

ЭЛЕКТРОННАЯ И ЯДЕРНАЯ СПИНОВАЯ ДИНАМИКА В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ, ОБОГАЩЕННЫХ ИЗОТОПОМ ^{29}Si

О. В. Коплак^а, А. И. Дмитриев^а, С. Г. Васильев^а, Э. А. Штейнман^б, Р. Б. Моргунов^{а*}

^а Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^б Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 31 июля 2013 г.

Парамагнитные дефекты нового типа с концентрацией порядка 10^{15} см^{-3} генерируются при пластическом деформировании изотопно-обогащенных кристаллов ^{29}Si (72 %, 76 %) при температуре 950°C . Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) этих дефектов анизотропны и обладают значительной шириной (до 1 кЭ). Неоднородное уширение линий ЭПР обусловлено вариациями внутреннего магнитного поля в скоррелированных кластерах дефектов. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в деформированных кристаллах представляют собой дублеты Пейка, расщепленные спин-спиновым ядерным взаимодействием. Уширение спектров ЯМР вызвано ядерной диполь-дипольной релаксацией.

DOI: 10.7868/S0044451014040132

1. ВВЕДЕНИЕ

Кремниевая спинтроника [1] и основанный на ней квантовый компьютер [2–5] активизировали усилия по изучению спин-зависимых явлений в кремнии. Создание спиновой транзистора [1] требует разработки эффективных методов спиновой инжекции в кремнии [6–9] и достижения ряда технологических целей: длительных времен когерентности электронных [10, 11] и ядерных [12] спинов, изготовления соответствующих наноструктур [13], инициализации спинов [14–17] и, наконец, разработки процедуры считывания информации, записанной в виде ориентаций электронного и ядерного спинов. С другой стороны, в работе [18] было показано, что кубитные элементы нуждаются в скоростях считывания, не меньших 10 кГц, для практической реализации алгоритма Шора (Shor's factoring algorithm [19]). В связи с этим электронные спины, которые могут «переключаться» значительно быстрее указанного порога, кажутся хорошими кандидатами на роль элементов квантового процессора. Однако время когерентности электронных спинов обычно значительно

меньше, чем для ядерных спинов. Это противоречие может быть решено при одновременном использовании электронных и ядерных спинов в моноизотопном и изотопно-обогащенном кремнии [20–25]. В предложенной схеме ядерные спины кремния хранят информацию (реализуют кубит), а электронный спин является «ключом», т. е. служит для инициализации записи/считывания информации [20–25].

Еще одной проблемой в создании квантового процессора является определение и фиксация геометрического расположения спинов в образце, от которого зависит адресное считывание информации. В образце должны быть созданы рабочие области (квантовые ямы, точки и т. п.), которые могут быть ассоциированы с дефектами структуры. Этот подход обеспечивает инженерию кубитов в дозированном количестве и с заданным расположением. Первые шаги в этом направлении были сделаны в работе [26], где изучались точечные дефекты в алмазе, известные как азотно-вакансионные центры. Электронные состояния этих центров могут быть использованы индивидуально, адресно даже при комнатной температуре. Квантовые свойства дефектов мотивируют исследования их спиновой динамики и в других полупроводниках, расширяя функциональность и многообразие кубитов [27–31]. Например, дефекты в кар-

*E-mail: morgunov2005@yandex.ru

биде кремния (SiC) вышли на первое место в качестве кандидатов для кубитных технологий [28–31].

Авторам неизвестно об исследованиях спиновой динамики в изотопно-обогащенном кремнии (^{29}Si) после его пластической деформации. В то же время присутствие неспаренных электронов на дислокациях и других дефектах в деформированном кремнии с естественной распространенностью изотопов было установлено и детально исследовано методом ЭПР [32–35]. Интенсивное изучение энергетического спектра дислокаций в полупроводниках с помощью ЭПР, микроволновой проводимости, фотопроводимости и другими методами показало, что одномерная электронная система оборванных связей в дислокационных ядрах является мотт-хаббардовским изолятором с узкой зоной. Несколько десятилетий назад линейные дефекты в полупроводниковых кристаллах привлекали внимание тем, что краевые компоненты дислокаций в них служили моделью разупорядоченной одномерной системы Ферми. Кроме того, деформация кристаллов при высоких температурах приводит к образованию не только дислокаций, но и ориентированных анизотропных агломератов парамагнитных точечных дефектов, расположенных, по-видимому, вблизи плоскости скольжения дислокаций.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании электронной и ядерной спиновой динамики в деформационных дефектах в кристаллах кремния, обогащенных изотопом ^{29}Si .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ранее было установлено [35], что при пластическом деформировании кристаллов кремния возникают парамагнитные центры, концентрация которых растет по мере увеличения степени пластической деформации. Если кристаллы деформируются при температурах ниже 700°C , то эти парамагнитные центры локализованы в ядрах дислокаций и представляют собой оборванные электронные связи, захватившие электроны донорной примеси. Спектр ЭПР дислокационных центров является анизотропным и имеет ширину линии около 1 Э и g -фактор 2.003–2.009 при $T = 4.2$ К. При температурах выше 700°C пластическая деформация вызывает образование парамагнитных точечных дефектов, которые не связаны с ядрами дислокаций, однако их возникновение обусловлено разрушением ковалентных связей при пластической деформации [32–35].

Мы выбрали высокотемпературный режим пла-

стической деформации, позволяющий получить более широкий спектр парамагнитных деформационных дефектов. В опытах были использованы монокристаллы кремния зонной плавки (Fz) с размерами $1 \times 4 \times 16$ мм³ с длинным ребром (110) и плоскостью 4×16 мм² с ориентацией (111), обогащенные изотопом ^{29}Si . Концентрации изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в этих кристаллах были равны соответственно 8.85 %, 72.76 % и 18.39 %.

Образцы кремния для исследований.

1. Монокристалл Fz–Si (^{29}Si (a)), деформированный трехточечным изгибом длинного ребра (110). Температура деформации 950°C . Плотность дислокаций $N_d \sim 10^8$ см⁻².

2. Образец Fz–Si (^{29}Si (b)), не подвергавшийся пластическому деформированию (контрольный образец).

Для определения роли изотопного состава кремния мы проводили сравнение полученных результатов с образцами кремния, выращенными методом Чохральского (Cz–Si), с природным содержанием изотопов. Температура деформации этих образцов была 1323 К. Плотность дислокаций $N_d \sim 10^7$ см⁻² [36].

