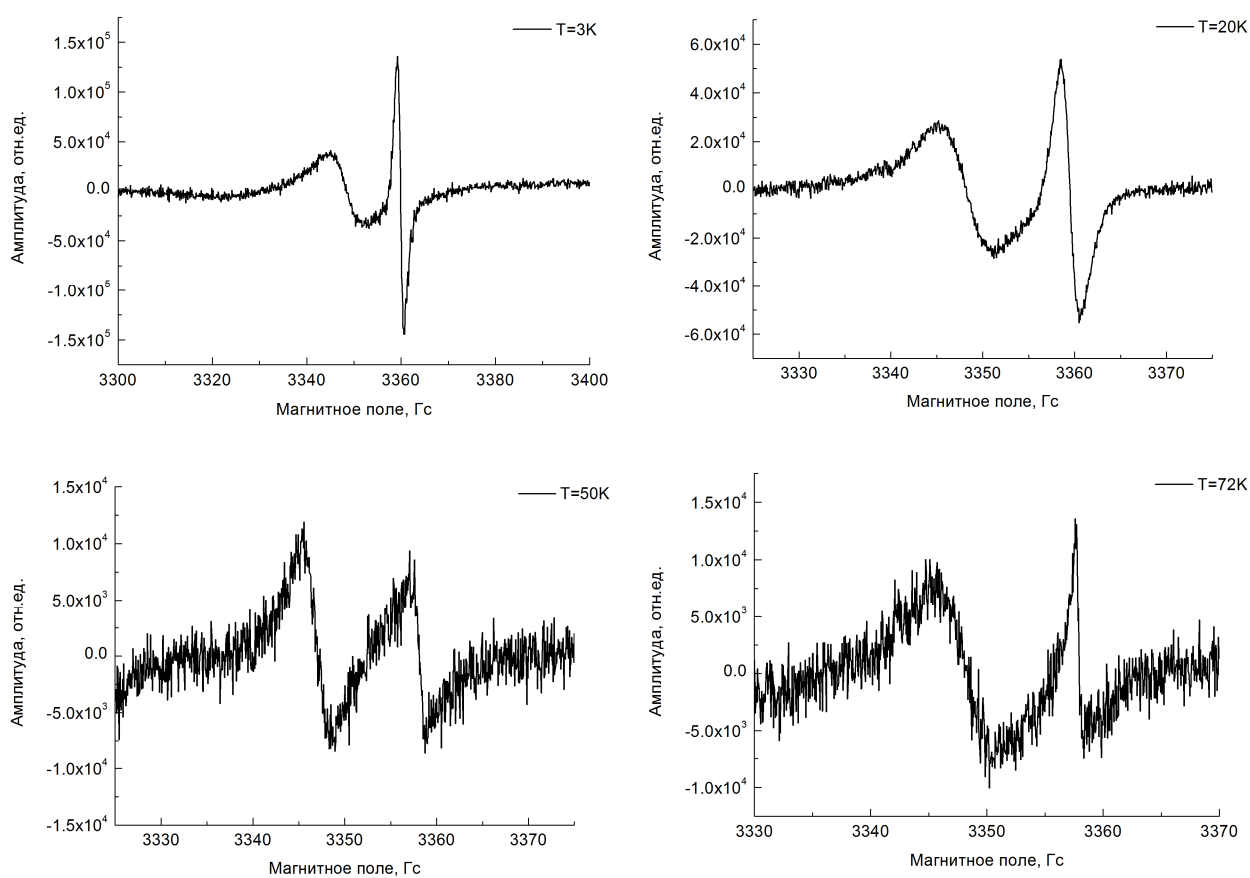


Рис. 3.7. Первая производная линии поглощения ЭПР образца кремния, легированного литием.

Такое поведение подтверждается исследованиями спектров, представленных на рис. 3.8, 3.9, в зависимости от температуры в интервале 9-100K для образца кремния, обогащенного изотопом  $^{29}\text{Si}$ , легированного литием.

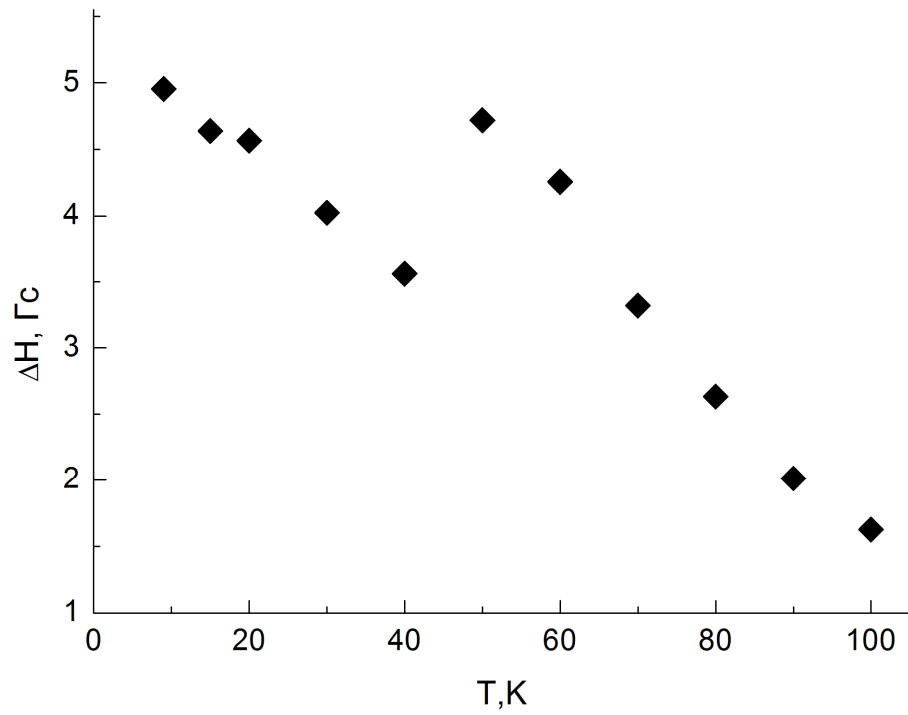


Рис. 3.8. Зависимость ширины линии ЭПР электронов от температуры для образца  $^{29}\text{Si}$ , легированного литием ( $N_{\text{Li}} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ )

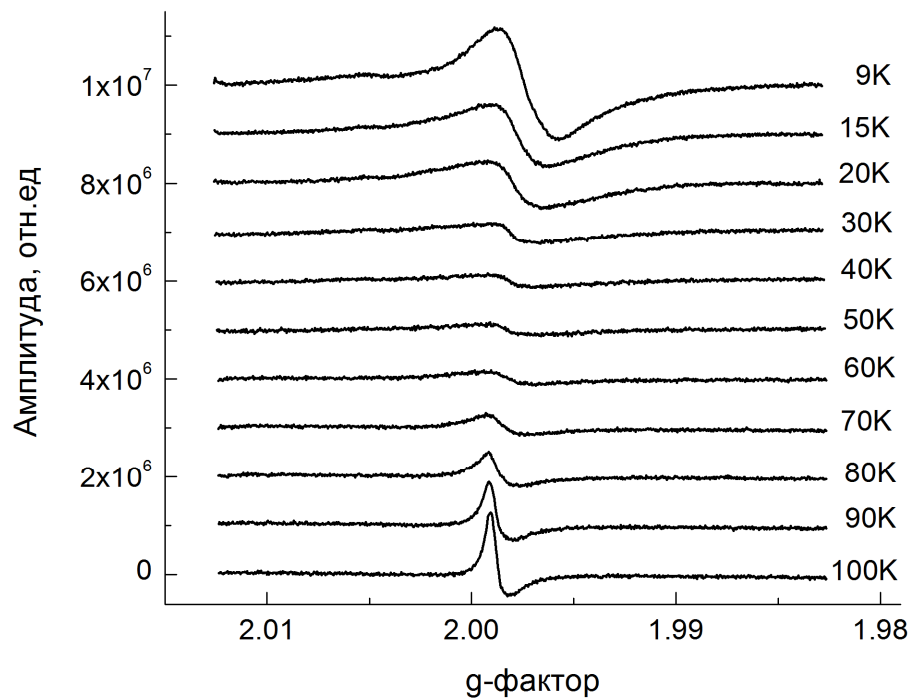


Рис. 3.9. Спектры образца  $^{29}\text{Si}$ , легированного литием с концентрацией  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Диапазон температур 9-100K

Из рисунка видно изменение ширины, формы и положения линии при повышении температуры, что связано с изменением вклада сверхтонкого взаимодействия с изотопом  $^{29}\text{Si}$  вследствие изменения (уменьшения) степени локализации донорного электрона на атоме лития. При 9 К электрон ещё сильно локализован на доноре, при 100 К наблюдается линия формы Дайсона, характерная для электронов проводимости в С-зоне.

На рис. 3.10 представлена зависимость обратной интенсивности сигнала от температуры для образца  $^{29}\text{Si}$ , легированного литием. Из рисунка видно, что при температурах от 9 К до 20 К зависимость хорошо описывается законом Кюри, характерная для локализованных состояний, от 20 К до 70 К наблюдается переходная область, характеризующая переход от сильно локализованного состояния к делокализованному. При температурах выше 70 К обратная интенсивность сигнала не зависит от температуры, что характерно для вырожденного электронного газа в кремнии, легированном литием.

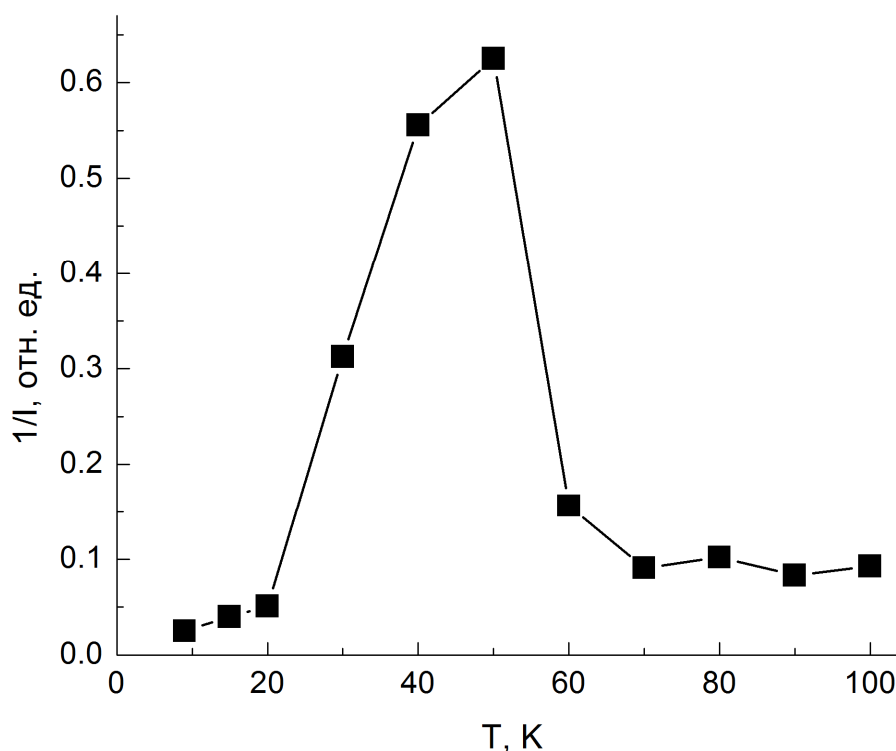


Рис. 3.10. Зависимость обратной интенсивности сигнала от температуры для образца  $^{29}\text{Si}$ , легированного литием концентрацией  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Моноизотопный  $^{28}\text{Si}$ , легированный Li с  $N_{\text{Li}} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и содержанием O  $N_{\text{O}} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$

В моноизотопном  $^{28}\text{Si}$  с малой концентрацией лития при температурах 3.5-20 К был получен тригональный спектр ЭПР с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (рис. 3.11), обусловленной взаимодействием неспаренного электрона на литии с ядерным спином  $^7\text{Li}$  ( $I=3/2$ , 92.57%).

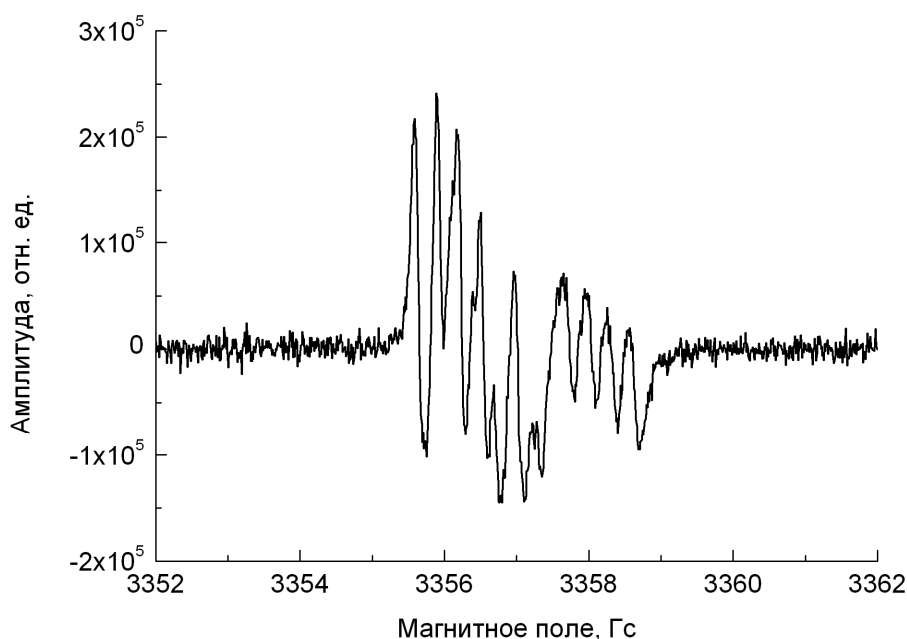


Рис. 3.11. Спектр ЭПР в моноизотопном  $^{28}\text{Si}$ , легированном литием с концентрацией  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ , при температуре  $T=14 \text{ К}$  и направлении магнитного поля под углом  $35^\circ$  от оси  $[100]$

Данному спектру соответствуют значения  $g$ -фактора  $g_{\parallel[111]}=1.9973 \pm 0.0001$ ,  $g_{\perp}=1.9988 \pm 0.0001$ , аналогичные значениям  $g$ -фактора, представленным в работе [46], которые принадлежат электрону, связанному с центром LiO. Уровень такого центра расположен дальше от дна зоны проводимости, чем изолированный донор Li и, соответственно, имеет большую степень локализации, что подтверждается работами [22, 86] и изображено в виде энергетической диаграммы на рис. 3.12.

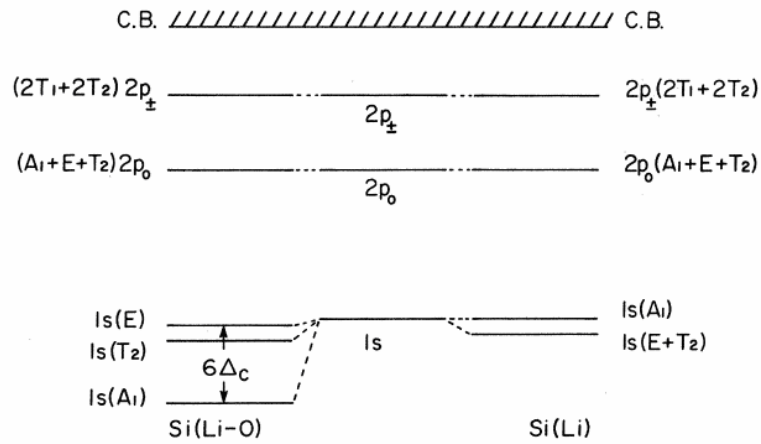


Рис. 3.12. Энергетическая диаграмма состояний Li и LiO примесных центров в кремнии [22, 86]

Для моделирования угловой зависимости положения линий использовался следующий Гамильтониан:

$$H = \tilde{g}\mu_B \vec{B}\vec{S} + \vec{S}\vec{A}\vec{I} \quad (3.1)$$

где  $\vec{A} = a\vec{1} + \vec{b}$ ,  $a$  – изотропная часть константы сверхтонкого взаимодействия,  $b$  – анизотропная часть (пренебрежимо мала). Результаты представлены на рис. 3.13. В (3.1) использовалась константа сверхтонкого взаимодействия  $a=0.845$  МГц, полученная в [46].

Вид экспериментальных угловых зависимостей подтверждает предположения о структуре спектров. Тригональный спектр соответствует электрону, локализованному на связи LiO. В таком центре и литий, и кислород находятся в ближайших тетраэдрических междуузлиях, поэтому связь ориентирована вдоль направления [111], что обуславливает главную компоненту g-фактора вдоль тригональной оси. Для наблюдения спектра от изолированных донорных атомов лития необходимо было увеличивать концентрацию лития выше концентрации кислорода.

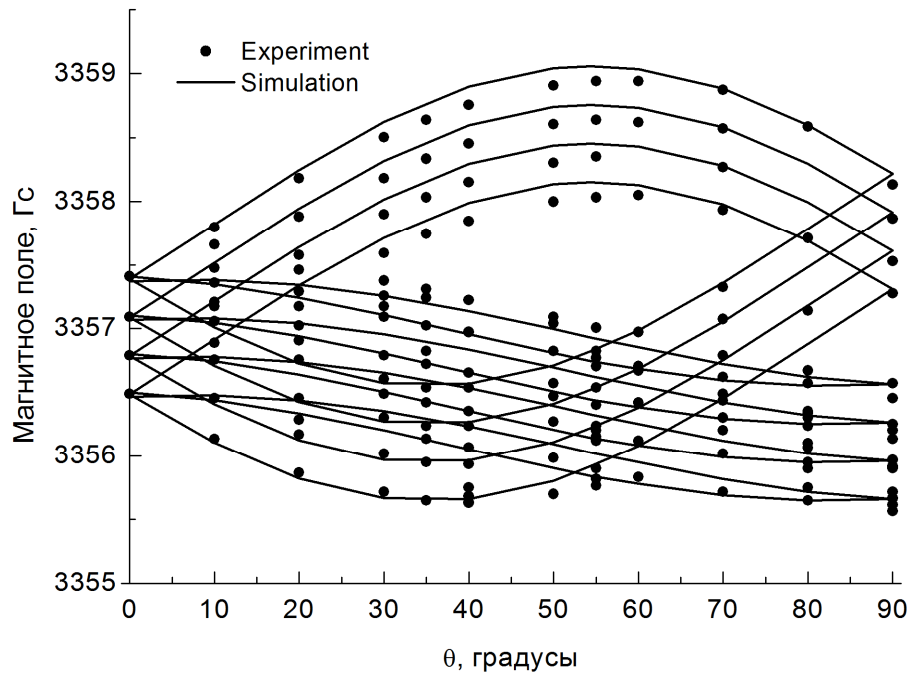


Рис. 3.13. Рассчитанные и экспериментальные угловые зависимости положения линий лития в моноизотопном кремнии с концентрацией лития  $10^{16} \text{ см}^{-3}$

**Моноизотопный  $^{28}\text{Si}$ , легированный Li с  $N_{\text{Li}} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и содержанием O  $N_{\text{O}} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$**

В работе [92] было показано, что в моноизотопном  $^{28}\text{Si}$  с высоким содержанием лития присутствуют два типа линий: спектр с тригональной симметрией g-фактора, аналогичный спектру образцов с малой концентрацией и значениями g-фактора  $g_{\parallel} = 1.9974 \pm 0.0001$  и  $g_{\perp} = 1.9989 \pm 0.0001$ , и спектр с тетрагональной симметрией g-фактора, состоящий из двух линий и значениями g-фактора  $g_{\parallel[100]} = 1.9992 \pm 0.0001$  и  $g_{\perp} = 1.9983 \pm 0.0001$ . Как видно на рис. 3.14 тетрагональная часть спектра обладает большей интенсивностью, при этом разрешение сверхтонкой структуры спектра не наблюдается.

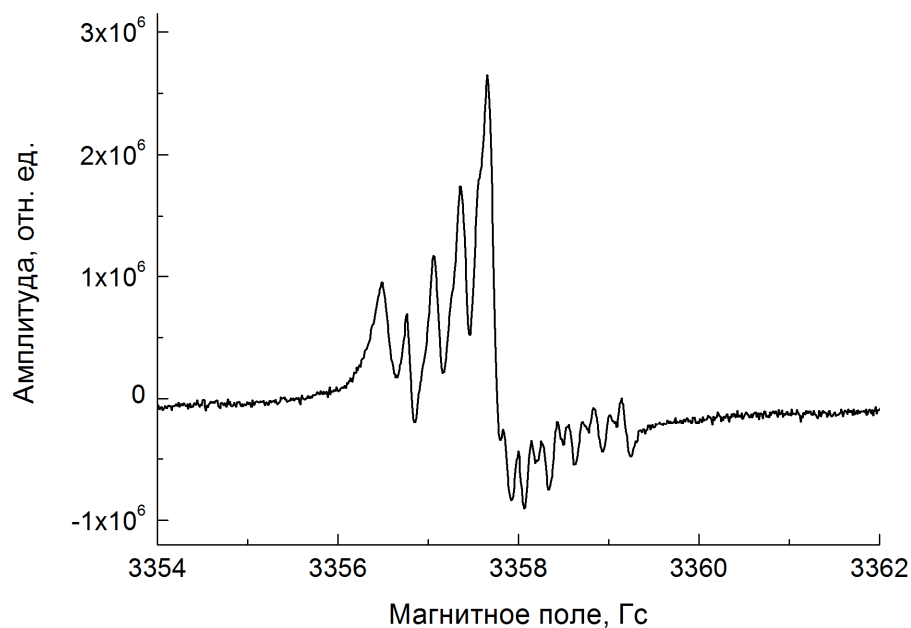


Рис. 3.14. Спектр ЭПР в моноизотопном  $^{28}\text{Si}$ , легированном литием с концентрацией  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , при температуре  $T=3.5 \text{ К}$  и направлении магнитного поля под углом  $20^\circ$  от оси  $[100]$ .