Образцы Fz–Si были исходно идентичны, вырезаны из соседних участков одного слитка. Окончательная доводка толщины делалась после деформации одновременно для обоих образцов. При этом шлифовкой был снят слой, близкий к деформирующим опорам. Плотность дислокаций оценивалась после травления кристаллов в стандартных растворах [37] методами оптической и электронной микроскопии.

В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса JEOL JES-FA 200, работающий в X -диапазоне частоты (около 9.013 ГГц), с прямоугольным резонатором типа H₁₀₂, частотой модуляции 100 кГц, диапазоном развертки постоянного магнитного поля 0–1.4 Тл. Микроволновая мощность в большинстве опытов составляла 0.64 мВт, добротность резонатора варьировалась в диапазоне $Q = 3800$ –4100. Уменьшение микроволновой мощности на порядок не изменяло спектры ЭПР, т.е. насыщение не наблюдалось, а «эффекты прохождения» отсутствовали. Для подавления инфракрасной подсветки окно резонатора было закрыто металлической фольгой. Спектры записывались в виде зависимостей первой производной поглощения микроволновой мощности по магнитному полю dP/dH . В экспериментах температура изменялась в диапазоне от 4 К до 265 К с относительной точностью ± 0.5 К в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

Измерения статической намагниченности образцов проводились на высокочувствительном сверхпроводящем квантовом интерференционном магнитометре (СКВИД) MPMS 5XL, Quantum Design при температурах 2–300 К в постоянном магнитном поле $H = 1$ кЭ.

Спектры ЯМР были записаны при комнатной температуре на спектрометре Bruker Avance III с индукцией постоянного магнитного поля 9.4 Тл. Частота резонанса на ядрах ^{29}Si в этом поле составляла 79.5124 МГц. Длительность 90-градусного импульса составляла 5 мкс, время задержки («мертвое» время приемного тракта) составляло 6.5 мкс. Полученные спектры представляют собой действительную часть фурье-образа спада свободной индукции. Интервал времени между двумя последовательными экспериментами составлял 7200 с (2 ч), что было необходимо для спиновой релаксации ядер кремния. Аппроксимация спектров проводилась с помощью программы MestreNova.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проведен анализ элементного и химического составов поверхности образцов на приборе SPECS, PHOIBOS-Hsa 3500. Излучение K_{α} Al (1486.6 эВ). Все измерения проводились в вакууме $1 \cdot 10^{-9}$ мбар. Анализ и обработка спектров проводились с помощью программы Casa XPS.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав приповерхностных слоев исследуемых образцов и энергию связи основных элементов определяли из анализа фотоэлектронных спектров $2p$ -уровней Si (99.8 эВ), $1s$ -уровней O (532.9 эВ), $1s$ -уровней C (286 эВ). На рис. 1а представлен обзорный спектр РФЭС для деформированного и недеформированного кристаллов кремния в широком диапазоне энергий связи E_b . Поскольку кремний непосредственно может взаимодействовать с фтором, примесь фтора в образцах детектируется как на обзорных спектрах, так и при детальном анализе $1s$ -уровня F (см. вставку на рис. 1а). Барьер для проникновения атома фтора в подповерхностный слой составляет около 1 эВ. Вблизи поверхности смещение поверхностных атомов кремния позволяет атому фтора внедряться в связи Si–Si [38]. Таким образом, экспериментально наблюдаются два пика: F–F (685.7 эВ), F–Si (690.4 эВ).

В образцах кремния (рис. 1б) кроме матричного чистого кремния наблюдается фаза SiO_2 . Известно, что для $2p$ -линии Si энергии связи Si^0 (Si–Si), Si^{2+} (Si–O), Si^{3+} (Si_2O_3), Si^{4+} (SiO_2) находятся соответ-

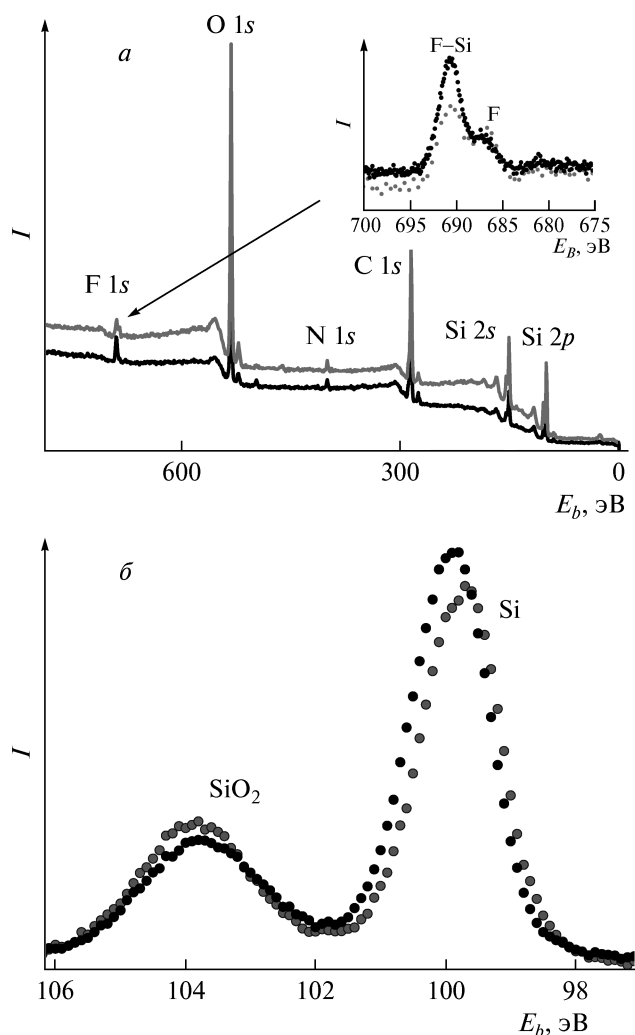


Рис. 1. а) Обзорные спектры РФЭС образцов кремния $\text{Fz-}^{29}\text{Si}$ (а) (серая линия) и $\text{Fz-}^{29}\text{Si}$ (б) (черная линия). На вставке $1s$ -спектры F для этих же образцов; б) РФЭС-спектры $2p$ -уровня Si

ственно в интервалах 99.2–99.5 эВ, 101.0–101.5 эВ, 101.8–102.3 эВ, 103.2–103.5 эВ [39]. Позиции максимумов на недеформированных кристаллах Fz-Si (^{29}Si) — $2p$ -уровень Si с энергией связи 99.79 эВ соответствует Si^0 , пик с максимумом 103.7 эВ отвечает фазе SiO_2 . Для деформированных кристаллов Fz-Si (^{29}Si) (а) имеем Si^0 (Si–Si) 99.6 эВ, SiO_2 (103.93 эВ).