Высокого разрешения сверхтонкой структуры тригональной части спектра удалось добиться использованием кремния, обогащенного изотопом  $^{28}\text{Si}$ , то есть в отсутствии ядер  $^{29}\text{Si}$ , обладающих магнитным моментом. При этом были получены спектры ЭПР для кремния, не подверженного воздействию внешнего упругого напряжения, с разрешенной сверхтонкой и тонкой структурой.

Для моделирования угловой зависимости положения линий тригональной части спектра использовался гамильтониан вида (3.1), а также гамильтониан для триплетного состояния изолированного центра лития, который будет рассмотрен далее в подробной форме.

Результат моделирования представлен на рис. 3.15.

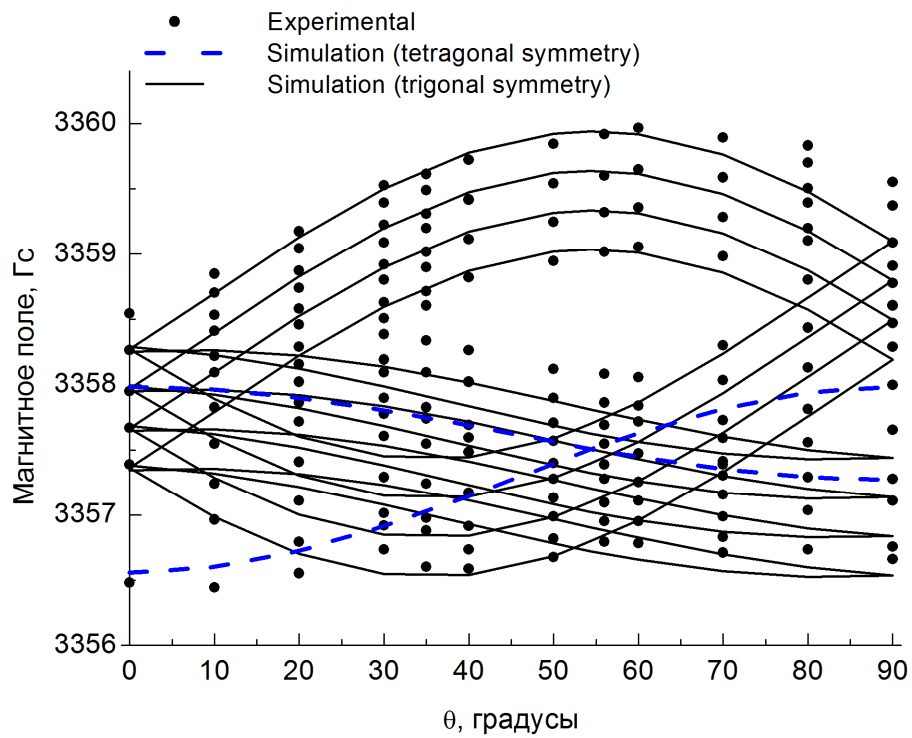


Рис. 3.15 (а). Рассчитанные и экспериментальные угловые зависимости положения линий лития в моноизотопном кремнии с концентрацией лития  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

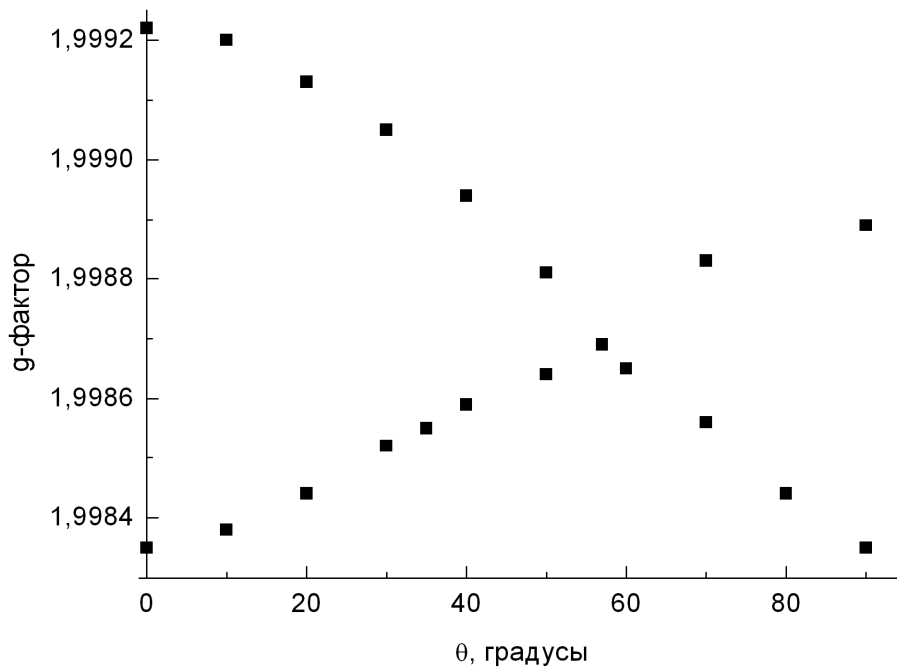


Рис. 3.15 (б). Угловая зависимость тетрагонального спектра для образца  $^{28}\text{Si}$  с высокой концентрацией примеси лития (поле  $\mathbf{H}$  лежит в плоскости (100))



Спектр, представленный на рис. 3.14, и его угловая зависимость на рис. 3.15 (а) обладают еще одной особенностью. Как видно, высокополевая компонента спектра тригональной симметрии, которая должна состоять только из четырех линий ( $I=3/2$  для  ${}^7\text{Li}$ ), имеет дополнительное расщепление, удваивающее число линий. Такое расщепление возможно при дополнительном взаимодействии с ядерным спином  $I=1/2$  [92]. Поскольку таким ядерным спином из возможных примесных центров обладает водород (концентрация водорода на уровне  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), то, вероятно, что при высоких концентрациях лития в состав комплекса LiO входит водород, существенно не нарушая его тригональную симметрию. Можно оценить расстояние  $r$  до атома водорода из отношения плотности электрона, локализованного на литии, к его плотности в позиции атома водорода:

$$\frac{|\Psi(r)|^2}{|\Psi(0)|^2} = e^{-2r/a_{\text{Li}}} \quad (3.2)$$

где  $|\Psi(0)|^2 = 3.3 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$  – плотность электрона на ядре лития [93],  $a_{\text{Li}}$  – атомный радиус лития,  $|\Psi(r)|^2 = 4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  – плотность электрона на ядре водорода, определяемая из эксперимента с использованием выражения:

$$A = \frac{16\pi}{3} \frac{\mu_N}{I} |\Psi(r)|^2 \quad (3.3)$$

$$A = 2.80247(g/g_e)a$$

где  $a$  – полученная в эксперименте величина дополнительного расщепления сверхтонкой структуры (рис. 3.14),  $g$  – экспериментальное значение  $g$ -фактора электрона. Оценка показывает значение  $r=1.06a_{\text{Li}}$ , что подтверждает возможность того, что водород входит в состав комплекса LiO.

В более поздней работе [94] получены аналогичные угловые зависимости для кремния, обогащённого изотопом  ${}^{28}\text{Si}$  и легированного литием. Авторы приходят к выводу, что угловые зависимости соответствуют центру LiO с моноклинной симметрией  $g$ -фактора. Наличие симметрии ниже тригональной, по мнению авторов [94], приводит к дополнительному

расщеплению сверхтонкой структуры высокополевой части спектра (рис. 3.16).

Понизить симметрию центра LiO от тригональной к моноклинной может его взаимодействие с третьим атомом. Взаимодействие может происходить с атомом лития, находящимся в соседнем междуузлии. Если предположить, что в комплексе LiO участвует более одного атома лития, то взаимодействие электронов, локализованных на этих атомах, приводит к тому, что спин

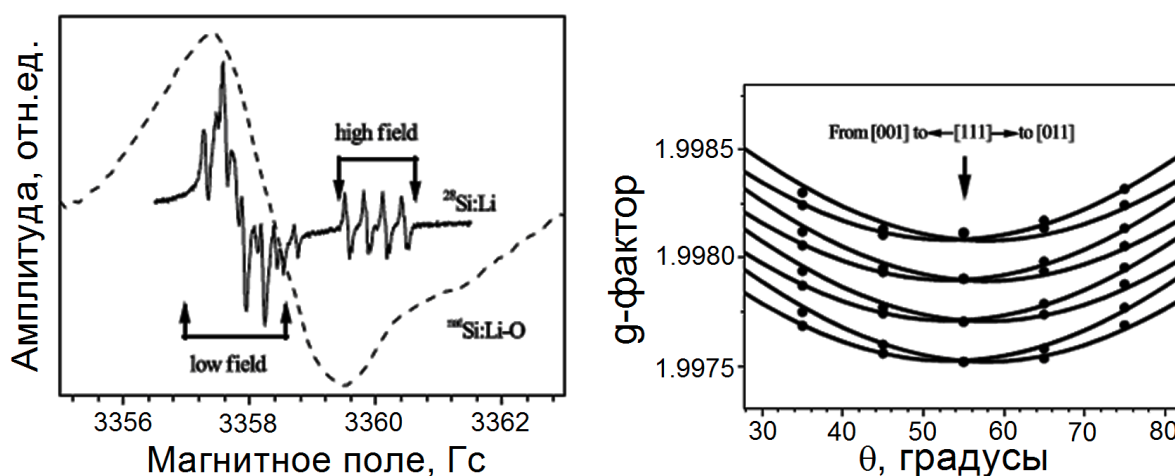


Рис. 3.16. Дополнительное расщепление сверхтонкой структуры ЭПР спектров центров LiO при освещении приведённые в работе [95].

должен отличаться от  $S=1/2$ . Пример таких комплексов представлен в [90], где рассматривается комплекс FeFeV с суммарным спином  $S=5/2$ , обладающий моноклинной симметрией в кремнии. Взаимодействие между электронами, локализованными на ядрах лития, приведёт к существенному изменению спектра ЭПР. Так  $S \neq 1/2$  соответствует центру, который описывается гамильтонианом, отличным от гамильтониана для  $S=1/2$ , и, соответственно, другим спектром и другими положениями линий спектра. Кроме этого, при оценке по формуле (3.2) для случая лития  $r=0.5a_{Li}$ . Таким образом, наиболее вероятно, что атомом, с которым взаимодействует центр LiO, является водород.

**Моноизотопный  $^{28}\text{Si}$ , легированный Li с  $N_{\text{Li}} \sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и содержанием O  $N_{\text{O}} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$**

Дальнейшее исследование примеси лития в образцах моноизотопного  $^{28}\text{Si}$  (99.99%) с малым содержанием кислорода ( $\sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  [84]) при низких температурах ( $T=3.8 \text{ K}$ ) кроме линий, относящихся к триплетным состояниям, показало наличие дополнительных линии от состояний дублета [96], не наблюдавшихся в [88] (рис. 3.17). 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 [12]. Для направления магнитного поля вдоль [111] также наблюдались линии низкой интенсивности комплекса LiO [88], как показано на рис. 3.17в (четыре хорошо разрешенные узкие линии сверхтонкой структуры  $^7\text{Li}$ ).

Поскольку концентрация кислорода в серии образцов моноизотопного кремния не была выше, чем  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , число комплексов LiO не могло превышать данное значение. Сравнивая эти спектры, были выполнены оценки, согласно которым концентрация центров Li около  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Новые линии спектра, связанные с литием, не имеют сверхтонкую структуру, при этом параметр линий  $\Delta H_{pp}$  на порядок выше по сравнению со спектром LiO. Можно отметить, что центр лития, который наблюдался также при низкой температуре, дает основной вклад в линии ЭПР электронов проводимости при высокой температуре, что позволяет нам предположить, что наблюдаемые спектры соответствуют изолированным донорам лития в кремнии.

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 [23]. Эти спектры близки по параметрам к спектрам, наблюдаемым ранее в образцах  $^{28}\text{Si}$  без приложения внешней нагрузки одновременно с линией комплекса LiO [88], к спектрам, наблюдаемым в

работе [89] в природном кремнии, легированном литием, а также к спектрам в работе [12] при одностороннем растяжении образца вдоль направления [110]. Другие две линии имеют анизотропию, характерную для состояний дублета [23, 97] (рис. 3.18).

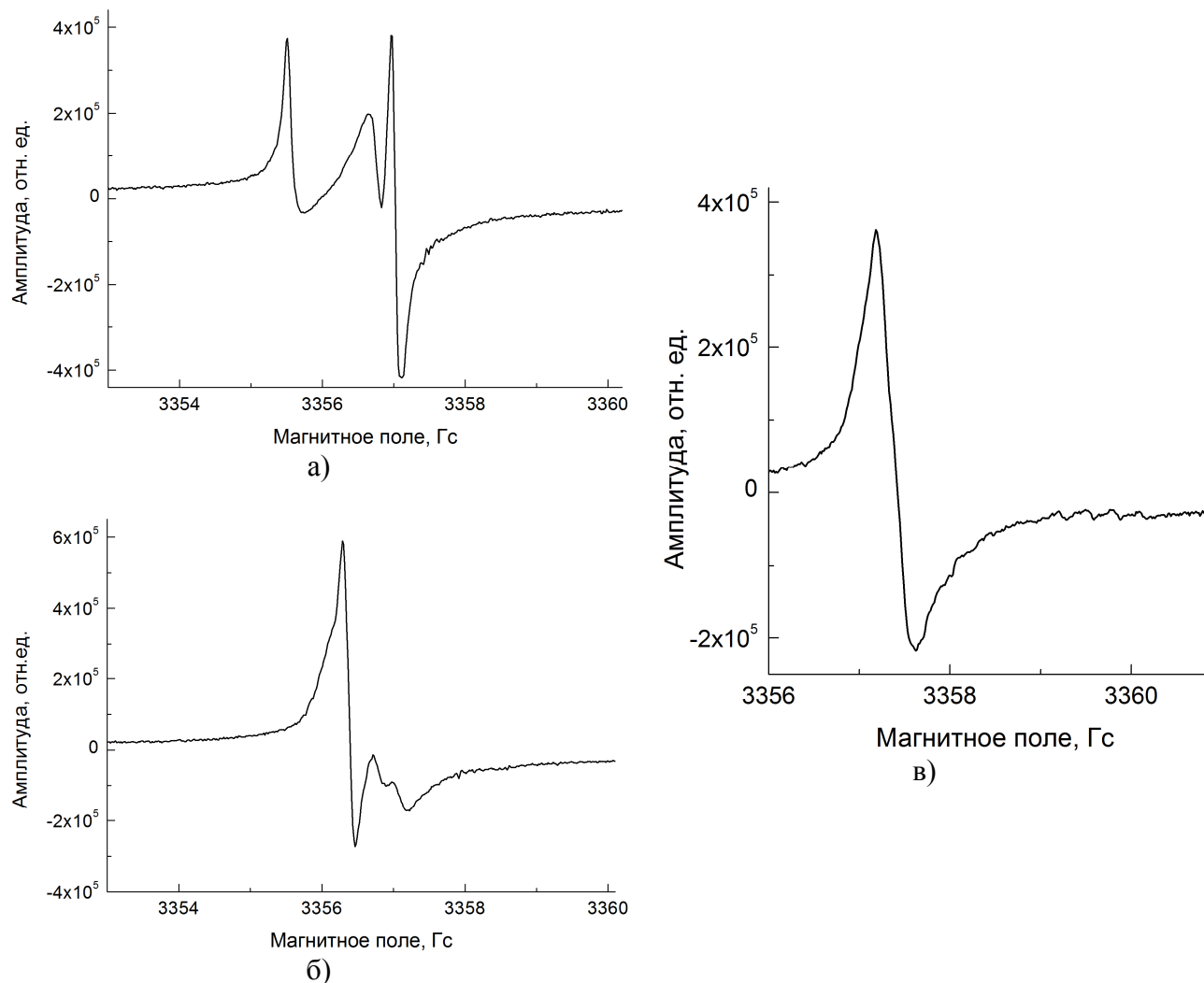


Рис. 3.17. Спектры ЭПР для образца  $^{28}\text{Si}$ , легированного литием с содержанием кислорода  $N \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , для направлений магнитного поля вдоль оси [100] кристалла – (а), [110] – (б) и [111] – (в)

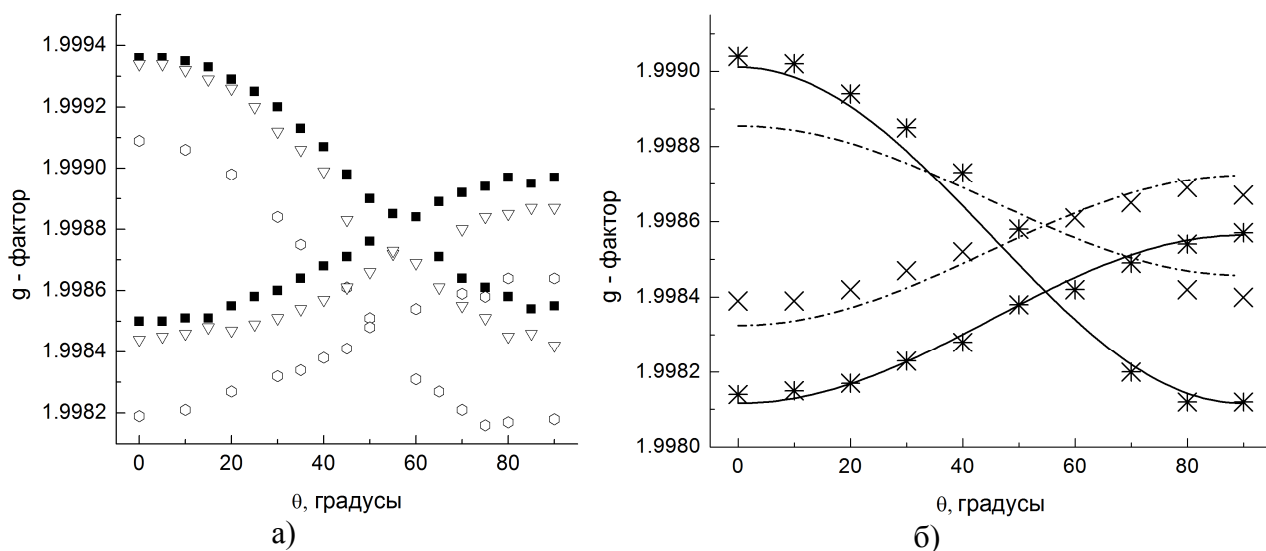


Рис. 3.18 (а) – Экспериментальные зависимости положения линий ЭПР для триплетных состояний от направления магнитного поля относительно оси  $[100]$  кристалла в плоскости  $(0\bar{1}1)$  образца  $^{28}\text{Si}$  легированного литием. Кружки – диффузия Li производилась при  $T=350^\circ\text{C}$  в течение 0,5 часа, образец после диффузии хранился при температуре 77К; Квадратики -  $T=400^\circ\text{C}$  в течение 0,5 часа, хранение аналогичное; Треугольники – после диффузии при  $T=400^\circ\text{C}$  в течение 0,5 часа образец выдерживался при комнатной температуре в течение суток. (б) - Экспериментальные и рассчитанные зависимости положения линий ЭПР для триплетных и дублетных состояний от направления магнитного поля относительно оси  $[100]$  кристалла в плоскости  $(0\bar{1}1)$  образца  $^{28}\text{Si}$  легированного литием. Для образца с температурой диффузии  $T=400^\circ\text{C}$  в течение 0.5 часа без быстрой закалки; выдерживался при комнатной температуре в течение суток.

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 отличающиеся значения g-факторов, поэтому следует отметить, что экспериментально наблюдалось семейство спектров ЭПР [98].

При увеличении температуры измерений до 10 К тетрагональный спектр исчезал, и наблюдались более слабые линии тригонального спектра комплекса LiO (рис. 3.19, 3.20).

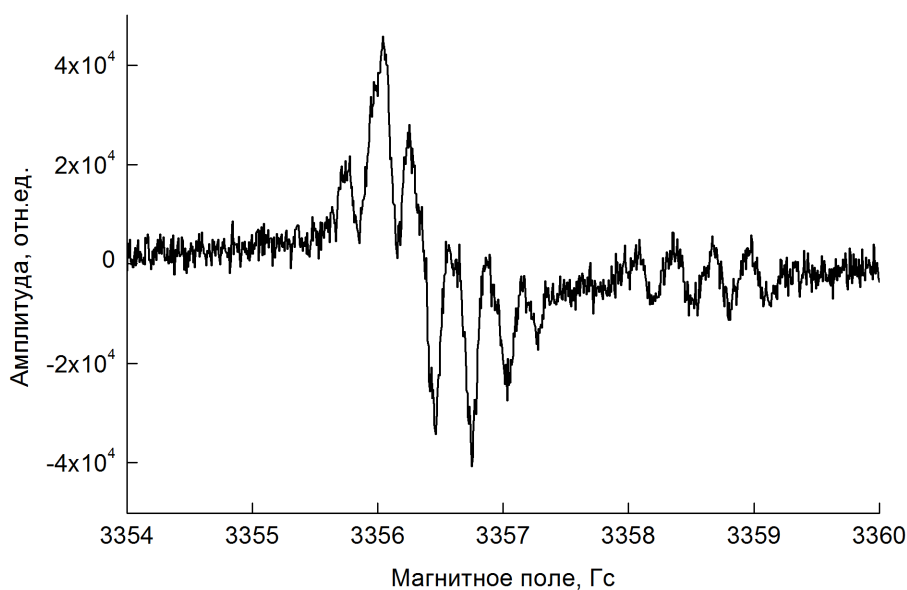


Рис. 3.19. Первая производная линии поглощения образца  $^{28}\text{Si}$ , легированного литием с содержанием кислорода  $N < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , измеренная при 10 К для направления магнитного поля под углом  $50^\circ$  от оси [100] кристалла.

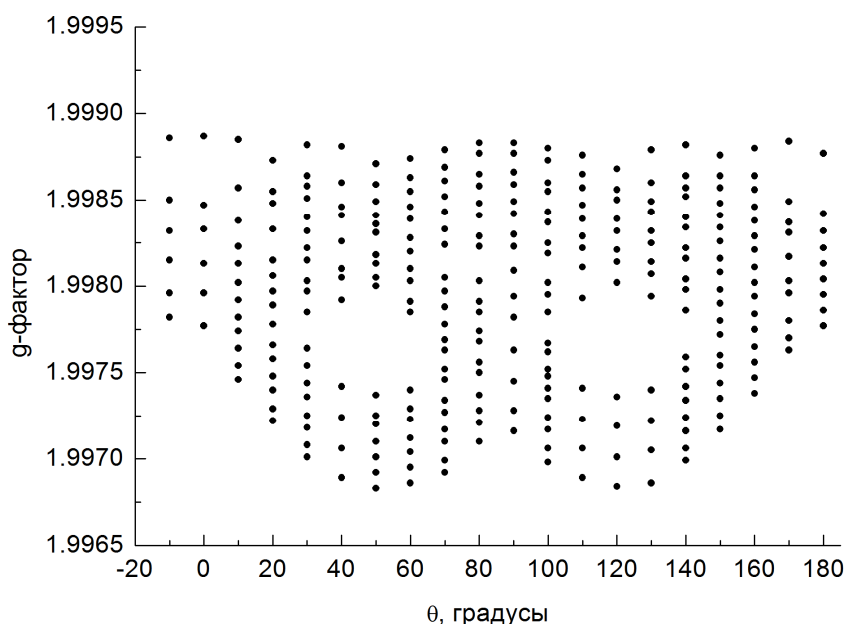


Рис. 3.20. Зависимости положения линий ЭПР от угла поворота магнитного поля относительно кристаллографического направления [100] в

плоскости (0-11) кристалла  $^{28}\text{Si}$  с малым содержанием кислорода, легированного литием ( $T=10\text{K}$ ).

При выдерживании образца при комнатной температуре в течение суток спектр изменялся. Более отчетливыми становились дублетные линии и, кроме того, появлялась более широкая тетрагональная линия с большей анизотропией. Такое поведение можно объяснить высокой подвижностью лития при комнатной температуре и его движением к местам с более сильными локальными напряжениями (рис. 3.21).

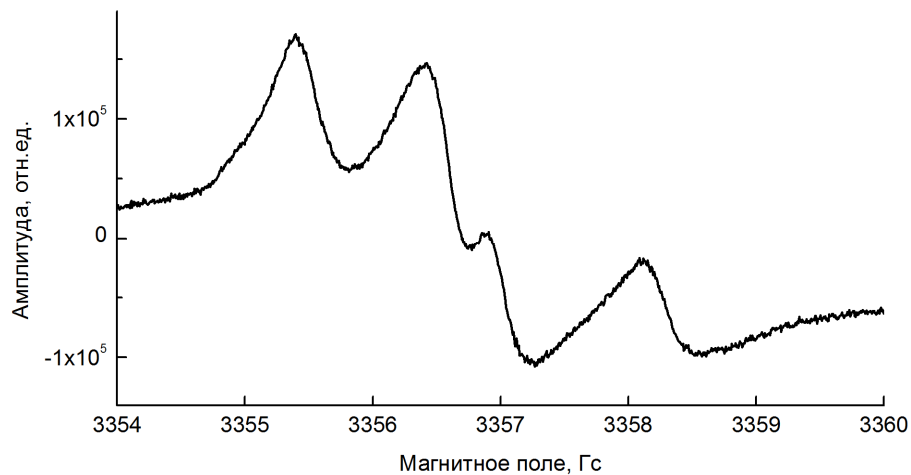


Рис. 3.21. Первая производная линии поглощения образца  $^{28}\text{Si}$ , легированного литием с содержанием кислорода  $N < 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , измеренная при 10 К для направления магнитного поля вдоль оси [100] кристалла. Образец выдерживался при комнатной температуре в течение суток.

В образце, диффузионный отжиг для которого проводился в тех же условия, но с быстрой закалкой после отжига, наблюдались только триплетные линии, но расщепленные на две линии. Как видно из представленной угловой зависимости спектра, расщепление также имеет анизотропию (рис. 3.22, 3.23).

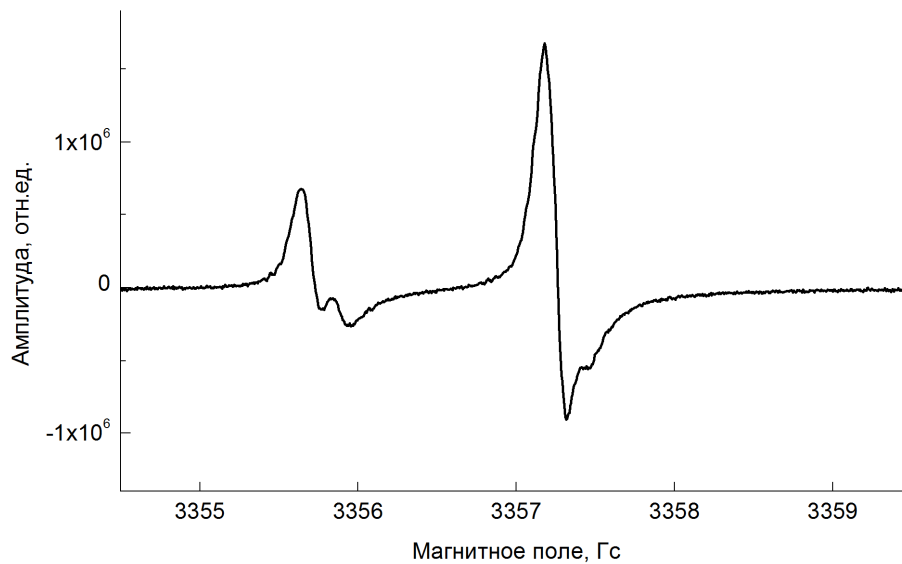


Рис. 3.22. Спектр ЭПР кристалла  $^{28}\text{Si}$  с малым содержанием кислорода, легированного литием, при ориентации магнитного поля вдоль оси  $[100]$  в плоскости  $(0\bar{1}1)$  кристалла  $^{28}\text{Si}$  с малым содержанием кислорода, легированного литием с быстрой закалкой после отжига ( $T_{\text{изм}}=10\text{K}$ ).

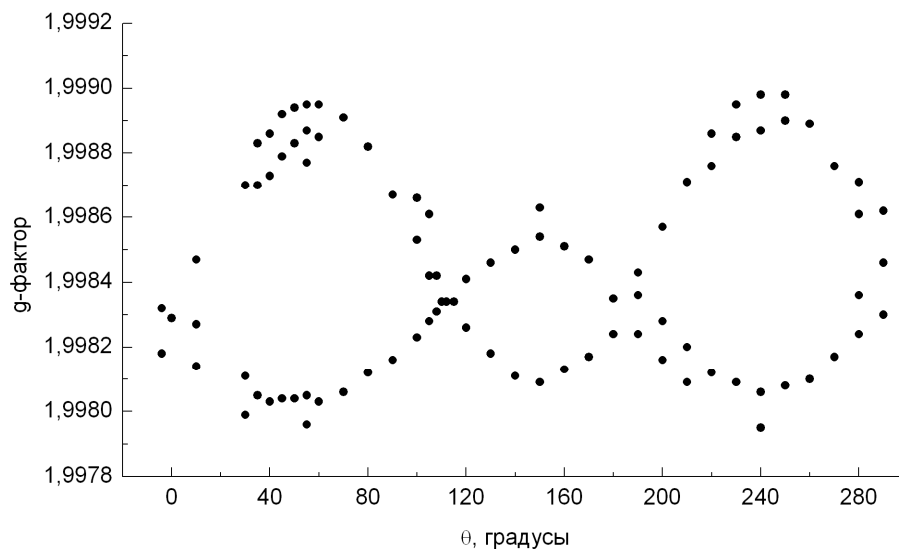


Рис. 3.23. Зависимости положения линий ЭПР от угла поворота магнитного поля относительно кристаллографического направления  $[100]$  в плоскости  $(0\bar{1}1)$  кристалла  $^{28}\text{Si}$  с малым содержанием кислорода, легированного литием с быстрой закалкой после отжига ( $T_{\text{изм}}=10\text{K}$ ).



### 3.2. Расчет угловых зависимостей спектров в приближении второго порядка теории возмущения

Известно, что на энергетическое положение электронных уровней примесного центра оказывает влияние сразу несколько доминирующих процессов. Предполагается, что внутренние упругие поля дают больший вклад в начальное расщепление основного состояния лития, чем зеемановское и долинно-орбитальное взаимодействие [99]. Следовательно, спиновый гамильтониан в нашем приближении может быть представлен в виде:

$$\hat{H}_s = \hat{H}_{st} + \hat{H}_H + \hat{H}_{so}, \quad (3.4)$$

где первый член  $\hat{H}_{st}$  учитывает вклад внутренних напряжений, в то время как поправки, связанные с зеемановской энергией ( $\hat{H}_H$ ) и спин-орбитальным взаимодействием, учтены во втором порядке теории возмущения. Гамильтониан спин-орбитального взаимодействия для пятикратно вырожденного основного состояния лития вводится в следующем виде:

$$\hat{H}_{so} = \lambda \hat{L} \hat{S} + \lambda' \hat{L}' \hat{S}, \quad (3.5)$$

где  $\hat{L}$  и  $\hat{L}'$  отвечают за эффективный междолинный орбитальный момент,  $\hat{S}$  – оператор матрицы спина;  $\lambda$  и  $\lambda'$  – параметры, введенные для описания междолинных “триплет – триплет” и “триплет – дублет” взаимодействий, соответственно. Таким образом, анализ угловых зависимостей для орбитально-вырожденных 1s донорных состояний изолированного лития осуществлялся на выводах представленных ниже.

#### Триплетные состояния Li

Известно [97], что триплетные состояния не возникают при гексагональном окружении лития (точечная группа  $D_{3d}$ ), поэтому также, как и в [12], будем считать, что атом лития внедряется в тетраэдрическое (точечная группа симметрии  $T_d$ ), а не в гексагональное междоузлие кремния. 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:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \Theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \Theta, \quad (3.6)$$

где  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  – g-факторы донорного электрона при ориентации магнитного поля вдоль и перпендикулярно оси долины зоны проводимости,  $\Theta$  – угол, который составляет магнитное поле с осью долины. Выражение (3.6) 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 (3.6) нельзя описать экспериментальные спектры и, в частности, различия в спектрах образцов, отличающихся условиями получения.

В результате использования выражения (3.4) и предположения, что начальное расщепление состояний триплета осуществляется полями внутренних упругих деформаций, были получены следующие выражения для компонент g-фактора для  $\|T_{2x,y,z}\rangle$ :

$$g_{x,y,z} = g_0 + 1/3(g_{\parallel} - g_{\perp})(3\zeta_{x,y,z}^2 - 1) - 6\lambda / \Delta(1 + \zeta_{x,y,z}^2) - 4\lambda' / \Delta'(1 - \zeta_{x,y,z}^2) \quad (3.7)$$

где  $\zeta_x$ ,  $\zeta_y$ ,  $\zeta_z$  – направляющие косинусы магнитного поля относительно кубических осей кристалла,  $\lambda$  и  $\lambda'$  – параметры спин-орбитального (долин-орбитального) взаимодействия между состояниями триплет–триплет и триплет–дублет, соответственно,  $\Delta$  и  $\Delta'$  – 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 [27].

Теоретически рассчитанные зависимости положения линий ЭПР от направления магнитного поля относительно оси [100] кристалла в плоскости (0-11) с использованием выражений (3.7), а также экспериментальные зависимости, представлены на рис. 3.18б. Параметры спектров, входящие в

выражение (3.7), с помощью которых удалось описать экспериментальные зависимости, приведены в табл. 3.1.

### Дублетные состояния $L_i$

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 [23]). Хорошо известно [23, 97], что спектр ЭПР дублета в этом случае представляется двумя симметрично расположенными линиями и описывается  $g$ -факторами:

$$g_{\pm} = g_1 \pm qg_2 [1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2)]^{1/2} \quad (3.8)$$

где  $g_1 = g_s - 4\lambda/\Delta$  и  $g_2 = -4\lambda/\Delta$ ,  $\lambda$  – параметр спин-орбитальной связи, а  $\Delta$  – расстояние между уровнями дублета и триплета,  $q$  – параметр подавления спин-орбитального взаимодействия вследствие динамического эффекта Яна-Теллера [23, 97].

Экспериментально наблюдаемые линии ЭПР, которые отнесены к дублетным состояниям, также как и для триплетных состояний, имеют  $g$ -факторы  $g < 2.000$ . Для описания таких спектров было сделано аналогичное предположение о начальном расщеплении состояний дублета полями внутренних упругих деформаций. Тогда выражение для  $g$ -фактора преобразовывается следующим образом:

$$g_{\pm} = g_0 - 4\lambda' / \Delta' \mp (1/3(g_{\parallel} - g_{\perp}) + 2\lambda' / \Delta') [1 - 3(\zeta_x^2 \zeta_y^2 + \zeta_y^2 \zeta_z^2 + \zeta_z^2 \zeta_x^2)]^{1/2}. \quad (3.9)$$

Здесь  $\lambda'$  – параметр долин-орбитального взаимодействия триплет-дублет, а  $\Delta'$  – 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 (3.7 и 3.9), а также экспериментальные зависимости, представлены на рис. 3.18б.

Параметры спектров, описывающие экспериментальные зависимости для дублета, приведены в табл. 3.1.

Таблица №3.1. Сводная таблица параметров, значения которых были использованы для получения зависимостей на рис. 3.18б.

Parameter State	$g_0$ $\pm 0.00005$	$g_{\parallel}-g_{\perp}$	$\lambda/\Delta$	$\lambda'/\Delta'$
Triplet	1.99886	$0.9 \cdot 10^{-3}$	$(1.0 \div 3.7) \cdot 10^{-5}$	$(1.5 \div 5.4) \cdot 10^{-5}$
Doublet	1.99886	$0.4 \cdot 10^{-3}$	-	$(1.8 \div 6.1) \cdot 10^{-5}$

### **Мультиплет основного состояния Li под действием одноосного напряжения**

Донорные состояния [23], в частности, орбитально вырожденные состояния дублета и триплета должны быть чувствительны к деформациям. Поэтому были проведены эксперименты по влиянию на спектры ЭПР лития внешнего одноосного сжатия и растяжения кристалла. В работах [21] было показано, что уровни энергий состояний  $|T_{2x,y}\rangle, |E_{\epsilon}\rangle$  и  $|T_{2z}\rangle, |E_{\theta}\rangle$ , на которые расщепляются триплет и дублет под действием упругих напряжений, пересекаются при изменении знака деформации (рис. 3.24). По характеру поведения интенсивностей и положения линий ЭПР в зависимости от приложенного напряжения можно получить информацию об исходном состоянии системы в отсутствие внешних нагрузок.

Используемые образцы были вырезаны вдоль направления [0-11], в связи с этим применялось 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. 3.25 (а) и (б).

Изменения интегральных интенсивностей линий ЭПР при одноосном сжатии образца вдоль направления [0-11] (это эквивалентно растяжению кристалла вдоль оси [100]) и направлении магнитного поля вдоль оси [100] показаны на рис. 3.26а.

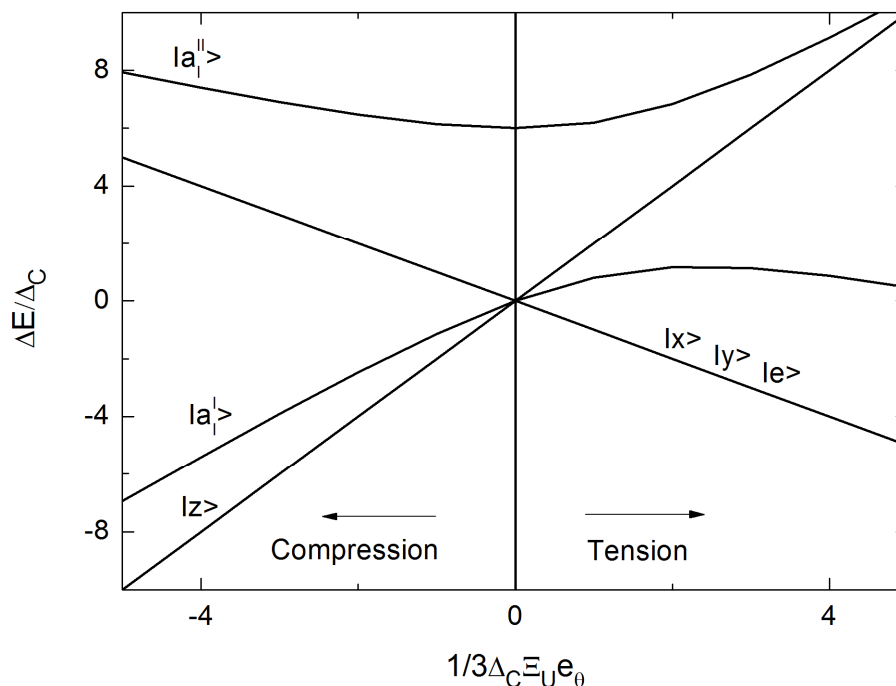


Рис. 3.24. Расщепление пятикратно вырожденного основного состояния примесного центра лития в кремнии под действием силы, прикладываемой вдоль оси [100] [21]

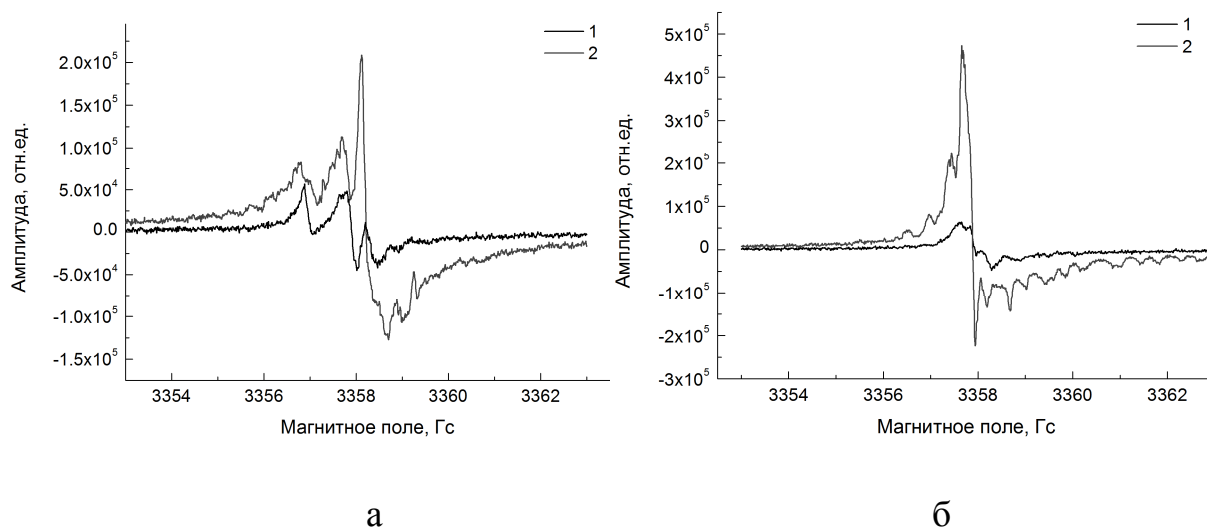


Рис. 3.25. Спектры ЭПР для образца  $^{28}\text{Si}$ , легированного литием с содержанием кислорода  $N \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , для направлений магнитного поля вдоль оси [100] кристалла – (а) и [110] – (б). Кривые 1 – без внешней нагрузки, 2 – с приложением внешней нагрузки (сжатие кристалла по оси [0-11]: 50 кГ/см<sup>2</sup> (а) и 100 кГ/см<sup>2</sup> (б))

Как видно, интенсивность линии, соответствующей состоянию расщепленного триплета  $|T_{2z}\rangle$  (линия с обозначением  $g_{\parallel}$  на рис. 3.26а), монотонно уменьшается при возрастании нагрузки, а линия, соответствующая состоянию  $|T_{2x,y}\rangle$  (линия  $g_{\perp}$ ) – увеличивается. Из двух состояний дублета  $|E_{\theta}\rangle$  и  $|E_{\epsilon}\rangle$  при ориентации магнитного поля параллельно оси [100] наблюдалось только  $|E_{\theta}\rangle$  состояние. Интенсивность линии ЭПР, соответствующей этому состоянию, как видно из рис. 3.26а, уменьшается с ростом нагрузки. Такое поведение спектров согласуется с изменением энергетических уровней и их заселенностей при деформации. Пересечение зависимостей для триплетных состояний при нагрузке  $12.5\text{кГ/см}^2$  свидетельствует о том, что внутренние и внешние деформации имеют противоположные знаки. 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. 3.27.