Кроме небольшого химического сдвига в этих образцах после деформации наблюдается изменение интенсивности $2p$ -пиков Si. В деформированных образцах относительная концентрация Si^0 (Si–Si) уменьшилась примерно на 4%, и в то же время, доля фазы Si^{4+} (SiO_2) увеличилась примерно на такую же величину.

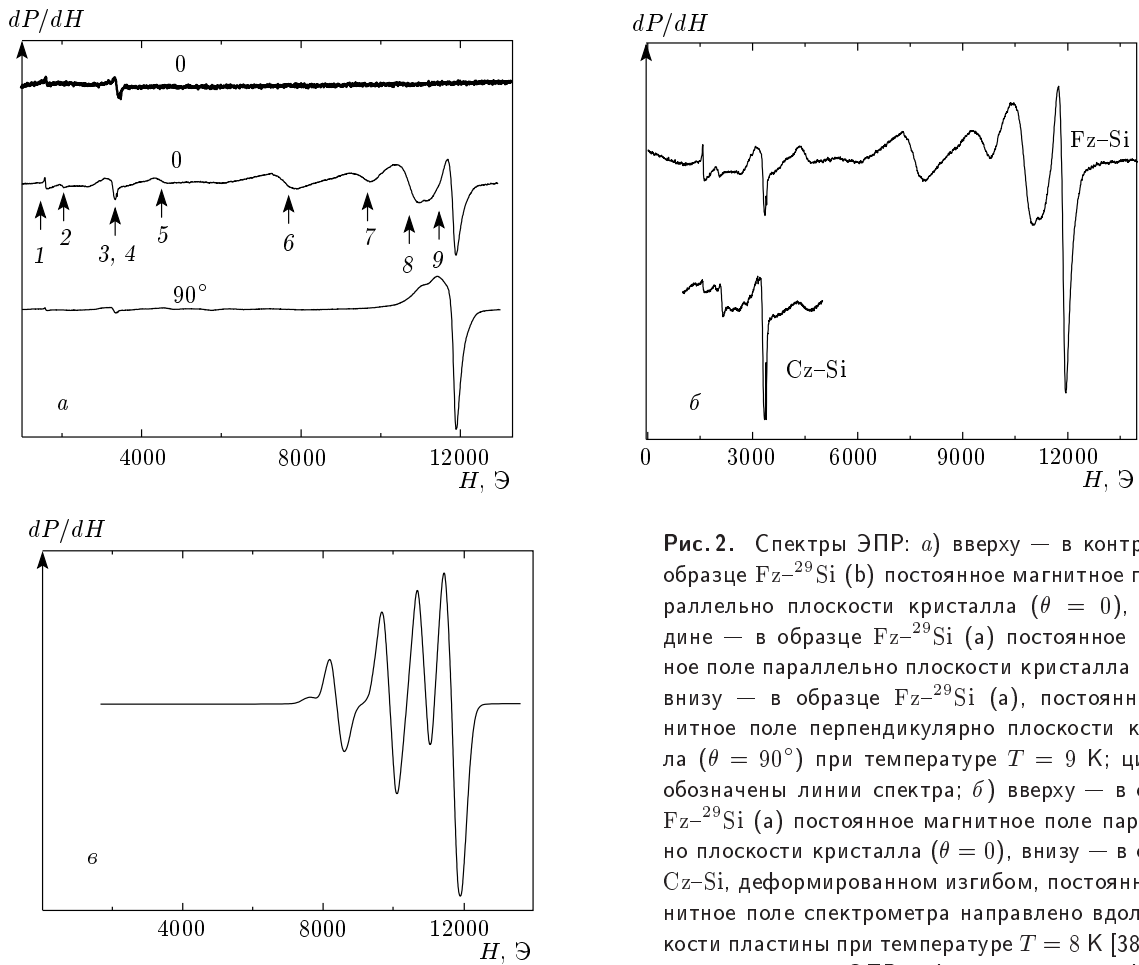


Рис. 2. Спектры ЭПР: а) сверху — в контрольном образце $Fz-^{29}Si$ (b) постоянное магнитное поле параллельно плоскости кристалла ($\theta = 0$), посередине — в образце $Fz-^{29}Si$ (a) постоянное магнитное поле параллельно плоскости кристалла ($\theta = 0$), внизу — в образце $Fz-^{29}Si$ (a), постоянное магнитное поле перпендикулярно плоскости кристалла ($\theta = 90^\circ$) при температуре $T = 9$ К; цифрами обозначены линии спектра; б) сверху — в образце $Fz-^{29}Si$ (a) постоянное магнитное поле параллельно плоскости кристалла ($\theta = 0$), внизу — в образце $Cz-Si$, деформированном изгибом, постоянное магнитное поле спектрометра направлено вдоль плоскости пластины при температуре $T = 8$ К [38]; в) симуляция спектра ЭПР деформационных дефектов в деформированном образце $Fz-^{29}Si$ (a)

При пластическом деформировании в кристалле появляются разные типы парамагнитных дефектов. Иногда они могут быть идентифицированы по виду соответствующего спектра ЭПР.

Спектры ЭПР контрольного (исходного) образца кремния и деформированного монокристалла $Fz-Si$ (b) приведены на рис. 2а, при разной ориентации плоскости образца к магнитному полю спектрометра ($0, 90^\circ$) при температуре $T = 9$ К. Ранее спектры ЭПР в кремнии исследовались преимущественно до магнитных полей 4000 Э (см. например, [40–42]). Наиболее изученной является линия с g -фактором $g \approx 2$, соответствующая P_b -центрам на границе раздела Si/SiO_2 , обладающим спином $1/2$. Насколько известно авторам, ЭПР в кремнии в полях 4000–14000 Э изучен достаточно слабо. Существует лишь несколько статей по этой тематике, например [38]. В деформированных образцах $Fz-Si$ (a) нами наблюдались 9 линий в диапазоне магнитных

полей 0–14000 Э. Изотропными являлись линии 1, 3, 4, 9 с g -факторами соответственно $g_1 = 4.05$, $g_3 = 1.96$, $g_4 = 1.90$ и $g_9 = 0.54$. Линии 1, 3 и 4 наблюдаются как в деформированных, так и в исходных кристаллах кремния $Fz-Si$ (b). Таким образом, можно утверждать, что линии 1, 3, 4 не связаны с деформационными или термодefектами, а отвечают парамагнитным центрам неконтролируемой фоновой примеси, находящейся в образцах.