Однако значения изменений  $g$ -фактора при одноосном сжатии меньше, чем в случае смены условий получения образцов, которые предположительно связаны 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 напряжений при расчете  $g$ -факторов необходимо учитывать взаимодействие электронов зоны  $\Delta_1$  с зоной  $\Delta_2'$ , которое не учитывалось при отсутствии деформаций [27].

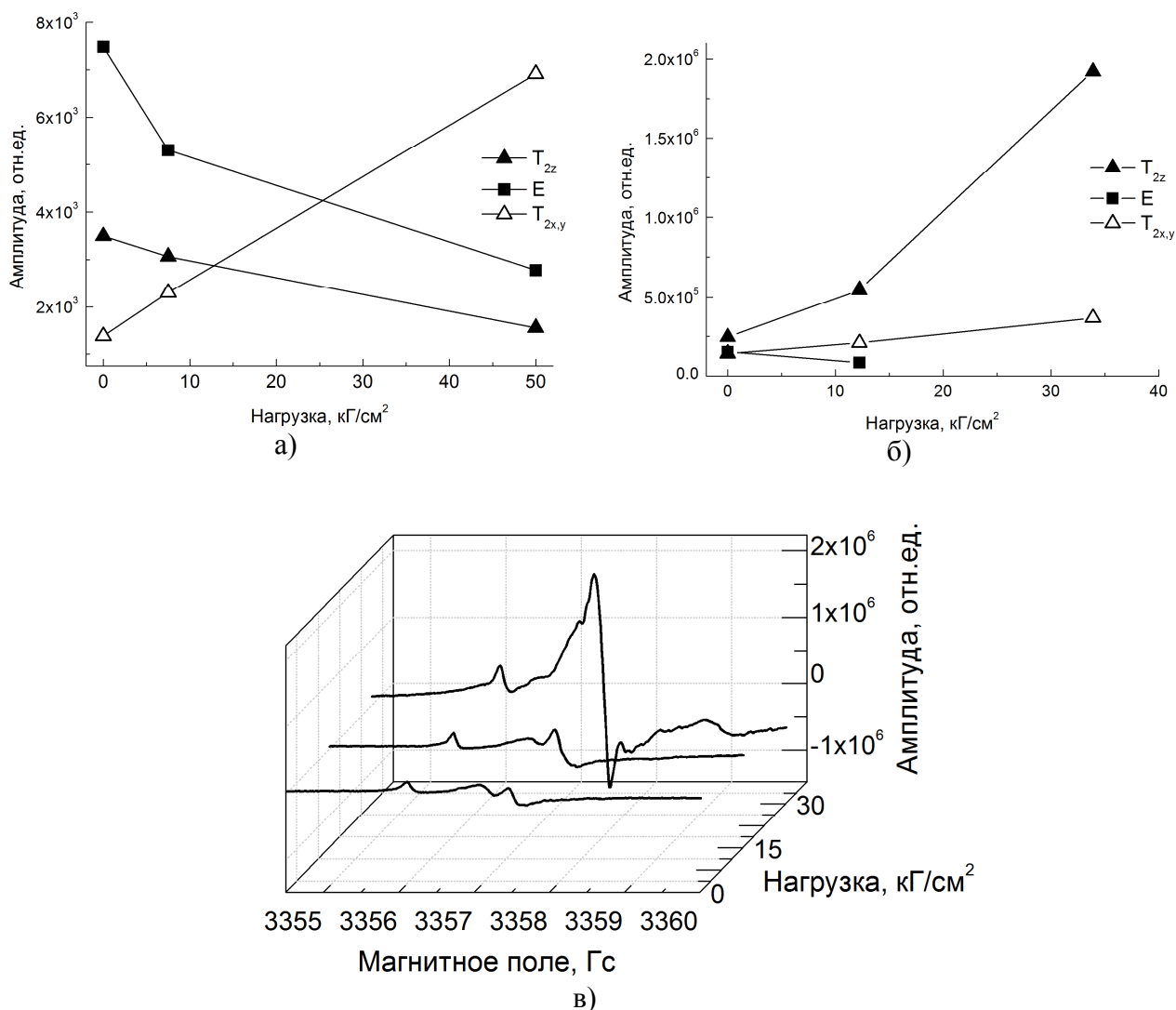


Рис. 3.26. Изменения интегральных интенсивностей линий ЭПР (а, б) и первой производной (в) при одноосном сжатии образца вдоль [0-11] для направления магнитного поля вдоль оси [100]

На основе полученных зависимостей (рис. 3.26) 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  $12.5 \text{ kg/cm}^2$ , дает значение внутренних деформаций кристалла  $\epsilon_{\theta} \sim 6 \cdot 10^{-6}$ , а энергию расщепления триплетного состояния  $\sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$ . Тогда, воспользовавшись значением  $\lambda/\Delta$  при расчете угловых зависимостей спектров, можно получить значение  $\lambda$ , которое оказывается равным  $\sim (1 \div 4) \cdot 10^{-9} \text{ эВ}$ . Это значение почти на порядок ниже параметра спин-орбитальной связи для лития, если его расположить в

одном ряду с донорами V группы [12]. Однако поскольку значение энергии расщепления триплета  $\Delta$  оказывается немногим выше энергии зеемановского расщепления ( $g\mu_B H = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{эВ}$ ), то выражения для g-факторов (3.7) и (3.9), полученные в приближении второго порядка теории возмущения 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.

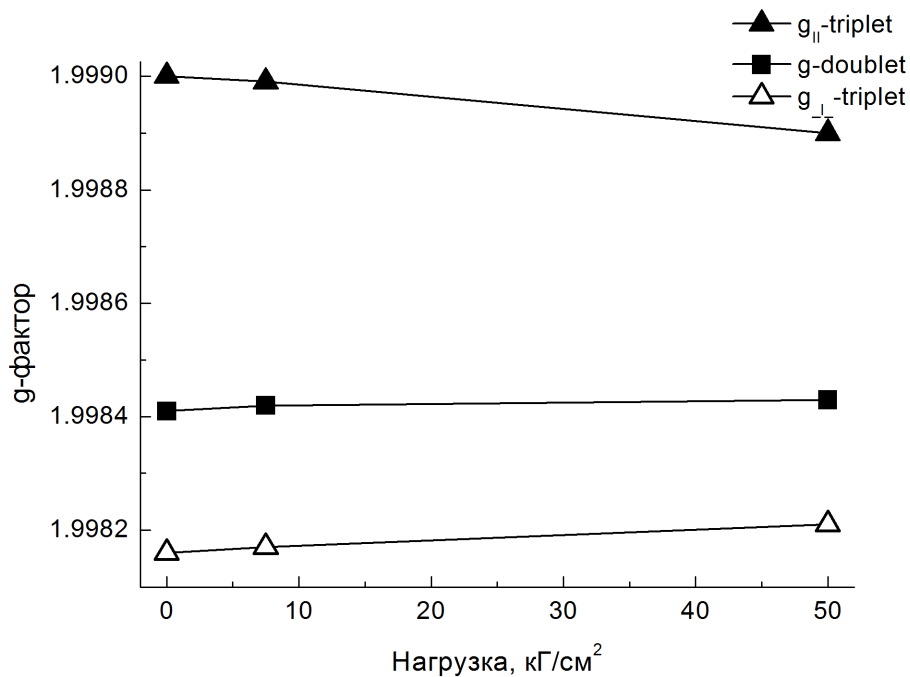


Рис. 3.27. Изменения факторов спектроскопического расщепления  $g$  при приложении внешней нагрузки (одноосном сжатии образца вдоль направления  $[0-11]$ ) и направлении магнитного поля вдоль оси  $[100]$

### 3.3. Расчет угловых зависимостей спектров с использованием полной матрицы спинового гамильтониана

Поскольку полученное значение  $\Delta$  было сравнимо с энергией зеемановского расщепления  $E_H \sim 3.8 \cdot 10^{-5} \text{эВ}$ , в спиновом гамильтониане во втором порядке теории возмущения могут быть получены неточные значения параметров, поэтому анализ спектров производился с использованием полной матрицы спинового гамильтониана. Согласно выражению (3.7)



спинового гамильтониана для Li в Si, запишем зеемановский член для триплетных состояний в виде [12]:

$$\begin{aligned}\hat{H}_H(T_{2x}) &= \beta[g_{\parallel}S_xH_x + g_{\perp}(S_yH_y + S_zH_z)] \\ \hat{H}_H(T_{2y}) &= \beta[g_{\parallel}S_yH_y + g_{\perp}(S_xH_x + S_zH_z)] \\ \hat{H}_H(T_{2z}) &= \beta[g_{\parallel}S_zH_z + g_{\perp}(S_xH_x + S_yH_y)]\end{aligned}\quad (3.10)$$

Влияние внутренних деформаций может быть выражено как:

$$\hat{H}_{st}(T_2) = \Xi_u[e_{\ominus}E_{\ominus} + e_{\varepsilon}E_{\varepsilon}], \quad (3.11)$$

где  $E_{\ominus}$  и  $E_{\varepsilon}$  – матрицы, определенные в [42]. Наличие напряжений приведет к сдвигу энергии триплетных состояний:

$$\Delta E(T_{2x,y}) = -\frac{1}{3}\Xi_u(e_{\ominus} \mp \sqrt{3}e_{\varepsilon}); \quad \Delta E(T_{2z}) = +\frac{2}{3}\Xi_u e_{\ominus} \quad (3.12)$$

Для дублетных состояний [100], можно записать следующее:

$$\hat{H}_H(T_{2x}) = g_0\beta(\vec{S}\vec{H}) - \frac{1}{6}(g_{\parallel} - g_{\perp})\beta\{S_zH_z - (\vec{S}\vec{H})\}U_{\ominus} + \sqrt{3}(S_xH_x - S_yH_y)U_{\varepsilon} \quad (3.13)$$

$$\hat{H}_{st}(E) = -\frac{1}{3}\Xi_u(U_{\ominus}e_{\ominus} + U_{\varepsilon}e_{\varepsilon}), \quad (3.14)$$

где  $U_{\ominus}$  и  $U_{\varepsilon}$  – спиновые матрицы [100]. Следовательно

$$\Delta E_{\pm}(E) = -\frac{1}{3}\Xi_u\sqrt{e_{\ominus}^2 + e_{\varepsilon}^2}.$$

Учитывая междолинное спин-орбитальное взаимодействие, спиновый гамильтониан для триплетных состояний в базисе  $\{|T_{2x}\rangle|\uparrow\rangle, |T_{2y}\rangle|\uparrow\rangle, |T_{2z}\rangle|\uparrow\rangle, |T_{2x}\rangle|\downarrow\rangle, |T_{2y}\rangle|\downarrow\rangle, |T_{2z}\rangle|\downarrow\rangle\}$ , где  $|\uparrow\rangle$  и  $|\downarrow\rangle$  – базисные состояния спиновой матрицы  $\hat{S}_z$ , можно записать в виде:

$$\hat{H}_{sp} = \begin{pmatrix} \Delta x + \frac{1}{2}g_{\perp}\beta H_{\varepsilon z} & -\frac{1}{2}i\lambda & 0 & \frac{1}{2}\beta H(g_{\parallel}\xi_x - ig_{\perp}\xi_y) & 0 & \frac{\lambda}{2} \\ \frac{1}{2}i\lambda & \Delta x + \frac{1}{2}g_{\perp}\beta H_{\varepsilon z} & 0 & 0 & \frac{1}{2}\beta H(g_{\perp}\xi_x - ig_{\parallel}\xi_y) & -\frac{1}{2}i\lambda \\ 0 & 0 & \Delta x + \frac{1}{2}g_{\parallel}\beta H_{\varepsilon z} & -\frac{\lambda}{2} & \frac{1}{2}i\lambda & \frac{1}{2}g_{\perp}\beta H(\xi_x - i\xi_y) \\ \frac{1}{2}\beta H(g_{\parallel}\xi_x + ig_{\perp}\xi_y) & 0 & -\frac{\lambda}{2} & \Delta x - \frac{1}{2}g_{\perp}\beta H_{\varepsilon z} & \frac{1}{2}i\lambda & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\beta H(g_{\perp}\xi_x + ig_{\parallel}\xi_y) & -\frac{1}{2}i\lambda & -\frac{1}{2}i\lambda & \Delta x - \frac{1}{2}g_{\perp}\beta H_{\varepsilon z} & 0 \\ \frac{\lambda}{2} & \frac{1}{2}i\lambda & \frac{1}{2}g_{\perp}\beta H(\xi_x + i\xi_y) & 0 & 0 & \Delta x - \frac{1}{2}g_{\parallel}\beta H_{\varepsilon z} \end{pmatrix},$$

где  $\Delta x = \Delta y = \Delta E(T_{2x})$  и  $\Delta z = \Delta E(T_{2z})$

По аналогии для дублетных состояний в базисе  $\{|E_{\Theta}\rangle|\uparrow\rangle, |E_{\varepsilon}\rangle|\uparrow\rangle, |E_{\Theta}\rangle|\downarrow\rangle, |E_{\varepsilon}\rangle|\downarrow\rangle\}$  можно получить:

$$\hat{H}_{sp} = \begin{pmatrix} \Delta\alpha + \frac{1}{2}\beta H_{\Sigma_z}(g_0 - \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp})) & 0 & \frac{1}{2}\beta H(\xi_x - i\xi_y)(g_0 - \frac{1}{6}(g_{\parallel} - g_{\perp})) & \frac{\sqrt{3}}{12}\beta H(g_{\parallel} - g_{\perp})(\xi_x + i\xi_y) \\ 0 & -\Delta\alpha + \frac{1}{2}\beta H_{\Sigma_z}(g_0 + \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp})) & \frac{\sqrt{3}}{12}\beta H(g_{\parallel} - g_{\perp})(\xi_x + i\xi_y) & \frac{1}{2}\beta H(\xi_x - i\xi_y)(g_0 + \frac{1}{6}(g_{\parallel} - g_{\perp})) \\ \frac{1}{2}\beta H(\xi_x + i\xi_y)(g_0 - \frac{1}{6}(g_{\parallel} - g_{\perp})) & \frac{\sqrt{3}}{12}\beta H(g_{\parallel} - g_{\perp})(\xi_x - i\xi_y) & \Delta\alpha + \frac{1}{2}\beta H_{\Sigma_z}(g_0 - \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp})) & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{12}\beta H(g_{\parallel} - g_{\perp})(\xi_x - i\xi_y) & \frac{1}{2}\beta H(\xi_x + i\xi_y)(g_0 - \frac{1}{6}(g_{\parallel} - g_{\perp})) & 0 & -\Delta\alpha - \frac{1}{2}\beta H_{\Sigma_z}(g_0 + \frac{1}{3}(g_{\parallel} - g_{\perp})) \end{pmatrix}$$

Далее мы получили полную матрицу (10×10) путем объединения матриц для триплетных и дублетных состояний, включая междолинное триплет-дублетное взаимодействие, которое выражается недиагональными матричными элементами  $\langle T_2 | \lambda' \hat{L}' \hat{S}' | E \rangle$  [12].

Численная диагонализация матрицы (10×10) показала, что наблюдаемые угловые зависимости спектров для триплетных и дублетных состояний с  $g < 2$  хорошо описываются решением спинового гамильтониана с параметрами  $\lambda$  и  $\lambda'$ , приведенными выше и представленными в табл. 3.1 (рис. 3.28).

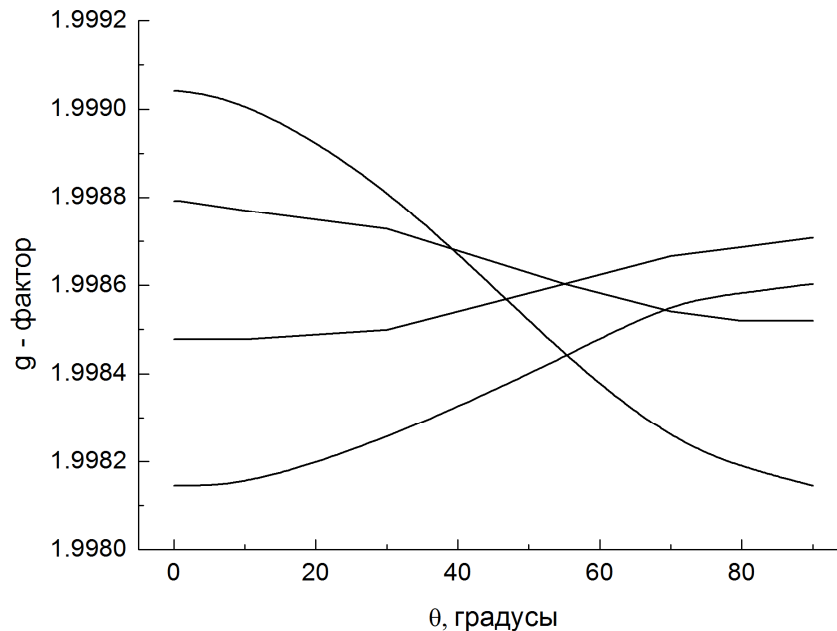


Рис. 3.28. Рассчитанные зависимости положения линий ЭПР для триплетных состояний от направления магнитного поля относительно оси [100] кристалла в плоскости  $(0\bar{1}1)$  при решении матрицы (10×10) с

использованием параметров  $\lambda$  и  $\lambda'$  согласно данным рис. 3.18 и уравнениям (3.4) и (3.7)

В то же время мы должны отметить, что изменение параметра  $\Delta$  не приводит к изменению значения  $g_{\parallel}$  для триплетных состояний, как это можно было бы ожидать согласно (3.7), поэтому существует затруднение при объяснении сдвига  $g$ -фактора при переходе от одного образца к другому через внутренние напряжения, варьируя параметр  $\Delta$  в спиновом гамильтониане. Другие параметры, которые могут дать сдвиг  $g$ -фактора в спектре, –  $g_{\parallel 0}$  и  $g_{\perp 0}$ . Их чувствительность к нагрузке может быть вызвана воздействием ближайших зон [23]. С другой стороны, увеличение параметра  $\lambda$  спин-орбитального взаимодействия приводит к резкому изменению угловых зависимостей. Тем не менее, подбирая значения  $\lambda$  и  $\Delta$ , не удалось найти решения, которые удовлетворяли бы полученным в [12] данным для спектров с  $g > 2.000$ . Расчетные зависимости приведены на рис. 3.29, где также можно увидеть, что увеличение нагрузки не приводит к тому, что спектры с  $g > 2$  переходят в спектры с  $g < 2$ .

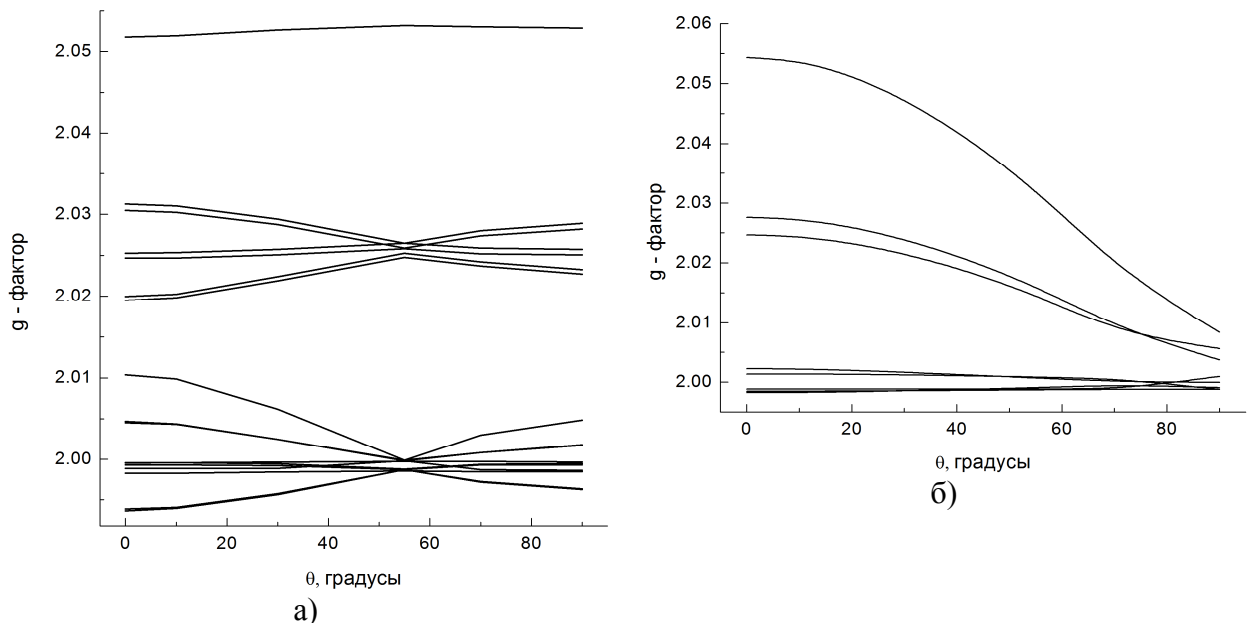


Рис. 3.29. Рассчитанные зависимости положения линий ЭПР для триплетных и дублетных состояний от направления магнитного поля относительно оси  $[100]$  кристалла в плоскости  $(0\bar{1}1)$  при решении матрицы  $(10 \times 10)$  с использованием параметров  $\lambda$  и  $\lambda'$  согласно данным работы [12]

### 3.4. Выводы к главе 3

1) В образцах кремния  $^{28}\text{Si}$  с малым содержанием кислорода ( $N \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) при низких температурах ( $T=3.8\text{K}$ ) 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 ( $g < 2.000$ ).

2) Анализ анизотропных спектров примесного центра Li 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. При этом предполагается, что основной вклад в расщепление основного состояния вносят внутренние напряжения, а зеемановское и спин-орбитальное взаимодействия учитываются, как поправки во втором порядке теории возмущения.

3) Поскольку значение  $\Delta$ , полученное из эксперимента, сопоставимо с величиной расщепления энергии Зеемана, был проведен прецизионный анализ спектров с использованием полной матрицы спинового гамильтониана. Расчеты показали, что экспериментально наблюдаемые угловые зависимости спектров для триплетных и дублетных состояний с  $g < 2.000$  хорошо описываются решением спинового гамильтониана с параметрами  $\lambda$  и  $\lambda'$ , что на три порядка меньше, чем в [12]. Это также демонстрирует и то, что при вариации параметров  $\Delta$  и  $\lambda$  отсутствует возможность найти решение, удовлетворяющее данным, полученным в [12], для спектров с  $g > 2.000$ . При увеличении напряжения (одноосного давления) нельзя трансформировать спектры с диапазоном, в котором  $g > 2.000$ , в спектры с  $g < 2.000$ . Следовательно, попытка использовать тот же спин-гамильтониан для спектров с  $g > 2.000$  и  $g < 2.000$  дает совершенно разные параметры; это означает что, рассмотренные спектры относятся к разным центрам, связанным с литием.

4) Основными факторами, влияющими на распределение примеси лития и локальных напряжений и на взаимодействие между ними в кристалле, являются: температурный режим, при котором осуществляется легирование образца, наличие процесса закаливания образца в постдиффузионный период, последующий температурный отжиг при вариации температуры для кристаллов моноизотопного  $^{28}\text{Si}$ .

#### 4. Исследование вклада упругих полей в ширину линии донорного центра в кремнии

В кремнии с природным содержанием изотопов степень изотопической чистоты значительно уступает уровню химической чистоты кристалла, а случайный разброс масс приводит к изотопической разупорядоченности, влияние которой на свойства кристалла может быть более существенным по сравнению с ростовыми дефектами. Наличие ядерного спина у изотопа  $^{29}\text{Si}$  приводит к лигандным сверхтонким взаимодействиям [9], неразрешенным в спектрах и вызывающим дополнительные, наряду с изотопическим беспорядком, уширения линий магнитного резонанса.

Применение бесспинового кремния, не содержащего магнитных ядер изотопа  $^{29}\text{Si}$ , позволило получить разрешенную тонкую структуру центра  $\text{Fe}^0$ , а также наблюдать сверхтонкие компоненты спектра, обусловленные взаимодействием электрона с ядром  $^{57}\text{Fe}$  ( $\alpha \sim 2.19\%$ ). Спектры иона железа  $\text{Fe}^0$  в природном кремнии наблюдались впервые в работе [46], ширина линии на FWHM (полная ширина на полувысоте) составила  $\Delta H \sim 10$  Гс. Тонкая структура в этих спектрах не разрешалась, а наблюдалось лишь сверхтонкое расщепление от ядер  $^{29}\text{Si}$  вследствие их высокого содержания ( $\alpha = 4.7\%$ ).

При исследовании  $\text{Fe}^0$  в моноизотопном кремнии  $^{28}\text{Si}$  использовались образцы кремния, выращенного при различных условиях. Одна часть образцов была получена из кристалла, выращенного методом бестигельной зонной плавки в атмосфере аргона (ИХВВ РАН [83]) – «образец 1», другая – из бездислокационного кристалла, полученного методом бестигельной зонной плавки в вакууме (Leibniz Institute for Crystal Growth, Берлин [84]) – «образец 2». Примесь железа вводилась по методике, описанной выше.

Спектры ЭПР примесного центра  $\text{Fe}^0$ , полученные в работе, представляют собой серию линий с узкой (ширина линии на полувысоте  $\Delta B \sim 0.1$  Гс, что на 2 порядка меньше, чем у наблюдавшихся в [46] в природном кремнии) центральной компонентой, отвечающей двухквантовому переходу из состояния с магнитным квантовым числом  $M_S = -1$  в состояние с

$M_S = +1$  (переход  $-1 \rightarrow +1$ ,  $\Delta M_S = 2$ ), на фоне заметно уширенных сателлитов – линий одноквантовых переходов  $-1 \rightarrow 0$  и  $0 \rightarrow +1$  ( $\Delta M_S = 1$ ). Неоднородное уширение линий, относящихся к одноквантовым переходам, вызвано локальными деформациями в кристалле, предположительно ростовыми. Таким образом, на основе анализа угловых зависимостей ширины линии ЭПР получено распределение внутренних напряжений, возникающих как в процессе роста кристалла, так и от диффузии донорного центра.

#### 4.1. ЭПР спектроскопия центра Fe в кремнии, чувствительного к малым деформациям кристалла, связанными с упругими полями дефектов

Спектр ЭПР образца 1 моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  с примесью железа (рис. 4.1), был получен при одном из промежуточных значений микроволновой мощности (10 дБ ~20 мВт, при  $T=3.8$  К) и состоит из двух линий – широкой ( $\Delta H_{pp} \approx 3$  Гс) и узкой ( $\Delta H_{pp} \approx 0.1$  Гс), соответственно.

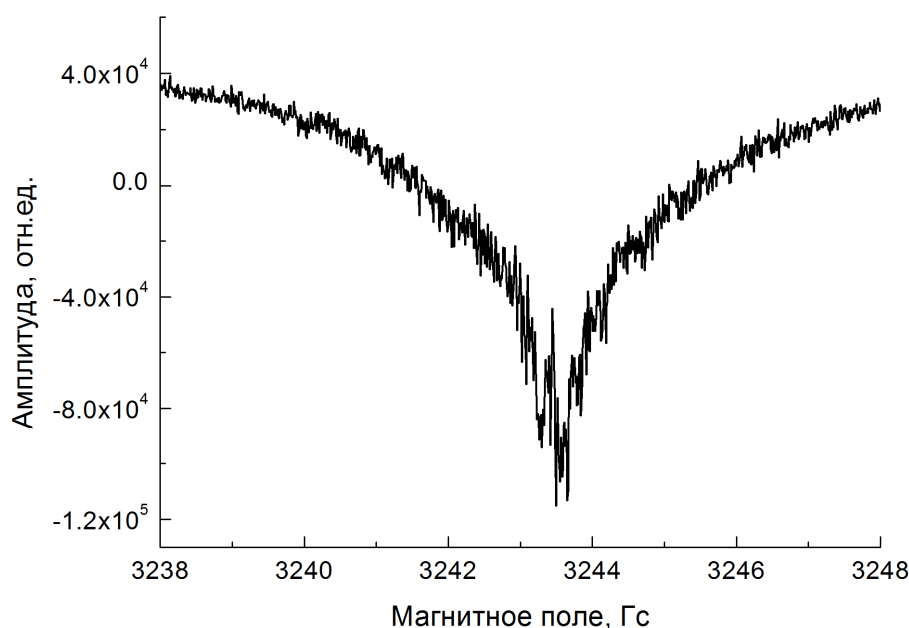


Рис. 4.1. ЭПР спектр иона железа  $\text{Fe}^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  (99.99%) при микроволновой мощности 10 дБ ~20 мВт

Как видно на рис. 4.1, форма широкой линии при данных условиях эксперимента имеет вид линии поглощения, а не ее первой производной. При этом обе линии имеют сильную зависимость от поглощаемой микроволновой

мощности. Отмечается также, что широкая линия быстро исчезает с повышением микроволновой мощности, в отличие от узкой, которая становится интенсивнее.

При повышении температуры наблюдалось изменение формы широкой линии, её форма изменялась от линии поглощения к ее первой производной. В процессе исследования образец ориентировали в плоскости (0-11) вращения магнитного поля, измеряя спектры для нескольких углов. На рис. 4.2 для угла  $40^\circ$  от оси [100] кристалла в спектре ЭПР наблюдаются три узкие линии. Центральная узкая линия является изотропной, однако, две другие линии сильно зависят от ориентации магнитного поля.

Таким образом, правильную форму первой производной линии поглощения (рис. 4.2) 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 направлении магнитного поля вдоль [100] оси образца наблюдается одиночная узкая линия ( $\Delta B=0.089$  Гс), как показано на рис. 4.3.

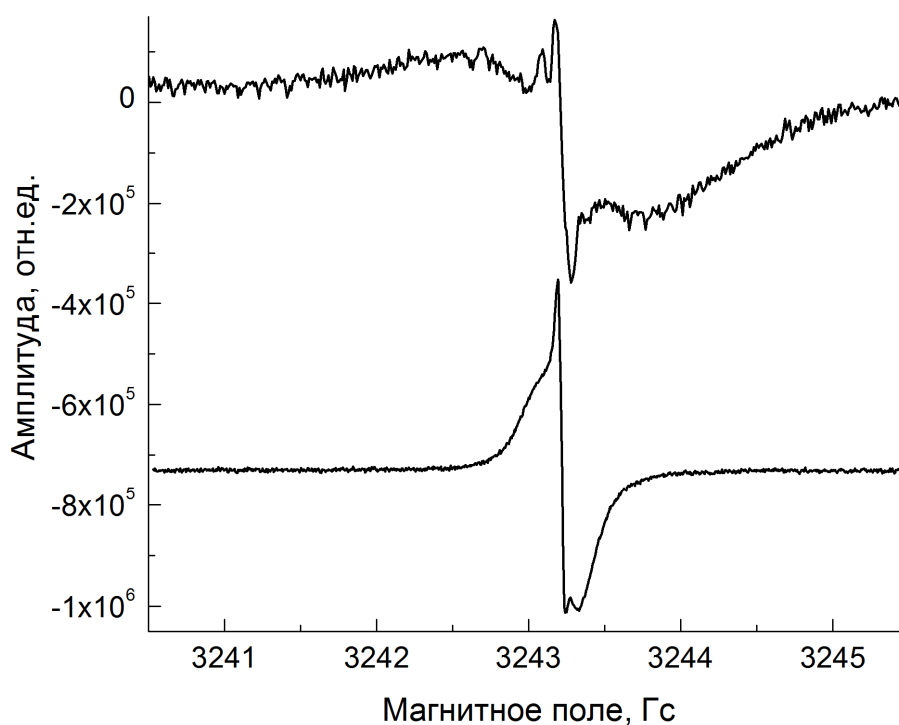


Рис. 4.2. Первая производная спектра ЭПР в образце 1 (верхний) и 2 (нижний) моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  (99.99%) с примесью железа.



Магнитное поле составляет угол  $40^\circ$  относительно оси  $[100]$  в плоскости  $(0-11)$ . Измерения проведены при  $T=30$  К и микроволновой мощности  $0.6$  мВт

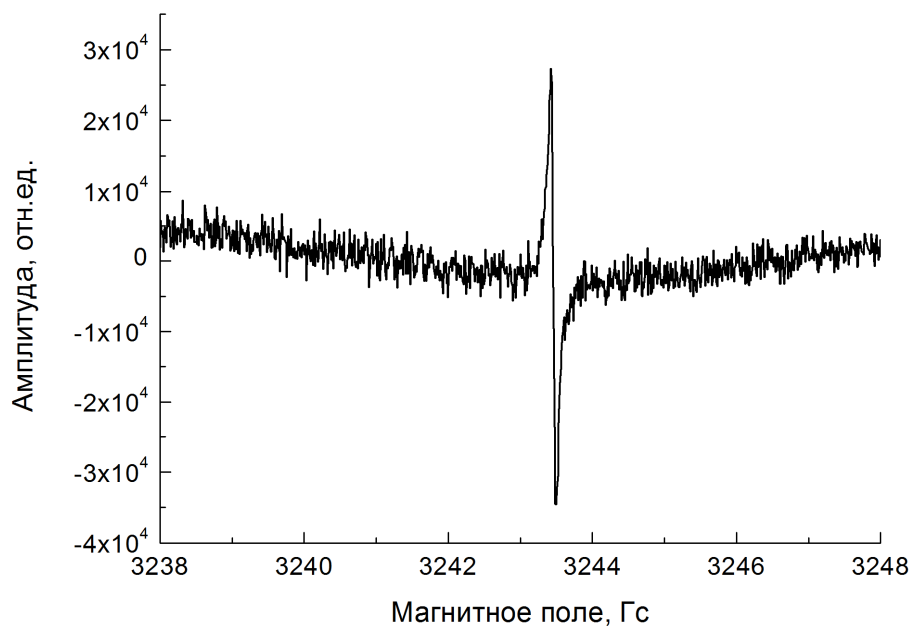


Рис. 4.3. ЭПР спектр иона железа  $Fe^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}Si$  (99.99%) при приложении магнитного поля вдоль оси  $[100]$  образца, микроволновая мощность составляет около  $\sim 0.6$  мВт

На рис. 4.4 представлен ЭПР спектр, полученный для направления магнитного поля под углом  $80^\circ$  относительно оси  $[100]$  кристалла, где можно наблюдать симметрично разделенные две узкие линии.

Рис. 4.5 показывает слабые и довольно узкие сверхтонкие линии, очевидно, принадлежащие центральной узкой линии. Константа сверхтонкого взаимодействия составила  $6.977879 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , значение которой близко к хорошо известному значению при взаимодействии электрона с ядром изотопа железа  $^{57}Fe$  ( $\alpha \sim 2.19\%$ ).

Известно, что спектральные линии ионов железа могут сильно уширяться за счет действия случайных деформаций в кристалле, обусловленных дефектами. В работе [101] наблюдались аналогичные узкие линии на фоне широкой для  $Fe^{++}$  в  $MgO$  (рис. 4.6).

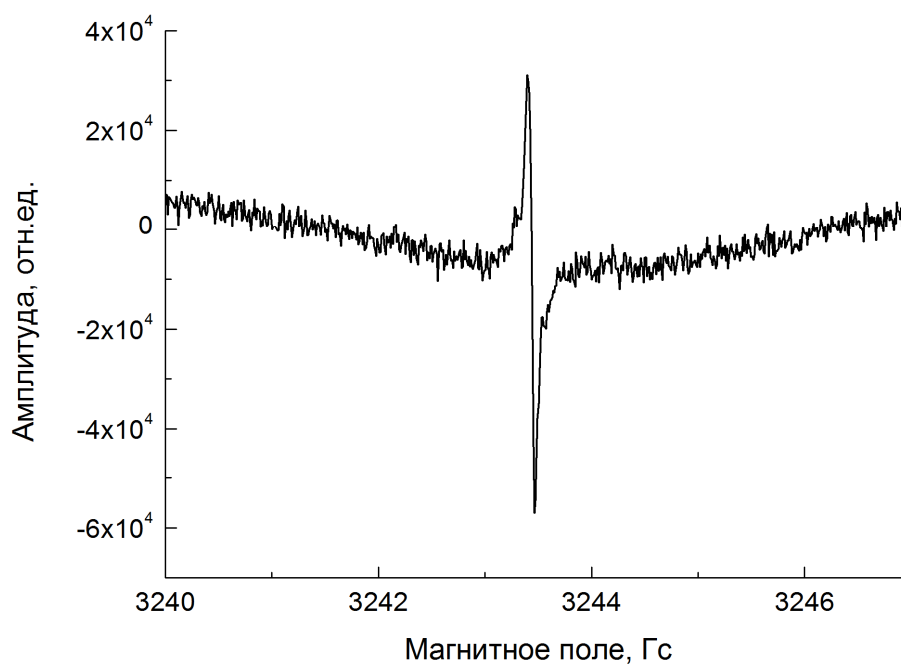


Рис. 4.4. ЭПР спектр иона железа  $\text{Fe}^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  (99.99%) для направления магнитного поля под углом  $80^\circ$  относительно оси  $[100]$  кристалла, микроволновая мощность составляет около  $\sim 0.6$  мВт

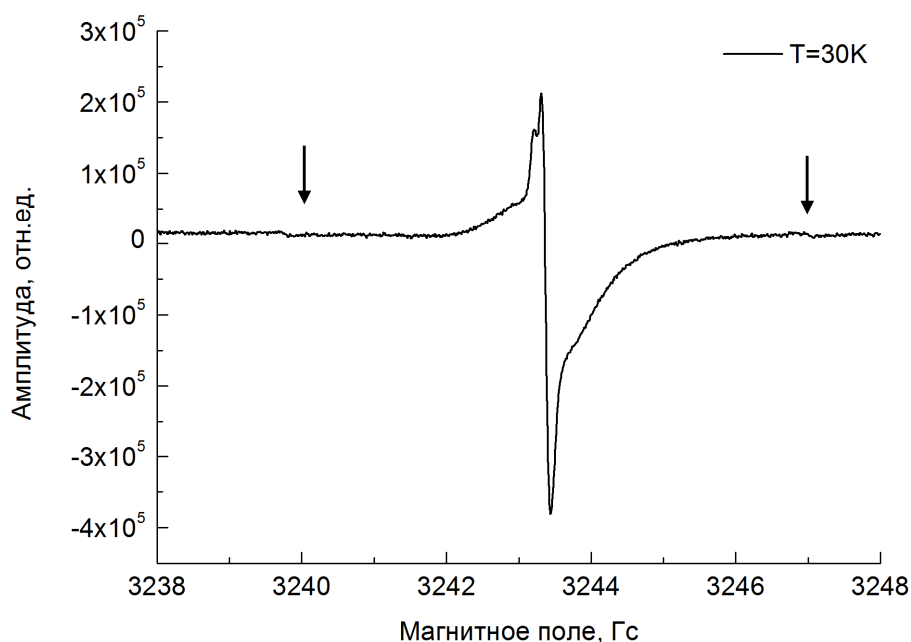


Рис. 4.5. ЭПР спектр иона железа  $\text{Fe}^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  (99.99%), микроволновая мощность составляет  $\sim 2$  мВт

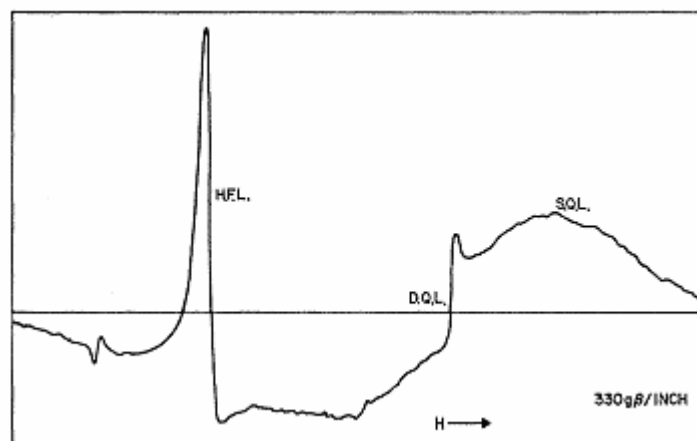


Рис. 4.6. ЭПР спектр иона железа  $Fe^{++}$  в образце  $MgO [101]$

Предполагается, что узкая линия связана с двухквантовым переходом, спектральная линия которого не уширяется за счет случайных деформаций. Согласно энергетической диаграмме на рис. 4.7 энергия перехода  $\hbar\omega_{mk} = E_m - E_k$  с  $\Delta M_s = 2$  не меняется при воздействии упругих полей, в то время как  $\hbar\omega_{lk} = E_l - E_k$  и  $\hbar\omega_{ml} = E_m - E_l$  с  $\Delta M_s = 1$  подвержено влиянию деформаций.

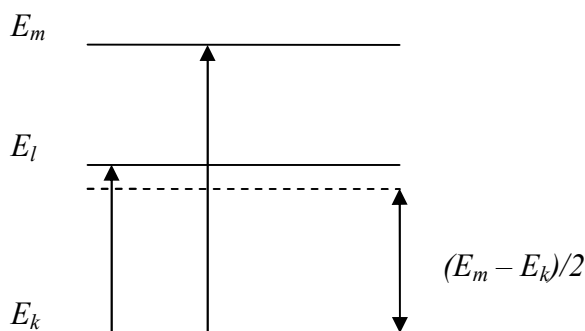


Рис. 4.7. Схематическое построение энергетических уровней для  $Fe^0$  в магнитном поле

Одним из доказательств существования двухквантового перехода считается наблюдение спектра в половинном поле. Поэтому исследования центра  $Fe^0$  в изотопически обогащенном кремнии проводились как в половинном поле, так и при полной развертке. Наши исследования показали,

что центральные компоненты спектров также связаны с двухквантовыми переходами  $M_s = -1 \rightarrow M_s = +1$  ( $\Delta M_s = 2$ ) (рис. 4.8).