Линии 2 и 5 с g -факторами 3.21 и 1.5, индуцированные деформацией изгиба, наблюдались нами как в этой работе, так и ранее в кристаллах в $Cz-Si$ [36] и соответствовали примерно 10^{15} см^{-3} парамагнитным центрам, порожденным пластической деформацией (рис. 2б). Количество парамагнитных центров было определено путем двукратного интегрирования спектра, которое, как известно, дает значение магнитной восприимчивости с точностью до постоянного множителя. Последний был определен срав-

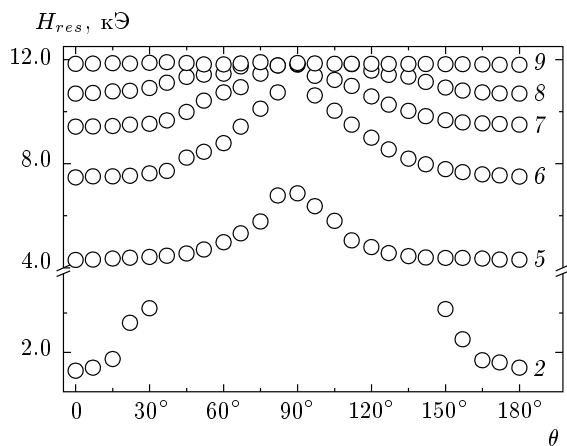


Рис. 3. Ориентационные зависимости резонансного поля H_{res} линий ЭПР 2 и 5-9 при $T = 9$ К, появившихся после пластической деформации изгиба в образце $Fz-^{29}Si$ (а)

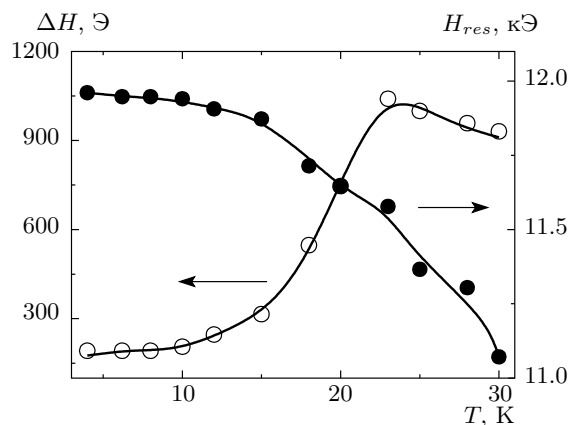


Рис. 4. Температурные зависимости ширины ΔH (светлые символы) и резонансного поля H_{res} (темные символы) линии 9 рис. 3 в деформированном образце $Fz-^{29}Si$ (а). Постоянное магнитное поле параллельно плоскости кристалла ($\theta = 0$)

нением значений второго интеграла спектра для исследуемого образца и калибровочного образца.

Линии 2 и 5-8, появившиеся после пластической деформации изгиба, в ориентации поля вдоль (001) имели эффективные g -факторы $g_2 = 3.30$, $g_5 = 1.49$, $g_6 = 0.8626$, $g_7 = 0.68$, $g_8 = 0.60$. Однако при изменении ориентации g -факторы менялись, т.е. резонансные поля H_{res} демонстрировали ориентационные зависимости (рис. 3). Линия 7 при повышении температуры ($T \approx 30$ К) пропадает, что согласуется с работой [36]. При повороте образца на 90° относительно магнитного поля анизотропные линии 2, 5-8

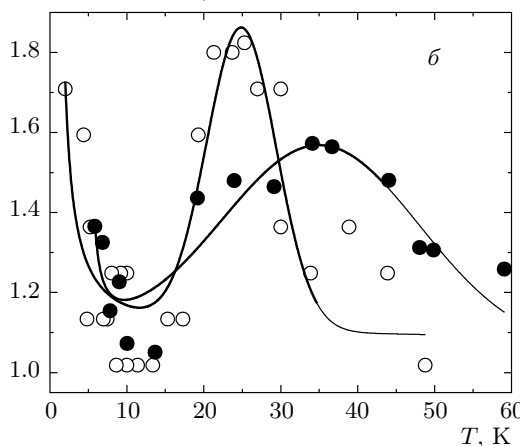
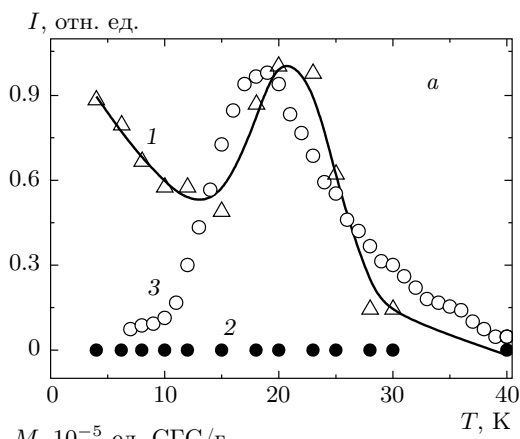


Рис. 5. а) Температурные зависимости магнитной восприимчивости, соответствующей резонансной линии 9 в деформированном образце $Fz-^{29}Si$ (а) (Δ , 1) и контрольном образце $Fz-^{29}Si$ (б), (\bullet , 2), зависимость из работы [22] (\circ , 3). б) Температурная зависимость удельного магнитного момента M образца $Fz-^{29}Si$ (а) (\circ), а также образца $Cz-Si$ (\bullet), деформированного изгибом [38], в магнитном поле 1 кЭ после вычитания диамагнитного вклада кристаллической решетки. Сплошные линии даны для облегчения восприятия

сдвигаются к линии 9, сливаясь с ней и приводя к ее уширению. Ширина линии 9 зависела также и от температуры (рис. 4), демонстрируя резкий скачок при $T \approx 23$ К. При этой же температуре наблюдался максимум магнитной восприимчивости, соответствующий резонансной линии 9 в деформированном образце $Fz-Si$ (а), а также максимум удельного магнитного момента M этого образца (рис. 5а,б).