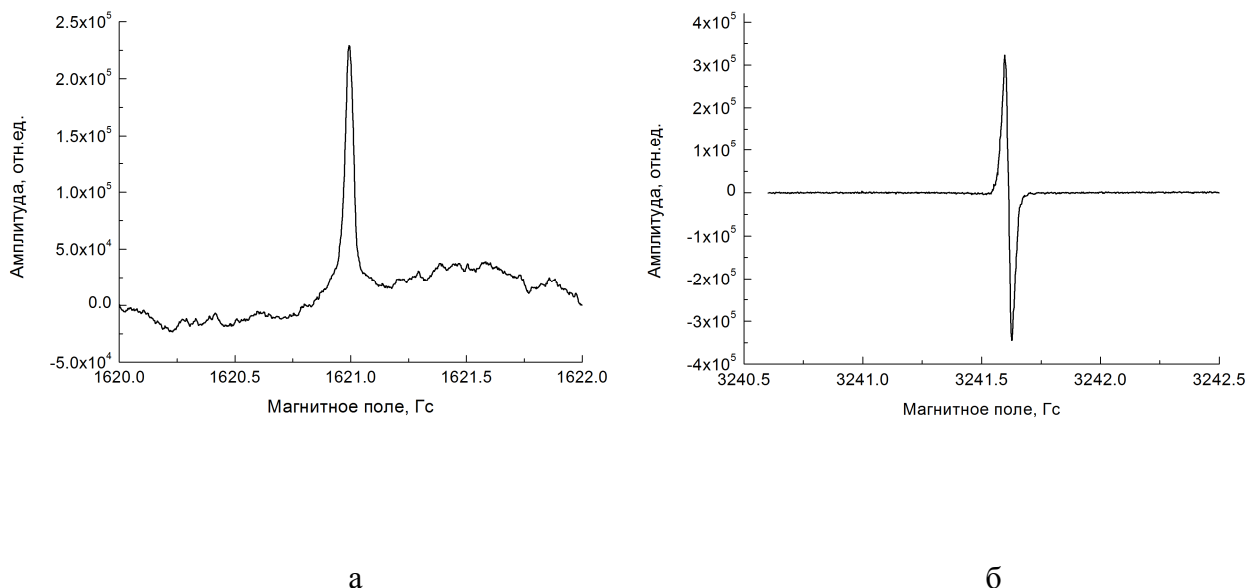


Рис. 4.8. ЭПР спектр иона железа  $Fe^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}Si$  в половинном поле (а) и при полной развертке (б)

Если предположить, что оба перехода связаны с  $\Delta M_s = 2$  (согласно рис. 4.8. (а, б)), то интенсивности линий должны быть одинаковыми. Это следует из следующего анализа. Вероятность перехода ( $k-l$ ) можно оценить в первом порядке теории возмущений:

$$|a_{kl}^{(1)}(t)|^2 = \frac{g^2 \mu_B^2 H_1^2}{4\hbar^2} |\langle k | \hat{S}_+ | l \rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{lk} - \omega)t} - 1}{\omega_{lk} - \omega} \right|^2 \quad (4.1)$$

где  $|k\rangle, |l\rangle$  – собственные функции отвечающие состояниям  $E_k$  и  $E_l$ ,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\hat{S}_+$  – оператор рождения,  $H_1$  – величина магнитного поля,  $\omega_{lk}$  – резонансная частота. Для двойного квантового перехода ( $k-m$ ) во втором порядке теории возмущений можно записать:

$$|a_{km}^{(2)}(t)|^2 = \frac{g^4 \mu_B^4 H_1^4}{16\hbar^4 (\omega_{lk} - \omega)^2} |\langle k | \hat{S}_+ | l \rangle|^2 |\langle l | \hat{S}_+ | m \rangle|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{mk} - 2\omega)t} - 1}{\omega_{mk} - 2\omega} \right|^2. \quad (4.2)$$

Интенсивность линии пропорциональна интегралу по всем частотам  $\omega$ :

$$I_{ij} \propto \int |a_{ij}(t)|^2 f_{ij}(\omega) d\omega \quad (4.3)$$

где  $f_{ij}(\omega)$  – функция формы линии.

Отношение интенсивностей линии двойного квантового перехода и нормальной линии можно выразить как:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{1}{2} \left( \frac{g\mu_B H_1 / \hbar}{\omega_{lk} - \frac{1}{2}\omega_{mk}} \right) \frac{\Delta\nu_{kl}}{\Delta\nu_{km}} \left| \langle l | \widehat{S}_+ | k \rangle \right|^2, \quad (4.4)$$

где  $I_2$  – интенсивность линии двухквантового перехода и  $I_1$  – интенсивность нормальной линии.

Для линии в половинном поле переход  $(k-m)$  также запрещен ( $\langle k | \widehat{S}_+ | m \rangle = 0$ ). Вероятность перехода в половинном поле можно записать в виде:

$$\left| a_{km}^{(2)}(t) \right|_{HFL}^2 = \frac{g^4 \mu_B^4 H_1^4}{16\hbar^4 (\omega_{lk} - \frac{1}{2}\omega)^2} \left| \langle k | \widehat{S}_+ | l \rangle \right|^2 \left| \langle l | \widehat{S}_+ | m \rangle \right|^2 \left| \frac{e^{i(\omega_{mk} - \omega)t} - 1}{\omega_{mk} - \omega} \right|^2. \quad (4.5)$$

Из выражений (4.2) и (4.5) следует, что линии имеют одинаковую интенсивность.

Согласно экспериментальным данным полученная интенсивность линии в половинном поле намного меньше интенсивности узкой линии в нормальном поле. Из этого можно сделать вывод, что узкую линию спектра нельзя объяснить только двухквантовым переходом. Предполагается, что часть парамагнитных центров железа в образцах располагается в ненапряженных областях кристалла, что в свою очередь подразумевает наличие неоднородного распределения напряжений в кристалле.

Анализ спектров ЭПР донорного центра  $Fe^0$  осложнялся тем, что поведение всех линий сложное и зависит сразу от нескольких факторов, т.е. от температуры, СВЧ мощности, амплитуды и частоты модуляции, скорости сканирования постоянного поля. Изменение этих параметров приводит к изменению формы линии от нормальной формы производной линии поглощения, до инвертированной линии. Ниже приведены несколько примеров.

На рис. 4.9 (1) и (2) низкотемпературные спектры (4К) испытывают изменение формы узкой линии даже при малой мощности СВЧ (20 дБ). При большей мощности (10 дБ) эта линия имеет очень маленькую интенсивность и нормальную форму линии.

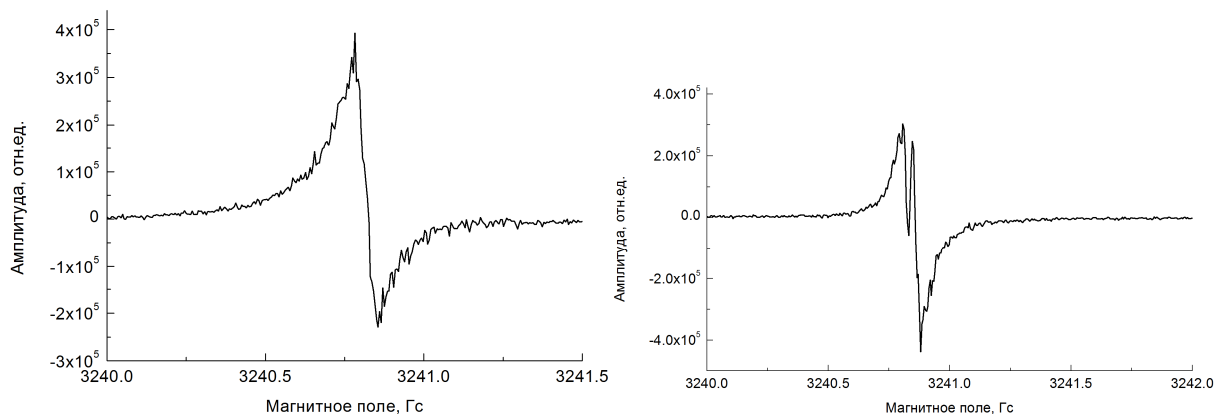


Рис. 4.9. ЭПР спектры иона железа  $Fe^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}Si$  (99.99%) при  $T=4K$  для направления магнитного поля вдоль оси [001]. Микроволновая мощность составляет около  $\sim 20$  мВт (ослабление в 10 дБ) для (1) и  $\sim 2$  мВт (ослабление в 20 дБ) для (2)

На рис. 4.10 (1) и (2), в противоположность рис. 4.9, широкая линия испытывает инверсию формы линии при изменении скорости развертки магнитного поля.

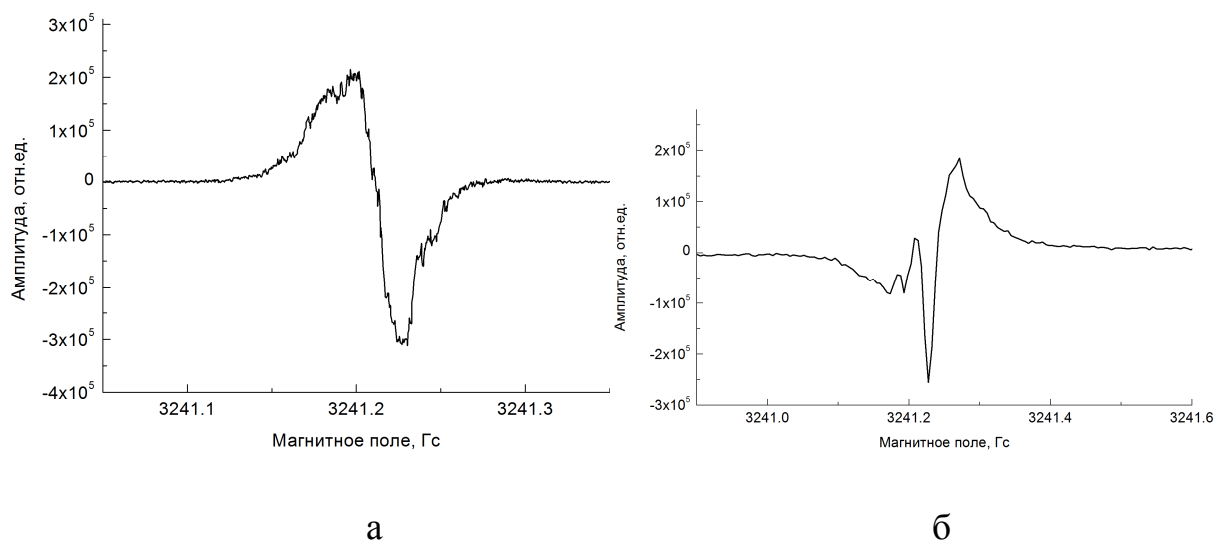


Рис.4.10. ЭПР спектры иона железа  $Fe^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}Si$ (99.99%) при  $T=15K$  для направления магнитного поля под

углом  $42^\circ$  – (а) и  $40^\circ$  – (б) относительно оси [100] кристалла. Для (а) – время развертки 82с (0.8 Гс), (б) - время развертки 41с (5 Гс), при мощности  $\sim 2$  мВт

Уширенная напряженными линия имеет нормальную форму линии первой производной линии поглощения только при очень малых СВЧ мощностях и при низких температурах. При высоких мощностях ( $< 30$ дБ) форма линии отличается от производной линии поглощения, что проиллюстрировано на рис. 4.1 и рис. 4.11.

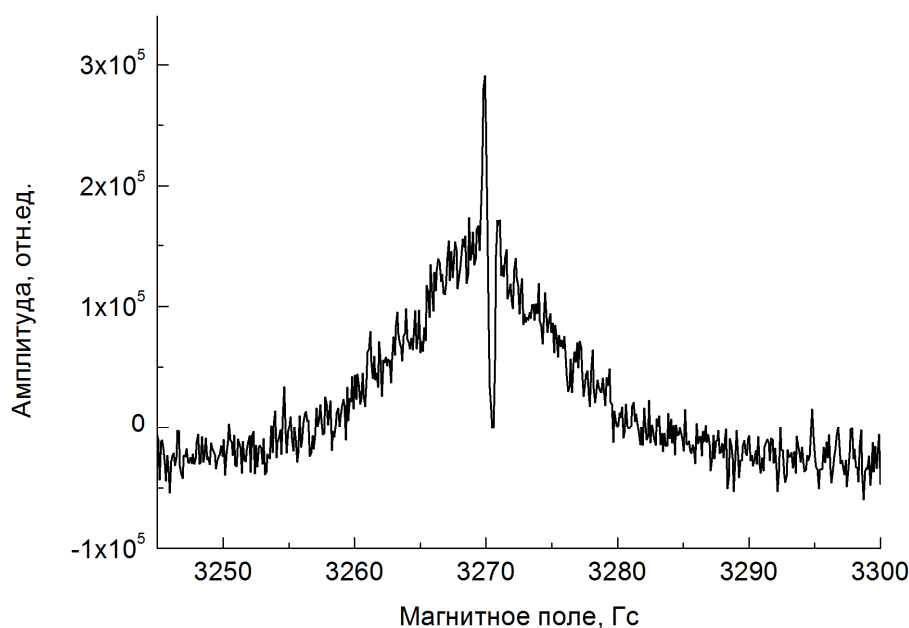


Рис. 4.11.ЭПР спектр иона железа  $Fe^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}Si$  (99.99%) при  $T=3.8K$  и микроволновой мощности 20 дБ  $\sim 2$  мВт

Наблюдалась инверсия формы узкой линии даже при 50К. На рис. 4.12 показаны спектры ЭПР, измеренные при разных мощностях СВЧ, где отчетливо видно инверсию формы линии при низких мощностях и нормальную форму линии при высоких.

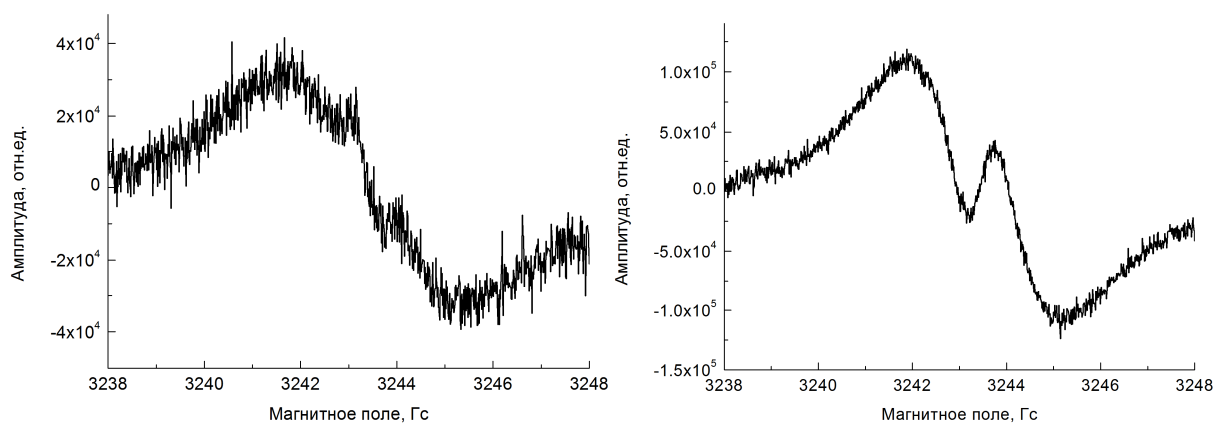


Рис. 4.12. ЭПР спектры иона железа  $Fe^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}Si(99.99\%)$  при  $T=50K$  для направления магнитного поля вдоль оси  $[001]$ . Микроволновая мощность составляет около  $\sim 63,25$  мВт (ослабление в 5 дБ) для (1) и  $\sim 2$  мВт (ослабление в 20 дБ) для (2)

#### 4.1.1. Анизотропия основного состояния примесного центра Fe

Для более точного определения положения линии как функции направления магнитного поля, измерялось расстояние между центром узкой кубической линии, максимумом, а также минимумом анизотропной линии, как показано на рис. 4.13 и 4.14. Необходимость вычислений подобным способом вызвана тем, что линии в спектре ЭПР имели слабое разрешение. Таким же образом выполнялось определение положения для широкой линии.

На рис. 4.14 и 4.15 показаны угловые зависимости положения пиков узкой и широкой ЭПР линий в единицах смещения магнитного поля, измеренные относительно центра  $H_c$  узкой кубической линии.



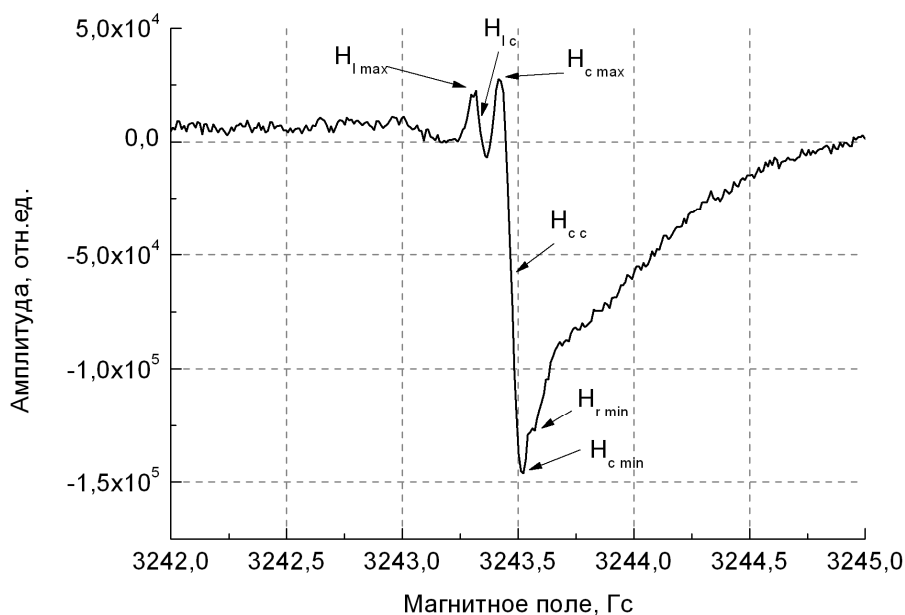


Рис. 4.13. ЭПР спектр иона железа  $Fe^0$  в образце моноизотопного кремния  $^{28}Si$  (99.99%) (в образце 1), для направления магнитного поля под углом  $45^\circ$  относительно оси  $[100]$  кристалла ( $T=30K$ ), микроволновая мощность составляет  $\sim 0.6$  мВт;  $H_{cc}$ -центр узкой кубической линии,  $H_{lc}$  – центр узкой линии тригонального спектра,  $H_{\min-max}$  – положения  $\min$  и  $\max$  узких линий

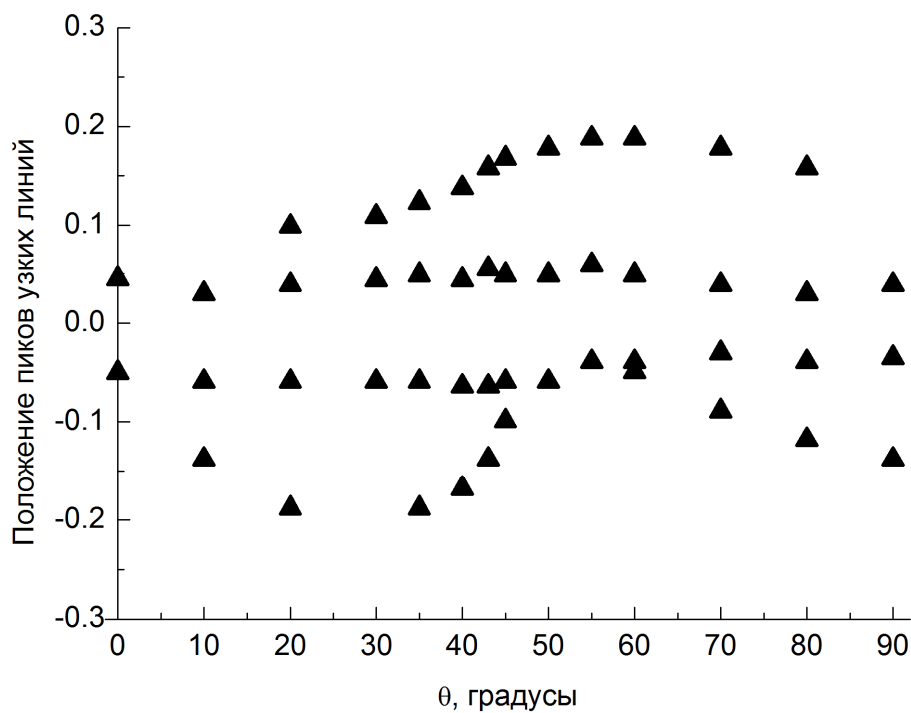


Рис. 4.14. Угловая зависимость положения пиков узких ЭПР линий (образец 1) в единицах смещения магнитного поля, измеренных относительно центра  $H_c$  узкой кубической линии при  $T=10\text{K}$ . Высокополевая часть спектра представлена на зависимости ниже нуля.  $\nu= 9.395867$  ГГц,  $H_c=3243.46$  Гс – начало отсчета.