Как отмечалось в работе [25], уширение как линий ЭПР, так и линий ЯМР в образцах $Fz-Si$ контролируется сверхтонким взаимодействием. Только один изотоп кремния, ^{29}Si , можно исследовать с по-

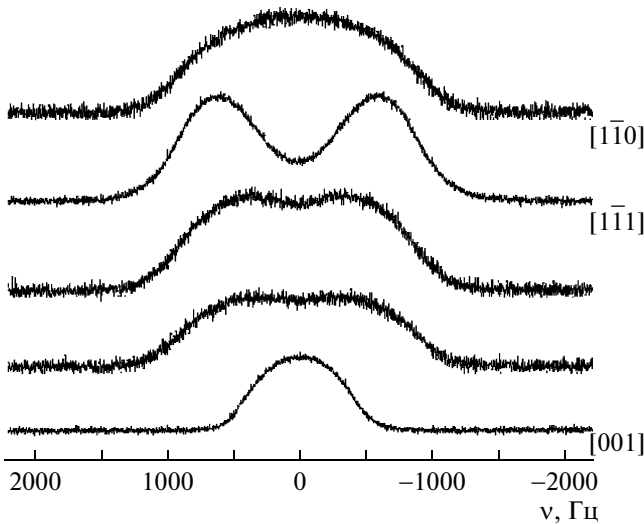


Рис. 6. Спектры ЯМР в деформированном образце $Fz-^{29}Si$ (a) при разных ориентациях магнитного поля спектрометра по отношению к кристаллографическим направлениям, указанным справа от спектров, при температуре 293 К

мощью ЯМР, поскольку только ^{29}Si имеет ядерный спин $I = 1/2$. Как было показано в работе [20], главный вклад в ширину ЯМР резонансного спектра ^{29}Si вносит ядерное дипольное взаимодействие между соседними ядерными спинами $^{29}Si-^{29}Si$, обеспечивая ширину линии ЯМР примерно 1000 Гц. Мы установили, что положение максимума сигнала ЯМР и расстояние между пиками зависят от кристаллографической ориентации образца относительно магнитного поля H_0 (рис. 6, 7), что согласуется с работой [20]. Наиболее узкие резонансные линии наблюдались в ориентации поля параллельно [100] (700 Гц), наиболее широкие — при ориентации поля вдоль [110] (1980 Гц), а самое сильное расщепление линий наблюдалось при направлении поля вдоль [111] (1300 Гц).

Линии ЯМР были аппроксимированы двумя функциями Гаусса с помощью специализированной программы MestrelNova. Одной линией спектр ЯМР ^{29}Si аппроксимировать не удавалось даже при минимальном расщеплении спектра, поскольку спектр представлял собой дублет Пейка [43] с максимумами 74.1 м.д. и 87.8 м.д. Площадь линий сохранялась постоянной с точностью 7%, менялись ее ширина и расстояние между максимумами.

Для деформированных образцов ^{29}Si (a) ширина линии $\Delta\nu$ изменялась в пределах от 700 Гц до 1980 Гц при повороте относительно поля H (рис. 6).

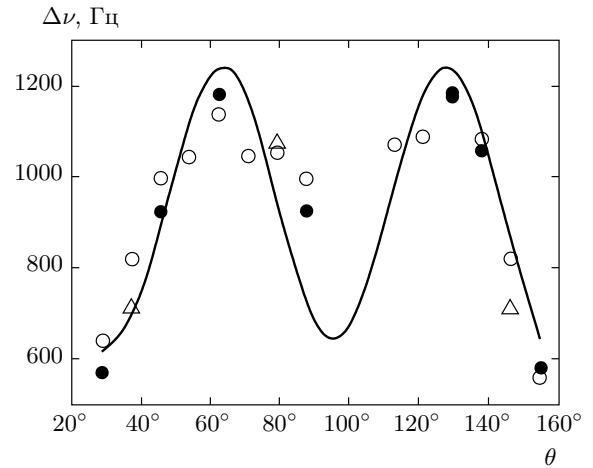


Рис. 7. Угловая зависимость расстояния между линиями ЯМР в контрольном образце $Fz-^{29}Si$ (b) (Δ), в деформированном образце $Fz-^{29}Si$ (a) (\bullet), в изотопно-обогащенном кремнии по данным работы [22] (\circ)

При этом ширина линии $\Delta\nu$ исходного $Fz-Si$ ^{29}Si (b) и деформированного ^{29}Si (a) в одной и той же кристаллографической ориентации отличалась не более чем примерно на 50 Гц, т.е. меньше, чем погрешность измерений, связанная с неточной ориентацией образца. Таким образом, пластическая деформация не влияла на ширину линии ЯМР.

Расстояние между максимумами для деформированного образца ^{29}Si (a) варьировалось от 500 Гц до 1300 Гц и превышало его значения в контрольных образцах ^{29}Si (b), полученных при тех же углах ориентации кристалла по отношению к магнитному полю примерно на 100 Гц (рис. 7). Это различие лежит за пределами погрешности измерений. В кристаллах $Cz-Si$ наблюдалась одиночная узкая линия с максимумом 81 м.д., а дублет Пейка отсутствовал из-за низкой концентрации магнитных ядер ^{29}Si (естественная распространенность 4.7%).

4. ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Спектры ЭПР деформационных дефектов

Деформация кристаллов кремния приводит к появлению вклада от парамагнитных центров, детектируемых ЭПР (линии 2, 5–8), и дополнительно диамагнитному вкладу, приводящему к уменьшению магнитной восприимчивости исследуемых

кристаллов. Какие из известных парамагнитных дефектов могли быть введены в кристалл?

1. Хотя концентрация кислорода в Fz-Si достаточно мала, порядка 10^{16} см⁻³, в окрестности дислокаций эта концентрация значительно выше за счет сегрегации кислорода на дислокациях и вблизи поверхности, где он может становиться парамагнитным [44, 45].

2. После деформации изгибом в образцах Fz-Si относительная концентрация Si⁴⁺ (в соединении SiO₂) увеличилась примерно на 4% в приповерхностном слое. Это может означать, что помимо диаманитного оксида вблизи поверхности могли появиться парамагнитные дефекты, ассоциированные с кислородом. Кажется маловероятным, чтобы в приповерхностных аморфизированных слоях кремния могла наблюдаться анизотропия спектров ЭПР у введенных туда парамагнитных центров.

3. Как известно, деформирование кристалла приводит к возникновению дислокаций, на которых могут появляться цепочки атомов с ненасыщенными валентными связями [46], обладающих спином. Однако эту версию приходится отбросить, так как высокотемпературное деформирование ведет к исчезновению парамагнитных центров на дислокациях, а их сигнал ЭПР имеет типичную ширину примерно 1–2 Э при $T = 10$ К.

4. Хорошо известны также парамагнитные точечные дефекты трехкоординированного атома кремния с неспаренным электроном на гибридной sp^3 -орбитали (P_b -центры), которые легко обнаруживаются методом ЭПР в полях примерно 3400 Э и 12000 Э в X -диапазоне микроволнового излучения [47]. Как правило, эти дефекты возникают вблизи поверхности кристалла.

Все перечисленные выше известные из литературы деформационные дефекты имеют ширины линий на уровне примерно 1–10 Э, в то время как в наших опытах ширины линий составляют около 200–1000 Э. Другое отличие заключается в том, что изученные ранее деформационные дефекты имеют g -факторы, близкие к $g = 2$, и, как правило, довольно слабую анизотропию. Таким образом, можно предполагать, что в нашей работе обсуждается новый тип парамагнитных деформационных дефектов. Обнаруженные нами дефекты, по-видимому, не являются поверхностными так как

— удаление поверхностных слоев, равно как длительное хранение образцов, не приводят к ослаблению сигнала ЭПР,

— наблюдается анизотропия спектра ЭПР, при-

рода которой связана с кристаллическим окружением парамагнитных центров,

— концентрация парамагнитных дефектов слишком высока, чтобы все они могли разместиться на поверхности кристалла.

Таким образом, о дефектах, ЭПР которых мы наблюдаем в деформированных кристаллах, можно сказать следующее:

— дефекты являются деформационными, но это не оборванные связи на дислокациях, так как температура, при которой проводили деформирование кристаллов, была слишком высока, а полученные спектры сильно отличаются от тех, которые ранее были приписаны дислокациям [32–35];

— эти дефекты являются объемными, либо находятся в приповерхностных слоях, но не на поверхности кристалла, поскольку их спектр ЭПР обладает анизотропией. Сильная анизотропия свидетельствует о том, что дефекты находятся в тех участках кристаллической решетки, симметрия которых понижена пластической деформацией и дислокациями. Обычно в кристаллах кремния угловая зависимость резонансного поля имеет амплитуду около 1–10 Э; ширины линий ЭПР исследуемых дефектов достигают 1 кЭ, что значительно превышает оценки в рамках рассмотренных ранее механизмов уширения, связанных со сверхтонким взаимодействием (до 0.1 кЭ). Наиболее вероятный механизм уширения линий — неоднородность эффективного поля в спин-коррелированных кластерах. Суммарный спин изучаемых кластеров дефектов больше 1/2, так как расщепление линий и их количество, высокие резонансные поля, в которых находятся эти линии, невозможно объяснить в рамках стандартного спин-гамильтониана с приемлемыми значениями параметров кристаллического поля для $s = 1/2$.

Если предположить, что обменное взаимодействие в скоррелированных кластерах достаточно велико, то к ним можно относиться как к частицам с некоторым суммарным спином. В этом случае для моделирования спектра ЭПР можно применить одночастичное приближение, не учитывающее взаимодействие внутри кластеров. Для этого случая симуляция спектра деформационных дефектов в ориентации поля параллельно плоскости кристалла ($\theta = 0$) была проведена для спин-гамильтониана:

$$H = g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} + AS \cdot \mathbf{I} - g_N \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{I} + H_{ZFS}.$$

Первый член в этой сумме описывает зеемановское электронное взаимодействие, второй — сверхтонкое электронно-ядерное взаимодействие, третий — зеемановское ядерное взаимодействие,

а четвертый — расщепление в нулевом поле вследствие электростатического поля лигандов или взаимодействий между атомами кислорода в кластерах:

$$H_{ZFS} = D_x S_x^2 + D_y S_y^2 + D_z S_z^2 = D(S_z^2 - S(S+1) + E(S_x^2 - S_y^2)).$$

Наилучшая подгонка спектра (рис. 2*б*) была реализована для следующих параметров спин-гамильтониана: электронный спин дефекта $S = 1$, компоненты g -тензора $g_{xx} = 0.61$, $g_{yy} = 0.78$, $g_{zz} = 0.75$, параметры расщепления в кристаллическом поле $D = 2000$ Э, $E = 1000$ Э, спин ядра $I = 1/2$. Это позволяет предполагать, что мы наблюдаем ЭПР анизотропных обменно-связанных кластеров триплетного кислорода со спином $S = 1$, вошедшего в приповерхностные слои при высокотемпературной пластической деформации.

В теории кристаллического поля лигандов показано, что отклонение g -фактора иона в кристалле $g = (g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2)^{1/2} = 1.24$ от g -фактора свободного электрона $g_e = 2.0023$ определяется подмешиванием орбитального момента к спиновому моменту электрона и зависит от константы спин-орбитального взаимодействия λ и расщепления уровней $10Dq$ в соответствии с формулой $\Delta g_e = g - 2.0023 = -8\lambda/10Dq$. В нашем случае эта величина достигает больших значений $\Delta g_e \sim 0.76$, это свидетельствует о том, что наблюдаемый сигнал ЭПР принадлежит примесным атомам, а не оборванным связям кремния, где величина $\Delta g_e \sim 0.001-0.01$.

4.2. СКВИД-магнитометрия деформированных кристаллов

На рис. 4 и 5 видно наличие характерной температуры (23–30 К), при которой наблюдается скачок всех измеряемых нами параметров: пропадает линия 7 и уширяются другие линии, наблюдается максимум магнитного момента и магнитной восприимчивости. Подобная температурная аномалия наблюдалась и другими авторами в различных типах кристаллов кремния, содержащих парамагнитные дефекты, в этом же температурном диапазоне [20] (рис. 5*а*). Можно предполагать, что наблюдаемый хорошо воспроизводимый пик на температурной зависимости связан с положительным обменным взаимодействием в парах локализованных спинов, некоторая доля которых оказывается расположенной на расстоянии одного параметра решетки. Статистическая оценка доли таких пар из распределения Пуассона (вероятность обнаружения кластеров из k атомов при среднем числе

парамагнитных атомов на кластер $n = 2$ равна $P_k = n^k \exp(-n)/k!$) показывает, что эта доля составляет $P_2/P_{all} = \exp(-1) = 37\%$ при доле отдельных атомов $P_1/P_{all} = \exp(-2) = 61\%$. Поэтому пары дефектов могут давать существенный вклад в магнитные свойства образца при низких температурах. В образцах Cz-Si, деформированных изгибом, максимум наблюдали при $T = 35$ К.