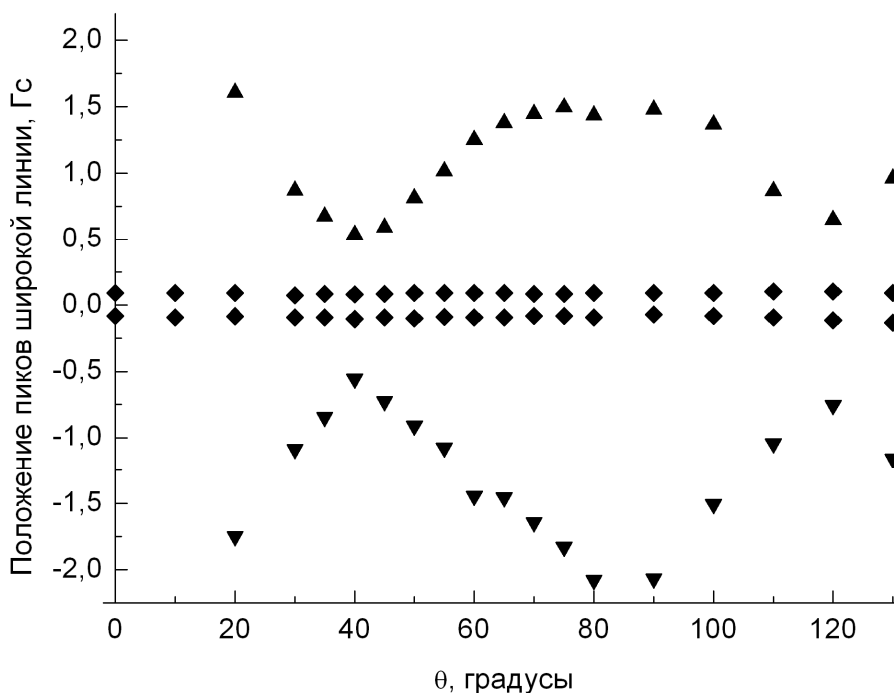


Рис. 4.15. Угловая зависимость положения пиков широкой и узкой ЭПР линий (образец 1) в единицах смещения магнитного поля, измеренных относительно центра  $H_c$  узкой кубической линии, при  $T=10\text{K}$ . Высокополевая часть спектра представлена на зависимости ниже нуля.  $\nu= 9.395867$  ГГц,  $H_c=3243.46$  Гс – начало отсчета

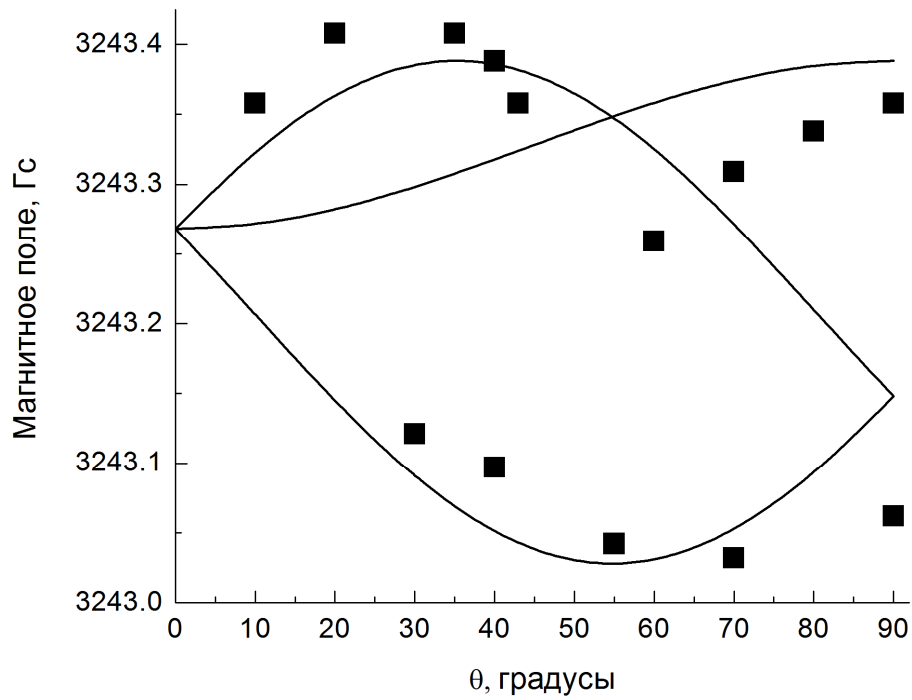


Рис. 4.16. Угловые зависимости положений анизотропных линий спектра ЭПР (образец 1) моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  (99.99%) с примесью железа, соответствующие тригональной симметрии спектра ( $g_{\parallel} \parallel [111]$ ).  $g_{\parallel}=2.069919$ ,  $g_{\perp}=2.069689$ .

Представленные выше угловые зависимости узкой и широкой линий имеют различный характер. Узкие линии спектра, являющиеся сателлитами центральной кубической линии, исходя из спектральных данных, имеют тригональную симметрию ( $g_{\parallel} \parallel [111]$ ), что также подтверждается численным расчетом угловой зависимости с помощью спинового гамильтониана (результат представлен на рис. 4.16). Гамильтониан такой системы можно представить как

$$H = \hat{g} \mu_B \hat{B} \hat{S} \quad (4.6)$$

где тензор  $\hat{g}$  для тригональной симметрии представляется в виде

$$\hat{g} = \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xy} \\ g_{xy} & g_{xx} & g_{xy} \\ g_{xy} & g_{xy} & g_{xx} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

В силу малости анизотропной части узкой линии  $g_{xy} = 0.00007664$ ,  $g_{xx} = 2.069701147$ .

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 [102], поскольку наблюдаемые линии не имеют сверхтонкой структуры, что согласуется с малым содержанием изотопа углерода с ненулевым ядерным спином. В образце 2 моноизотопного кремния  $^{28}\text{Si}$  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.

#### 4.2. Ширина линии ЭПР как функция распределения деформаций в кристалле

Исследования угловых зависимостей ширины линии  $\Delta M_s=1$  (рис. 4.17) показали, что для обоих образцов они описываются тетрагональной симметрией.

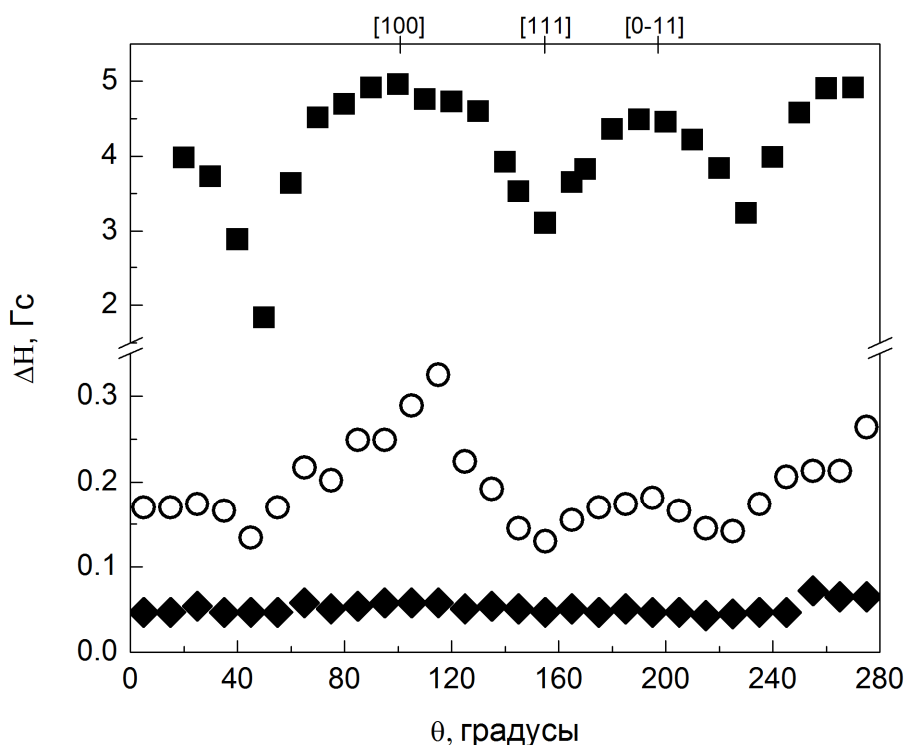


Рис. 4.17. Угловые зависимости ширины линий ЭПР для образцов 1 и 2, соответствующих переходам  $\Delta M_s=1$  (квадраты – для образца 1 и кружки – для образца 2) и  $\Delta M_s=2$  (ромбы – для образца 2)

Анализ спектров ЭПР парамагнитных ионов со спином  $S > 1/2$  для  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  в MgO проводился в [101, 50], результаты которого можно применить и для центра  $Fe^0$  в кремнии.

Спиновый гамильтониан для  $S=1$  с учетом деформаций можно записать по аналогии с [50] как:

$$\hat{H} = g\mu_B HS + \varepsilon \left( S_z^2 - \frac{2}{3} \right), \quad (4.8)$$

$$\varepsilon = G_{11}P/(C_{11} - C_{12}), \quad (4.9)$$

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

Согласно [101] уширение линии ЭПР в результате действия деформаций в кристалле можно выразить через ширину  $\Delta$  функции распределения деформаций в кристалле:

$$\Delta H_{pp} = 2\sqrt{3}G_{11}\Delta/(g\mu_B). \quad (4.10)$$

Для парамагнитного центра  $Fe^0$  в Si значение  $G_{11}$  можно найти из данных по расщеплению линии ЭПР при приложении одноосного давления [33]. Согласно этим данным расщепление составляет 140 Гс при нагрузке 2 кГ/см<sup>2</sup>. Это дает значение  $G_{11} \approx 7 \cdot 10^{-3}$  эВ.

Используя значения ширины линии ЭПР, измеренной (рис. 4.17) для направления магнитного поля параллельно тетрагональной оси [100], можно найти величину  $\Delta$ , основной вклад в которую дают деформации, создаваемые дефектами кристалла: точечными дефектами и дислокациями в кремнии.

Для образца 1 ширина линии  $\Delta H_{pp} = 5$  Гс, тогда  $\Delta = 4.6 \cdot 10^{-6}$ , а для образца 2  $\Delta H_{pp} = 0.25$  Гс, и  $\Delta = 2.5 \cdot 10^{-7}$ .

Если дислокации дают основной вклад в  $\Delta$ , то можно оценить плотность дислокаций в кристалле  $n$ , воспользовавшись выражением, связывающим плотность дислокаций с величиной деформации  $e = \sqrt{n}(10^{-8} \text{ см})$  [103]. Тогда для образца 1  $n = 2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$ , а для образца 1  $n = 6 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ .

В работе [101] указывалось на то, что необходимо рассматривать функции распределения для диагональных и недиагональных деформаций  $e_{ii}$  и  $e_{ij}$ , с различными ширинами  $\Delta$  и  $\delta$ , соответственно:

$$P(e_{ii}) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{e_{ii}^2 + \Delta^2}, \quad (4.11)$$

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

Однако анализ угловых зависимостей  $\Delta H$  рассмотрен не был. Угловые зависимости были проанализированы в работах [32, 37], где исследовалось неоднородное уширение линии ЭПР ( $\Delta H_{pp}$ ) междоузельного центра  $Fe^0$  точечными дефектами, распределенными однородно в объемном образце.

Спиновый гамильтониан для центров со спином  $S > 1/2$  в [32] записывался с учетом деформационной составляющей:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_s, \quad (4.12)$$

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

$$\hat{H}_s = \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} S_\alpha S_\beta e_{\gamma\delta}, \quad (4.13)$$

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

Согласно [32] уширение линии ЭПР в результате действия деформаций в кристалле можно получить через сдвиг резонансной частоты, используя  $\hat{H}_s$  в первом порядке теории возмущения, где вклад в гамильтониан от зеемановского взаимодействия, выбран в качестве нулевого:

$$\Delta H_{pp} = \frac{2}{5} \pi^2 \sqrt{7} \frac{(2M-1)G_{11}}{g\mu_B} |nA| \Phi_G^{1/2}(h), \quad (4.14)$$

угловая зависимость определяется функцией

$$\Phi_G(h) = 1 - 3F \left[ 1 - \left( \frac{4G_{44}}{3G_{11}} \right)^2 \right], \quad F = h_x^2 h_x^2 + h_x^2 h_z^2 + h_y^2 h_z^2, \quad (4.15)$$

$M$  – проекция спина на направление магнитного поля  $\mathbf{H}$ ;  $h_\alpha^2$  – 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 [37] использовалась величина  $|nA|$ , где  $A$  – константа, аналогичная электрическому заряду, а  $n$  – концентрация точечных дефектов. В основе приближения [37] 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 области). Это дает возможность использовать подобное приближение и для линейных дефектов.

Используя выражение (4.14) был проведен теоретический анализ для образца 2, результаты которого представлены на рис. 4.18, 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 [37]. 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 [37].

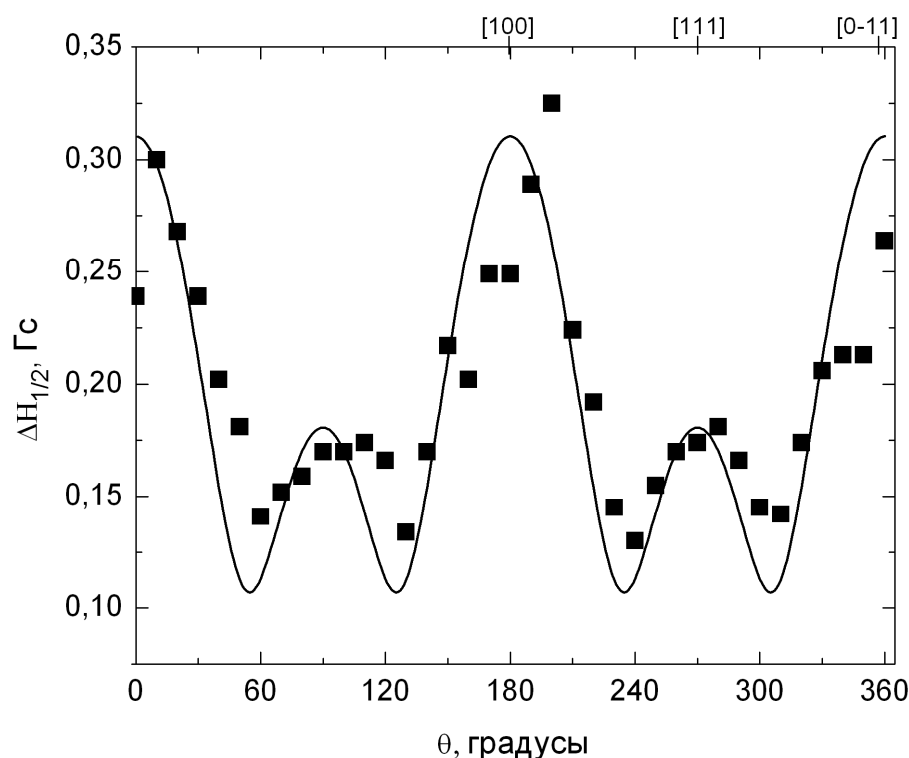


Рис. 4.18. Угловая зависимость ширины линии ЭПР  $\text{Fe}^0$  для линии, соответствующей переходу  $\Delta M_s=1$  образца 2

#### 4.2.1. Влияние деформаций в кристалле на ширину линии ЭПР лития

Ранее в работе уже обсуждалось, что спектр ЭПР основного состояния донорного центра лития в моноизотопном кремнии  $^{28}\text{Si}$  состоит из линий, относящихся к триплетным  $T_{2z}$ ,  $T_{2xy}$  и дублетным E состояниям, которые, как предполагалось в [96] 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 [96].

Проводилось исследование угловой зависимости ширины линии, соответствующей триплетному состоянию  $T_{2z}$  [104]. Как видно из рис. 4.19, характер зависимости совпадает с зависимостью для иона  $\text{Fe}^0$  (рис. 4.18), что свидетельствует о том, что деформации создаются одним типом дефектов, как в случае иона железа, так и лития в кремнии.



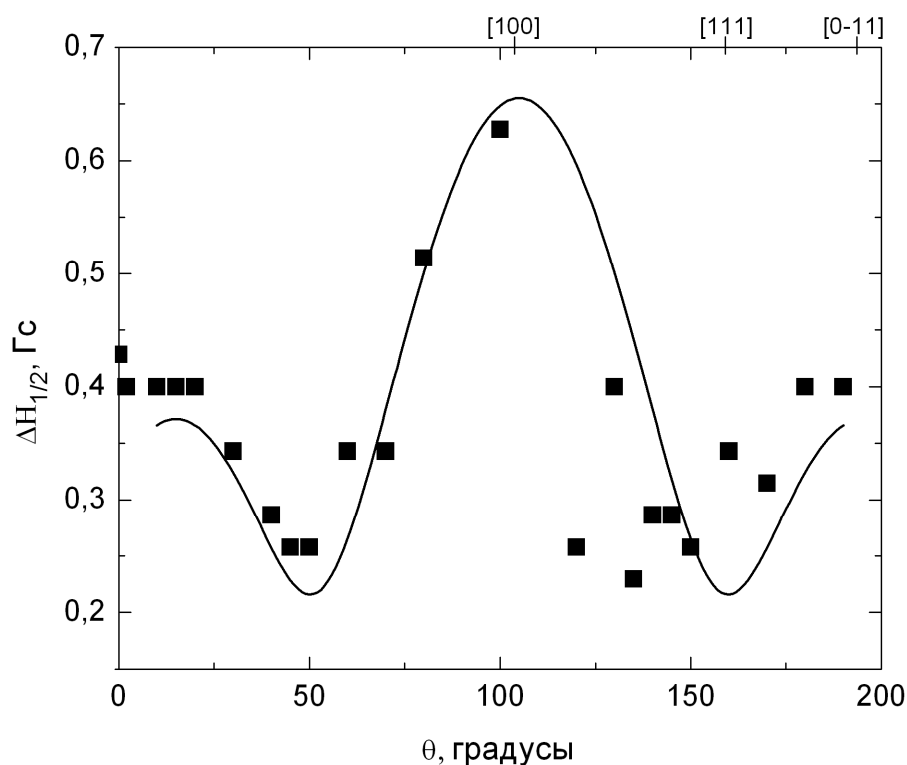


Рис. 4.19. Угловая зависимость ширины линии, соответствующей триплетному состоянию  $T_{2z}$  лития. Параметры спектра:  $g=1.99830\pm 0.00005$ ,  $\lambda/\Delta_T=3.72\cdot 10^{-5}$  и  $\lambda'/\Delta_T=5.38\cdot 10^{-5}$ ,  $\Delta=5\cdot 10^{-6}$ .

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 [93]. Для лития механизм, связанный со сверхтонким взаимодействием, не существует, 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 [23]. Таким образом, для лития можно записать:

$$\Delta H = \left| \frac{\partial g}{\partial e} \right| \frac{H}{g} \Delta, \quad (4.16)$$

где  $\Delta$  – ширина функции распределения деформаций. Отношение  $\left| \frac{\partial g}{\partial e} \right|$  определяется через  $\lambda/\Delta_T$  и составляет, согласно [96], значение  $5 \cdot 10^{-5}$ .

Используя аналогичный [32, 105] подход в определении неоднородного уширения линии ЭПР, где функция распределения деформаций рассматривалась с учетом угловой зависимости, выражение для  $\Delta H$  можно записать в следующем виде:

$$\Delta H = \left[ 6 \frac{\lambda}{\Delta_T} \frac{1}{\varepsilon} \frac{H}{g} \Delta (1 + \zeta_z^2) + 4 \frac{\lambda}{\Delta_T} \frac{1}{\varepsilon} \frac{H}{g} \Delta (1 - \zeta_z^2) \right] \Phi_i^{1/2}, \quad (4.17)$$

где угловая зависимость определяется функцией

$$\Phi_i = 1 - 3F \left[ 1 - \left( \frac{4G_{44}}{3G_{11}} \right)^2 \right], \quad F = \text{Sin}^2 \theta \left( 1 - \frac{3}{4} \text{Sin}^2 \theta \right). \quad (4.18)$$

Таким образом, в качестве варьируемого параметра выступает величина  $\Delta$ .

Теоретически рассчитанная зависимость  $\Delta H$  линий ЭПР от направления магнитного поля, соответствующая триплетному состоянию  $T_{2z}$  лития, с использованием выражений (4.17, 4.18), а также экспериментальная зависимость, представлены на рис. 4.19. Параметры зависимости, входящие в выражения (4.17), с помощью которых удалось описать экспериментальные данные, приведены в подписи к рис. 4.19.

Таким образом, использование значений параметров спинового гамильтониана, определенных в [96], дает хорошее согласие с найденным вкладом деформаций в ширину линии триплета  $T_{2z}$ . Это означает, что, несмотря на то, что параметры расщепления триплетных и дублетных состояний  $\Delta$  в [96] не значительно 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 [106] и данной работе. Следовательно, сделанные оценки через ширину спектральной линии, даже

без учета точного решения полного спин – гамильтониана, еще раз косвенно доказывают правильность сделанного предположения, о том, что основной вклад в начальное расщепление мультиплета основного состояния примесного лития связан с действием упругих полей.

### 4.3. Выводы к главе 4

1) Получена минимальная ширина центральной линии спектра 0.089 Гс для донорного центра  $Fe^0$ , которая согласуется с предсказанной линейной зависимостью вклада сверхтонкого взаимодействия от концентрации магнитных ядер кремния [61, 62].

2) В монокристаллах кремния большинство атомов железа взаимодействуют с дислокациями, которые создают случайные напряжения. Следовательно, центральная узкая компонента спектра, вероятно, связана с центрами  $Fe^0$ , расположенными в ненапряженных областях кристалла, которые могут существовать в кристалле из-за компенсации напряжений, обусловленных противоположными по знаку дислокациями. Исходя из этого, спектры ионов железа в кремнии могут использоваться для детального изучения локальных напряжений в кремнии.

3) Используя значение ширины линии ЭПР примесного центра  $Fe^0$  в изотопнообогатенном  $^{28}Si$ , измеренное для направления магнитного поля параллельно тетрагональной оси [100], найдена величина остаточных деформаций  $\Delta$ , основной вклад в которую дают деформации, создаваемые дефектами кристалла: точечными дефектами и дислокациями в кремнии. Для образца 1, ширина линии которого составила  $\Delta H_{pp}=5$  Гс, значение  $\Delta$  составило  $\Delta=4.6 \cdot 10^{-6}$  эВ, для образца 2 с  $\Delta H_{pp}=0.25$  Гс –  $\Delta=2.5 \cdot 10^{-7}$  эВ.