Таким образом, имеются два вида парамагнитных дефектов, дающих вклад в магнитную восприимчивость: дефекты, включенные в состав обменно-связанных кластеров, и отдельные парамагнитные дефекты, подчиняющиеся закону Кюри. Обменно-связанные кластеры могут характеризоваться разбросом их свойств (например, количеством включенных в них частиц), который определяет ширину распределения вокруг критической температуры.

В недеформированном кремнии уширение линий ЭПР связано с взаимодействием электронных спинов со спином ядра с ^{29}Si . Даже незначительная концентрация изотопов ^{29}Si и ^{17}O с ненулевым ядерным спином в естественной смеси (соответственно 4.71% и 0.037%) приводит к слабому неоднородному уширению линий ЭПР и благоприятствует обнаружению малых концентраций парамагнитных дефектов на фоне слабого диамагнетизма твердотельных Si и SiO₂ [25]. Как было показано в работе [25], ширина линии ЭПР сильно увеличивается с ростом доли изотопа ^{29}Si , потому что огибающая волновая функция локализованного электрона охватывает несколько тысяч узлов решетки, которые случайным образом (согласно распределению Пуассона) занимают ядерные спины ^{29}Si .

В наших образцах концентрация изотопа ^{29}Si была значительно выше (около 73%). Однако ширина линий ЭПР не соответствовала оценкам, приведенным в работах [12–15, 25], согласно которым ширина линии ЭПР в кремнии, содержащем 1% ^{29}Si , равна 0.7 Э, а для кристаллов со 100-процентным содержанием ^{29}Si ширина линии составляет 10 Э [25]. Расчет времени электронной релаксации T_{2e} дает $T_{2e} = (\gamma_e \Delta H_{1/2})^{-1} \sim 10$ нс, что значительно меньше времен релаксации всех известных парамагнитных центров в кремнии. Следовательно, основной причиной уширения линий ЭПР является неоднородность внутреннего магнитного поля в скоррелированных кластерах.

4.3. Спектры ЯМР изотопно-обогащенных кристаллов

Ширина линии ЯМР ^{29}Si в кремнии обычно также зависит от процентной доли магнитного изото-

па ^{29}Si , потому что дипольное взаимодействие между ядрами растет с концентрацией ^{29}Si . Так, например, ширина линии ЯМР для кристаллов кремния с концентрацией магнитных ядер ^{29}Si от 5 % до 100 % увеличивается примерно от 100 Гц до 2000 Гц [25]. В деформированных кристаллах кремния Fz-Si ^{29}Si (а) в нашей работе ширина линии достигает 1980 Гц для направления [111], что соответствовало бы 100 % обогащенности для кристаллов ^{29}Si . В работе [25].

Для двух ядерных спинов \mathbf{I}_i и \mathbf{I}_j , разделенных расстоянием r_{ij} , укороченный спин-гамильтониан H_{dd} запишется в виде

$$H_{dd} = \mu_0 \gamma_N^2 \hbar^2 / 4\pi \Sigma (3I_{iz}I_{jz} - I_i I_j) \times \\ \times (1 - 3 \cos^3 \theta_{ij}) / 2r_{ij}^3, \quad (1)$$

где I_{iz} — z -компонента оператора углового момента i -го спина, γ_N — ядерное гиромагнитное отношение, $\hbar = h/2\pi$ — постоянная Планка, θ_{ij} — угол между вектором \mathbf{r}_{ij} , соединяющим ядра, и направлением магнитного поля \mathbf{H} . Наиболее сильное взаимодействие имеет место, когда вектор \mathbf{r}_{ij} параллелен \mathbf{H} , и оно практически исчезает, если угол между \mathbf{r}_{ij} и полем приближается к магическому углу $\theta_{ij} = 54.74^\circ$.

Если поле \mathbf{H} параллельно направлению [110], вектор между соседними ядерными спинами в парах одного типа составляет 35.3° по отношению к магнитному полю и в парах другого типа 90° . Поэтому из формулы (1) следует, что расщепление линий ЯМР в такой конфигурации составляет $\Delta\nu = 3\mu_0 \gamma_N^2 \hbar / 16\pi^2 r_{ij}^3 = 560$ Гц. В конфигурации \mathbf{H} параллельно [111] $\Delta\nu = 3\mu_0 \gamma_N^2 \hbar / 8\pi^2 r_{ij}^3 = 1120$ Гц, если рассматривать только те связи, которые параллельны полю.

Ширину линии ЯМР $\Delta\nu_{dd}$, обусловленную диполь-дипольным взаимодействием ядер, можно оценить из формулы

$$\Delta\nu_{dd} = 30/T_2,$$

где $\Delta\nu_{dd} \sim 1000$ Э, $T_2 \sim 300$ с — время ядерной спин-спиновой релаксации. Среднее расстояние a между ядрами ^{29}Si может быть оценено по формуле $a \sim N_N^{-1/3} = (8f/d^3)^{-1/3} = 3.35$ нм, где N_N — концентрация ядер ^{29}Si , 8 — число атомов в ячейке кристаллической структуры алмаза, $d = 0.543$ нм — постоянная решетки кремния, $f = 72\%$, 76% — доля магнитных ядер ^{29}Si из общего числа всех ядер. Однако распределение Пуассона, примененное выше для оценки пар электронов, показывает, что и пары ядер встречаются с вероятностью 37%

в соседних узлах кристаллической решетки. Следовательно, для таких случайных образований диполь-дипольное взаимодействие будет очень высоким. Именно в этом заключается причина, по которой в спектре наблюдается дублет Пейка (Pake).

Из рис. 7а следует, что исследуемые нами ширины линий в деформированных кристаллах лежат в том же диапазоне, что ширины линий ЯМР в недеформированных кристаллах в работах других авторов. Небольшое превышение величины расщепления в дублете Пейка может объясняться тем, что электронный спин исследуемых нами деформационных центров равен единице, в то время как спин донорной примеси фосфора в работе [25] равен $1/2$. Поэтому при одинаковых концентрациях фосфора в работе [25] и деформационных дефектов в нашей работе электронно-ядерное диполь-дипольное взаимодействие должно быть больше для деформационных дефектов.

5. ВЫВОДЫ

Пластическое деформирование изотопно-обогащенных кристаллов ^{29}Si (76 %) при температуре 950°C приводит к формированию парамагнитных дефектов нового типа. Спектры электронного парамагнитного резонанса этих дефектов анизотропны и обладают значительной шириной (до 1 кЭ), значительно большей, по сравнению с шириной спектров ЭПР известных парамагнитных дефектов в Si. Эффективные g -факторы линий спектра ЭПР свидетельствуют о том, что деформационные дефекты имеют электронный спин $S = 1$ и могут быть идентифицированы как примесные обменно-связанные кластеры. Пластическая деформация не влияет на ширину линии ЯМР, которая, как и в недеформированных кристаллах, определяется электронно-ядерным и ядерным диполь-дипольным взаимодействиями.

Авторы признательны А. Л. Бучаченко за полезные обсуждения и образцы, предоставленные для исследований, а также К. Ито (K. Itoh) и Л. С. Влащенко за интерес к работе. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-07-12027).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Sugawara and M. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **84**, 2307 (2004).

2. B. K. Kane, *Nature* **393**, 133 (1998).
3. T. D. Ladd, J. R. Goldman, F. Yamaguchi et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 017901 (2002).
4. K. M. Itoh, *Sol. St. Comm.* **133**, 747 (2005).
5. J. Gorman, D. G. Hasko, and D. A. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 090502 (2005).
6. B.-C. Min, K. Motohashi, C. Lodder et al., *Nature Mater.* **5**, 817 (2006).
7. B. Huang, D. J. Monsma, and I. Appelbaum, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 177209 (2007).
8. I. Appelbaum, B. Huang, and D. J. Monsma, *Nature* **447**, 295 (2007).
9. B. T. Jonker, G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki et al., *Nature Phys.* **3**, 542 (2007).
10. E. Abe, K. M. Itoh, J. Isoya et al., *Phys. Rev. B* **70**, 033204 (2004).
11. A. M. Tyryshkin, S. A. Lyon, A. V. Astashkin et al., *Phys. Rev. B* **68**, 193207 (2003).
12. T. D. Ladd, D. Maryenko, Y. Yamamoto et al., *Phys. Rev. B* **71**, 014401 (2005).
13. T. Sekiguchi, S. Yoshida, and K. M. Itoh, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 106101 (2005).
14. A. S. Verhulst, I. G. Rau, Y. Yamamoto et al., *Phys. Rev. B* **71**, 235206 (2005).
15. H. Hayashi, W. Ko, T. Itahashi et al., *Phys. Stat. Sol. C* **3**, 4388 (2006).
16. A. E. Dementyev, D. G. Cory, and C. Ramanathan, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 127601 (2008).
17. D. R. McCamey, J. van Tol, G. W. Morley et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027601 (2009).
18. R. Van Meter and K. M. Itoh, *Phys. Rev. A* **71**, 052320 (2005).
19. D. E. Chang, L. M. Vandersypen, and M. Steffen, *Chem. Phys. Lett.* **338**, 337 (2001).
20. A. S. Verhulst, D. Maryenko, Y. Yamamoto et al., *Phys. Rev. B* **68**, 054105 (2003).
21. G. Wolfowicz, A. M. Tyryshkin, R. E. George et al., *Nature Nanotechnology* **117** (2013).
22. J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain et al., *Nature* **496**, 334 (2013).
23. J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain et al., *Nature* **489**, 541 (2012).
24. S. Simmons, H. Wu, and J. J. L. Morton, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **370**, 4794 (2012).
25. H. Hayashi, T. Itahashi, K. M. Itoh et al., *Phys. Rev. B* **80**, 045201 (2009).
26. F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 076401 (2004).
27. J. R. Weber, W. F. Koehl, J. B. Varley et al., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **107**, 8513 (2010).
28. A. Gali, *Phys. Stat. Sol. B* **248**, 1337 (2011).
29. П. Г. Баранов, И. В. Ильин, Е. Н. Мохов и др., *Письма в ЖЭТФ* **82**, 494 (2005).
30. N. T. Son, P. Carlsson, J. ul Hassan et al., *Phys. Rev. Lett.* **96**, 055501 (2006).
31. W. F. Koehl, B. B. Buckley, F. J. Heremans et al., *Nature* **479**, 84 (2011).
32. Н. Т. Баграев, А. И. Гусаров, В. А. Машков, *ЖЭТФ* **92**, 968 (1987).
33. A. Goltzené, *Rev. Phys. Appl.* **22**, 469 (1987).
34. В. А. Гражулис, Ю. А. Осипьян, *ЖЭТФ* **60**, 1150 (1971).
35. С. В. Бродде, В. А. Гражулис, В. В. Кведер и др., *ЖЭТФ* **66**, 1469 (1974).
36. А. И. Дмитриев, А. А. Скворцов, О. В. Коплак и др., *ФТТ* **53**, 1473 (2011).
37. В. С. Коваленко, *Металлографические реактивы*, Металлургия, Москва (1981), с. 320.
38. K. Keunen, A. Stesmans, and V. V. Afanas'ev, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 213503 (2011).
39. *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra*, V. 1. The Elements and Native Oxides, ed. by B. V. Crist, XPS Int. Inc. (1999), p. 658.
40. Л. Д. Богомолова, В. Н. Лазукин, И. В. Чепелева, *УФН* **83**, 433 (1964).
41. P. J. Caplan, E. H. Poindexter, B. E. Deal et al., *J. Appl. Phys.* **50**, 5847 (1979).
42. K. Keunen, A. Stesmans, V. V. Afanas'ev, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 213503 (2011).
43. G. E. Pake, *J. Chem. Phys.* **16**, 327 (1948).
44. О. В. Конончук, В. И. Орлов, О. В. Феклисова и др., *ФТП* **30**, 256 (1996).
45. Э. А. Штейнман, *ФТТ* **47**, 9 (2005).
46. С. И. Рембеза, *Парамагнитный резонанс в полупроводниках*, Металлургия, Москва (1988), с. 176.
47. H. J. von Bardeleben and J. L. Cantin, *Braz. J. Phys.* **27**, 314 (1997).