4) Оценка величины интенсивности показала, что для анизотропной части спектра она на два порядка меньше, чем у широкой линии. Так как общая концентрация железа не превышает  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , то можно полагать, что концентрация центров железа, связанных с узкой анизотропной частью спектра, составляет  $\sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Данное значение сравнимо или меньше

концентрации остаточной примеси в образцах, полученных методом зонной плавки. Отсутствие дополнительных линий сверхтонкой структуры выдвигает фоновую примесь (углерод) как возможного кандидата на образование комплекса с ионом железа.

5) По угловым зависимостям ширины линии парамагнитного резонанса, соответствующей триплетному состоянию лития  $T_{2z}$ , сделана оценка вклада упругих полей, создаваемых самим центром.

## Заключение

Основные результаты диссертационной работы заключаются в следующем.

- В образцах кремния  $^{28}\text{Si}$  с малым содержанием кислорода ( $N_{\text{O}} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ ) при низких температурах ( $T = 3.8 \text{ K}$ ) 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 с  $g > 2.000$ , полученных в предшествующих работах [12].
- Благодаря значительному сужению линий ЭПР удалось провести анализ экспериментальных данных и численное моделирование спектра, которые выявили, что спектр с тетрагональной симметрией мелкого донорного центра Li состоит из линий, принадлежащих триплетному состоянию  $T_2$ , а две другие линии в спектре имеют угловую зависимость, характерную для дублетного состояния  $E_{\pm}$ .
- Исследования угловых зависимостей ширины линии парамагнитного резонанса, соответствующей триплетному состоянию лития  $T_{2z}$ , показали, что примесный центр Li в процессе диффузии (при  $T_{\text{диф.}} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) не создает дополнительных механических напряжений, поскольку для серий моноизотопных образцов  $^{28}\text{Si}$  с  $N_{\text{O}} \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , полученных из одного слитка, но из разных его участков, для одних образцов наблюдается четко выраженная угловая зависимость с  $dH_{\text{min}} \sim 0.25 \text{ Гс}$ , носящая тетрагональный характер, для других образцов ширина изотропна с  $dH_{\text{min}} \sim 0.17 \text{ Гс}$ .
- Наблюдаемые угловые зависимости спектров ЭПР для триплетных и дублетных состояний с  $g < 2.000$  описываются параметрами спин-орбитального взаимодействия на 3 порядка меньшими значениями по сравнению со значениями, найденными в предшествующих работах

[12]. Моделирование спектров ЭПР с вариацией механических напряжений не позволяет трансформировать спектры, в которых  $g > 2.000$  [12], в спектры с  $g < 2.000$ .

## Литература

- [1] Jansen R. Silicon spintronics // Nature Materials. 2012. Vol. 11. P. 400-408.
- [2] Павлов С.Г. Лазеры терагерцового диапазона частот на примесных центрах в кремнии и германии : дис. ... док. техн. наук. Нижний Новгород, 2010. 217 с.
- [3] Shallow impurity absorption spectroscopy in isotopically enriched silicon / M. Steger [et al.] // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 205210.
- [4] Direct observation of the donor nuclear spin in a near-gap bound exciton transition:  $^{31}\text{P}$  in highly enriched  $^{28}\text{Si}$  / M.L.W.Thewalt [et al.] // J.Appl.Phys. 2007. Vol. 101. P. 081724.
- [5] Photoluminescence of Isotopically Purified Silicon: How Sharp are Bound Exciton Transitions? / D. Karaiskaj [et al.] // Phys.Rev.Lett. 2001. Vol. 86. P. 6010-6013.
- [6] Cardona M., Thewalt M. L. W. Isotope effects on the optical spectra of semiconductors // Reviews of Modern Physics. 2005. Vol. 77. P. 1173.
- [7] Dependence of the ionization energy of shallow donors and acceptors in silicon on the host isotopic mass / D. Karaiskaj [et al.] // Phys.Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 121201.
- [8] Spontaneous Emission of Radiation from an Electron Spin System / G. Feher [et al.] // Phys. Rev. 1958. Vol. 109. P. 221.
- [9] High-resolution magnetic-resonance spectroscopy of thermal donors in silicon / V.V. Emtsev Jr. [et al.] // Physica B. 2006. Vol. 376. P. 45–49.
- [10] Spin electronics – a review / Gregg J.F. [et al.] // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. № 18. P. R121–R155.
- [11] Smelyanskiy V. N., Petukhov A. G., Osipov V. V. Quantum computing on long-lived donor states of Li in Si // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 81304.
- [12] Watkins G.D., Ham F.S. Electron paramagnetic resonance studies of a system with orbital degeneracy: the lithium donor in silicon // Phys. Rev. 1970. Vol.1. P.4071–4098.

- [13] Kohn W. Shallow Impurity States in Silicon and Germanium // *Solid State Physics*. 1957. Vol. 5. P. 257-320.
- [14] Кардона Ю.П. Основы физики полупроводников. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 560 с.
- [15] Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах (в 2х томах). М.: Мир, 1978.
- [16] Ramdas A.K., Rodriguez S. Spectroscopy of the solid-state analogues of the hydrogen atom: donors and acceptors in semiconductors. // *Rep. Prog. Phys.* 1981. Vol. 44. P. 1297-1387.
- [17] Pantelides S.T. The electronic structure of impurities and other point defects in semiconductors // *Rev. Mod. Phys.* 1978. Vol. 50. No. 4.
- [18] Luttinger J.M., Kohn W. The theory of the shallow donor states in silicon // *Phys. Rev.* 1955. Vol.97. P.883-888.
- [19] Luttinger J.M., Kohn W. Theory of Donor States in Silicon // *Phys. Rev.* 1955. Vol. 98. P. 915-922.
- [20] Spin Resonance of Donors in Silicon / R. C. Fletcher [et al.] // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 94. P. 1392.
- [21] Excitation Spectra of Lithium Donors in Silicon and Germanium / R. L. Aggarwal [et al.] // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 138. P. A882–A893.
- [22] Aggarwal R. L., Ramdas A. K. Optical Determination of the Symmetry of the Ground States of Group-V Donors in Silicon // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140. P. A1246–A1253.
- [23] Wilson D. K., Feher G. Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. III. Investigation of Excited States by the Application of Uniaxial Stress and Their Importance in Relaxation Processes // *Phys. Rev.* 1961. Vol.124. P. 1068–1083.
- [24] Herring C., Vogt E. Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 105. P. 1933.



- [25] Kane B. E. A silicon-based nuclear spin quantum computer // *Nature*. 1998. Vol. 393. P. 133-137.
- [26] Температурная перенормировка g-фактора электронов проводимости в кремнии / А.А. Конаков [и др.] // *ФТП*. 2012. Т. 46. № 12. С. 1604-1608.
- [27] Roth L. M. g Factor and Donor Spin-Lattice Relaxation for Electrons in Germanium and Silicon // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 118. P. 1534–1540.
- [28] Hasegawa H. Spin-Lattice Relaxation of Shallow Donor States in Ge and Si through a Direct Phonon Process // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 118. P. 1523–1534.
- [29] Herring C., Vogt E. Transport and deformation-potential theory for many-valley semiconductors with anisotropic scattering // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 101. P. 944–961.
- [30] Brooks H. Theory of the Electrical Properties of Germanium and Silicon // *Advances in Electronics and Electron Physics*. 1955. Vol. 7. P. 85.
- [31] Koster G. F. Properties of the Thirty-Two Point Groups / G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheeler, H. Statz. M.I.T. Press, 1963. 104 p.
- [32] ЭПР тензозондов в кремнии легированном гадолинием / А.А. Бугай [и др.] // *ФТТ*. 1985. Т. 27. С. 1824–1829.
- [33] Ludwig G.W., Woodbury H.H. Spin Resonance of Transition Metals in Silicon // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 117. P. 102–108.
- [34] Weihrich H., Overhof H. Ground-state properties of isolated interstitial iron in silicon: Electronic structure and hyperfine interactions // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 4680.
- [35] Sanati M., Gonzalez Szwacki N., Estreicher S. K. Interstitial Fe in Si and its interactions with hydrogen and shallow dopants // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 76. P. 125204.
- [36] Istratov A.A., Hieslmair H., Weber E.R. Iron and its complexes in silicon // *Appl. Phys. A*. 1999. Vol. 69. Iss. 1. P. 13-44.

- [37] Деформационные заряды изовалентных примесей в кремнии / В.Е. Кустов [и др.] // Физика и техника полупроводников. 1986. Т. 20. Вып. 2. С. 270-274.
- [38] Ludwig G.W., Woodbury H.H.: In solid State Physics, ed. by F. Seitz, D. Turnbull. Academic, New York, 1962. P. 223.
- [39] Ludwig G.W., Woodbury H.H. // Proc. Of Int. Conf. on Semiconductor Physics. Prague. 1960. P. 596.
- [40] Ludwig G.W., Woodbury H.H. Electronic Structure of Transition Metal Ions in a Tetrahedral Lattice // Phys. Rev. Lett. 1960. Vol. 5. P. 98.
- [41] Katayama-Yoshida H., Zunger A. Calculation of the spin-polarized electronic structure of an interstitial iron impurity in silicon // Phys. Rev. B, 1985. Vol. 31. P. 7877.
- [42] Ham F.S. Dynamical Jahn-Teller Effect in Paramagnetic Resonance Spectra: Orbital Reduction Factors and Partial Quenching of Spin-Orbit Interaction // Phys Rev. 1965. Vol. 138. P. A1727-1740.
- [43] Wehrich H., Overhof H. Ab-Initio Total Energy Calculations and the Hyperfine Interaction of Interstitial Iron in Silicon // Materials Science Forum. 1995. Vol. 196-201. P. 677-682.
- [44] Neutral interstitial iron center in silicon studied by Zeeman spectroscopy / A. Thilderkvist [et al.] // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 7723
- [45] Diffusion and isomer shift of interstitial iron in silicon observed via in-beam Mössbauer spectroscopy / P. Schwalbach [et al.] // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 64. P. 1274
- [46] Feher G. Electron Spin Resonance Experiments on Donors in Silicon. I. Electronic Structure of Donors by the Electron Nuclear Double Resonance Technique // Phys. Rev. 1959. Vol. 114. P. 1219-1244.
- [47] ESR in iron doped silicon crystals under stress / M. Berke [et al.] // Solid State Commun. 1976. Vol. 20. P. 881-884.
- [48] Trumbore F.A. Solid Solubilities of Impurity elements in Germanium and Silicon // The Bell System technical journal. 1960. Vol. 39. P. 205-233.

- [49] Feichtinger H., Wabl J., Gschwandtner A. Localization of the Fe<sup>0</sup>-level in silicon // Solid State Commun. 1978. Vol. 27. P. 867-871.
- [50] Smith S. R. P., Dravnieks F., Wertz J. E. Electron-Paramagnetic-Resonance Line Shape of Ni<sup>2+</sup> in MgO // Phys. Rev. 1969. Vol. 178. P. 471-480.
- [51] DeLeo G.G., Watkins G.D., Beall Fowler W. Theory of interstitial transition-metal impurities in silicon // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. P. 1851.
- [52] Orton J.W., Auzins P., Wertz J.E. Double-Quantum Electron Spin Resonance Transitions of Nickel in Magnesium Oxide // Phys. Rev. Letters. 1960. Vol. 4. P. 128-129.
- [53] Orton J.W., Auzins P., Wertz J.E. Estimate of the Nuclear Moment of Ni<sup>61</sup> from Electron Spin Resonance // Phys. Rev. 1960. Vol. 119. P. 1691.
- [54] Griffith J.S. The theory of transition Metal Ions. Cambridge University Press, 1961.
- [55] Stevens K.W.H. The theory of paramagnetic relaxation // Rept. Progr. Phys. 1967. Vol. 30. P. 189.
- [56] Characterization of the Isotopically Enriched <sup>28</sup>Si Bulk Single Crystal / K. Takyu [et al.] // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 38. P. 1493–1495.
- [57] Thermal conductivity of isotopically enriched Si / W.S. Capinski [et al.] // Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 71. P. 2109-2111.
- [58] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972. Т. 1. 652 с.
- [59] Электронный парамагнитный резонанс в моноизотопном высокочистом кремнии-28 / Г.Г. Девярых [и др.] // Доклад АН. 2001. Т. 376. С. 62-65.
- [60] Gisberrgen S., Ezhevskii A. A., Son N.T. Ligand ENDOR on Substitutional Manganese in GaAs // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. No. 16. P. 10999-11004.
- [61] Guseinov D.V., Ezhevskii A.A., Ammerlaan C.A.J. The contribution of <sup>29</sup>Si ligand superhyperfine interactions to the line width of paramagnetic centers in silicon // Physica B: Condensed Matter. 2006. Vol. 381. P. 164–167.

- [62] Guseinov D.V., Ezhevskii A.A., Ammerlaan C.A.J. EPR line width and spin-relaxation rates of shallow and deep donors in isotopically controlled silicon // *Physica B: Condensed Matter*. 2007. Vol. 395. P. 65–68.
- [63] Гусейнов Д.В. Электронный парамагнитный резонанс дефектов и примесей в кремнии с различным изотопным составом : дис. ...канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород, 2007. 120 с.
- [64] Sprenger M. Magnetic resonance studies on defects in silicon: Ph. D. Thesis. University of Amsterdam, 1986. 173 p.
- [65] Van Kooten J.J. A magnetic resonance and photoluminescence study on point defects in silicon: Ph. D. Thesis // University of Amsterdam, 1987. 128 p.
- [66] Van Kemp R. Magnetic resonance studies of the oxygen-vacancy complex and interstitial chromium in silicon: Ph. D. Thesis // University of Amsterdam, 1988. 144 p.
- [67] Hale E. B., Miehler R.L. Shallow Donor Electrons in Silicon. I. Hyperfine Interactions from ENDOR Measurements // *Phys. Rev.* 1969. Vol.184. P.739–750.
- [68] Abe E., Isoya J., Itoh K.M. Pulsed EPR study of spin coherence time of P donors in isotopically controlled Si // *Physica B: Condensed Matter*. 2006. Vol. 376–377. P. 28–31.
- [69] Electron spin relaxation times of phosphorus donors in silicon / A. M. Tyryshkin [et al.] // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol.68. P.193207–193210.
- [70] Магнитные резонансы в твёрдых телах : учебно-методические материалы по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» / под. ред. Е.С. Демидова, А.А. Ежевского, В.В. Карзанова. Нижний Новгород, 2007. 127 с.
- [71] Hrostowski H. J., Kaiser R. H. Infrared spectra of group III acceptors in silicon // *J. Phys. Chem. Solids*. 1958. Vol. 4. Iss. 1-2. P. 148-153.

- [72] Jones R. L., Fisher P. Excitation spectra of group III impurities in germanium // *J. of Phys. and Chem. of Solids*. 1965. Vol. 26. Iss. 7. P. 1125-1131.
- [73] Sauer R. Optical determination of highly excited s-like donor states in silicon // *J. of Luminescence*. 1976. Vols. 12-13. P. 495-499.
- [74] Липари Н. О., Бальдерешчи А., Альтарелли И. Последние достижения в теории экситонов и примесей в полупроводниках // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1978. Т. 42. С. 1179.
- [75] Лифшиц Т. М., Надь Ф. Я. Фотопроводимость в германии, легированном примесями V группы, при энергиях фотонов, меньших энергии ионизации примеси // *Доклады АН СССР*. 1965. Т. 162. С. 801.
- [76] Лифшиц Т. М., Надь Ф. Я., Сидоров В. И. Примесная фотопроводимость германия, легированного сурьмой, мышьяком, бором или индием // *ФТТ*. 1966. Т. 8. С. 3208.
- [77] Wright G. B., Mooradian A. Raman scattering from donor and acceptor impurities in silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1967. Vol. 18. Iss. 15. P. 608-610.
- [78] Jain K., Lai S., Klein M. V. Electronic Raman scattering and the metal-insulator transition in doped silicon // *Phys. Rev. B*. 1976. Vol. 13. Iss. 12. P. 5448-5464.
- [79] Jagannath C., Ramdas A.K. Piezospectroscopy of isolated lithium donors and lithium-oxygen donor complexes in silicon // *Phys. Rev. B*. 1981. Vol. 23. No. 9. P. 4426-4440.
- [80] Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии : пер. с англ. / под ред. Л. Л. Декабруна. М.: Мир, 1970. 557 с.
- [81] A Spin-Based Electronics Vision for the Future / S. A. Wolf [et al.] // *Science*. 2001. Vol. 294. N. 5546. P. 1488-1495.
- [82] Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.

- [83] Гусев А. В., Гавва В.А., Козырев Е.А. Выращивание монокристаллов стабильных изотопов кремния // Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 366–369.
- [84] Enrichment of silicon for a better kilogram / P. Becker [et al.] // Phys. Status Solidi A. 2010. Vol. 207. No. 1. P. 49–66.
- [85] The Highly Isotopic Enriched (99.9%), High-Pure  $^{28}\text{Si}$  Single Crystal / A.D. Bulanov [et al.] // Cryst. Res. Technol. 2000. Vol. 35. No.9. P. 1023-1025.
- [86] Pell E.M. Diffusion of Li in Si at High T and the Isotope Effect // Phys.Rev. 1960. Vol. 119. No. 3. P. 1014-1021.
- [87] Honig A., Kip A. F. Electron spin resonance of an impurity level in Silicon // Phys. Rev. 1954. Vol. 95. P.1686–1687.
- [88] Electron paramagnetic resonance spectroscopy of lithium donors in monoisotopic silicon / A.A. Ezhevskii [et al.] // Physica B. 2009. Vol. 404. PP. 5063-5065.
- [89] Electron paramagnetic resonance and dynamic nuclear polarization of  $^{29}\text{Si}$  nuclei in lithium-doped silicon / M.R. Rahman, L.S. Vlasenko, E.E. Haller, K.M. Itoh // Physica B. 2009. Vol. 404. P. 5060-5062.
- [90] Ежевский А.А. Магнитный резонанс точечных дефектов и их комплексов в полупроводниках : дис. ... док. физ.-мат. наук. Нижний Новгород, 1997. 285 с.
- [91] Спиновый резонанс электронов с различной степенью локализации в кремнии с изменённым изотопным составом / А.А. Ежевский, А.В. Гусев, Д.В. Гусейнов, А.В. Сухоруков, С. А. Попков // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2010. №5. С.321-329.
- [92] Сухоруков А.В. Изотопические эффекты в спиновом резонансе электронов с различной степенью локализации в кремнии : дис. ... канд. физ.-мат. наук. Нижний Новгород, 2012. 119 с.
- [93] Wilson D.K. Electron Spin Resonance Experiments on Shallow Donors in Germanium // Phys. Rev. 1964. Vol. 134. P. A265–A285.

- [94] Splitting of electron paramagnetic resonance lines of lithium–oxygen centers in isotopically enriched  $^{28}\text{Si}$  single crystals / M.R. Rahman [et al.] // *Solid State Communications*. 2010. Vol. 150. No. 45-46. P. 2275-2277.
- [95] D. F. Holcomb // *The Metal Non-metal Transition in Disordered Systems*. 1978. P. 251-284.
- [96] Исследование структуры основного состояния донорного центра лития в кремнии, обогащенном изотопом  $^{28}\text{Si}$ , и влияния на нее внутренних деформаций кристалла / А.А. Ежевский [и др.] // *ФТП*. 2012. Т. 46. № 11. С. 1468-1474.
- [97] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1973. Т. 2. 349 с.
- [98] Monoisotopic  $^{28}\text{Si}$  in spin resonance spectroscopy of electrons localized on shallow donors / A.A. Ezhevskii, S.A. Popkov, A.V. Soukhorukov, D.V. Guseinov, A.A. Konakov, N.V. Abrosimov, H. Riemann // *Solid State Phenomena*. 2013. V. 205 – 206. P. 191-200.
- [99] Влияние деформаций на спектры ЭПР донорных центров лития и железа в моноизотопном  $^{28}\text{Si}$  / А.А. Ежевский, С. А. Попков, А.В. Сухоруков, Д.В. Гусейнов, В.А. Гавва, А.В. Гусев, Д.Г. Зверев, N.V. Abrosimov, H. Riemann // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2013. №2. С.79-87.
- [100] Ham F.S. Effect of linear Jahn-Teller coupling on paramagnetic resonance in a  $^2\text{E}$  state // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 166. P. 307-321.
- [101] McMahon D. H. Paramagnetic Resonance Line Shapes of  $\text{Fe}^{++}$  in  $\text{MgO}$  // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 134. P. A128-A139.
- [102] Ammerlaan C.A.J. Private communication. 2010.
- [103] Kohn W. // *Solid state physics* / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. 1962. V. 5. P. 306–320.
- [104] Valley spin-orbit interaction for the triplet and doublet 1s-ground states of lithium donor center in monoisotopic  $^{28}\text{Si}$  / A.A. Ezhevskii, S.A. Popkov,

A.V. Soukhorukov, D.V. Guseinov, N.V. Abrosimov, H. Riemann, A.A. Konakov // AIP Conference Proceeding. 2013. Vol. 1566. P. 339-340.

[105] Колоскова Н.Г. Влияние однородной деформации на спектр парамагнитного резонанса // ФТТ. 1963. Т. 5. С. 62–65.

[106] Моноизотопный кремний  $^{28}\text{Si}$  в спектроскопии спинового резонанса электронов, локализованных на донорах / Ежевский А.А. [и др.] // ФТП. 2013. Т. 47. № 2. С. 168–173.