

Деформационные парамагнитные дефекты в кристаллах кремния Fz-²⁹Si : P

© О.В. Коплак⁺, А.И. Дмитриев⁺, С.Г. Васильев⁺, Э.А. Штейнман*, С.И. Алексеев[•], Р.Б. Моргунов[†]

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

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

[•] Евразийский открытый институт, 109052 Москва, Россия

(Получена 14 ноября 2013 г. Принята к печати 3 декабря 2013 г.)

Обнаружены парамагнитные дефекты нового типа, возникающие при пластической деформации и температуре 1223 К изотопно-обогащенных кристаллов кремния, выращенных зонной плавкой, Fz-Si : P (76% ²⁹Si). Анизотропные спектры электронного парамагнитного резонанса этих дефектов свидетельствуют о том, что они являются примесными, а их спин $S = 1$. Спектры ядерного магнитного резонанса являются дублетами Пейка, расщепленными спин-спиновым ядерным взаимодействием и уширенными электронно-ядерной диполь-дипольной релаксацией.

1. Введение

Прогресс в развитии квантовых вычислений [1–4] активизировал усилия по изучению спин-зависимых явлений в кремнии. Кремниевые кристаллы, содержащие магнитный изотоп ²⁹Si, позволяют достигать необходимых технологических условий изготовления квантового компьютера (длительных времен когерентности электронных [5,6] и ядерных [7] спинов, возможности изготовления соответствующих наноструктур [8], инициализации спинов [9–12]), а также поддерживают процесс считывания информации, записанной в виде ориентаций электронного и ядерного спинов. Совместное использование электронных и ядерных спинов в моноизотопном и изотопно-обогащенном кремнии делает возможным одновременно длительное хранение информации и ее быстрое считывание [13–18]. Это становится возможным потому, что ядерные спины кремния хранят информацию (реализуют кубит), а электронный спин служит для инициализации записи/считывания информации [13–18].

Проблемой в создании квантового процессора является определение и фиксация геометрического расположения спинов в образце, от которого зависит адресное считывание информации. В данной работе показано, что в образце кремния могут быть созданы рабочие области (квантовые ямы, точки и т.п.), которые могут быть ассоциированы с деформационными дефектами структуры. Этот подход обеспечивает инженерии кубитов в дозированном количестве и с заданным расположением. Первые шаги в этом направлении были сделаны в [19], где изучали точечные дефекты в алмазе, известные как азотно-вакансионные центры.

Присутствие неспаренных электронов на дислокациях и других дефектах в деформированном кремнии с

естественной распространенностью изотопов было установлено и детально исследовано методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [20–23]. Однако о парамагнитных дефектах в изотопно-обогащенном кремнии (изотоп ²⁹Si) после его пластической деформации в литературе не сообщается.

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

2. Методика экспериментов

Ранее было установлено [20–23], что при пластическом деформировании кристаллов кремния возникают парамагнитные центры, концентрация которых растет по мере увеличения степени пластической деформации. Если кристаллы деформируются при температурах < 973 К, 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 $\sim 1 \text{ Э}$, g -фактор 2.003–2.009 при температуре $T = 4.2 \text{ К}$. При температурах > 973 К пластическая деформация вызывает образование парамагнитных точечных дефектов, которые не связаны с ядрами дислокаций, их возникновение обусловлено разрушением ковалентных связей при пластической деформации [20–23].

Нами был выбран высокотемпературный режим пластической деформации, позволяющий получить более широкий спектр парамагнитных деформационных дефектов. В опытах были использованы монокристаллы кремния зонной плавки (Fz) с размерами $1 \times 4 \times 16 \text{ мм}$ с длинным ребром (110) и плоскостью $4 \times 16 \text{ мм}$ с

[†] E-mail: morgunov2005@yandex.ru

ориентацией (111), обогащенные изотопом ^{29}Si . Концентрации изотопов ^{28}Si , ^{29}Si и ^{30}Si в этих кристаллах были равны 8.85, 72.76 и 18.39% соответственно.

Образцы кремния для исследований были двух типов: 1) Монокристалл Fz-Si (далее $^{29}\text{Si(a)}$), деформированный трехточечным изгибом длинного ребра (110). Температура деформации 1223 К. Плотность дислокаций $N_d \sim 10^8 \text{ см}^{-2}$.

2) Образец Fz-Si (далее $^{29}\text{Si(b)}$), не деформированный, $N_d = 0 \text{ см}^{-2}$ (контрольный образец), но подвергнутый нагреву в температурном режиме, аналогичном тому, который был использован для образца $^{29}\text{Si(a)}$.

Образцы $^{29}\text{Si(a)}$ и $^{29}\text{Si(b)}$ были исходно идентичными, вырезанными из соседних участков одного слитка. Окончательная доводка толщины делалась после деформации одновременно для обоих образцов. Шлифовкой был снят слой, близкий к деформирующим опорам. Плотность дислокаций оценивалась после травления кристаллов в стандартных растворах методом оптической микроскопии.

В работе был использован спектрометр электронного парамагнитного резонанса JEOL JES-FA 200, работающий в X-диапазоне частоты ($\sim 9.013 \text{ ГГц}$), с прямоугольным резонатором типа H_{102} , частотой модуляции 100 кГц, диапазоном развертки индукции постоянного магнитного поля 0–1.4 Тл. Микроволновая мощность в большинстве опытов составляла 0.64 мВт, добротность резонатора варьировалась в диапазоне $Q = 3800\text{--}4100$. Уменьшение микроволновой мощности на порядок не изменяло спектры ЭПР, т.е. насыщение не наблюдалось, а „эффекты прохождения“ отсутствовали. Для подавления инфракрасной подсветки окна 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 до 265 К с точностью $\pm 0.5 \text{ К}$ в криостате ESR 900 Oxford Instruments.

Измерения статической намагниченности образцов проводили на высокочувствительном сверхпроводящем квантовом интерференционном магнетометре (СКВИД) MPMS 5XL, Quantum Design при температурах $T = 2\text{--}300 \text{ К}$ в постоянном магнитном поле $H = 1 \text{ кЭ}$.

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 79.5124 МГц. Длительность 90-градусного импульса составляла 5 мкс, время задержки („мертвое“ время приемного тракта) составляло 6.5 мкс. Полученные спектры представляют собой реальную часть фурье-образа спада свободной индукции. Интервал времени между двумя последовательными экспериментами составлял 7 200 с (2 ч), что было необходимо для спиновой релаксации ядер кремния. Аппроксимация спектров проводилась с помощью программы MestreNova.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Спектры электронного парамагнитного резонанса в деформированных кристаллах ^{29}Si

Спектры ЭПР контрольного (исходного) образца кремния $^{29}\text{Si(b)}$ и деформированного монокристалла $^{29}\text{Si(a)}$ приведены на рис. 1, *a* при разной ориентации плоскости образца по отношению к магнитному полю спектрометра (угол $\theta = 0^\circ, 90^\circ$) при температуре $T = 9 \text{ К}$. Ранее спектры ЭПР в кремнии исследовались преимущественно до $H = 4 \text{ кЭ}$ [20–26]. Насколько известно авторам, ЭПР в кремнии в „сильном“ поле, $H = 4\text{--}14 \text{ кЭ}$, изучен достаточно слабо. Удалось найти лишь единичные работы, сообщавшие о наблюдении линий в сильных магнитных полях [27].

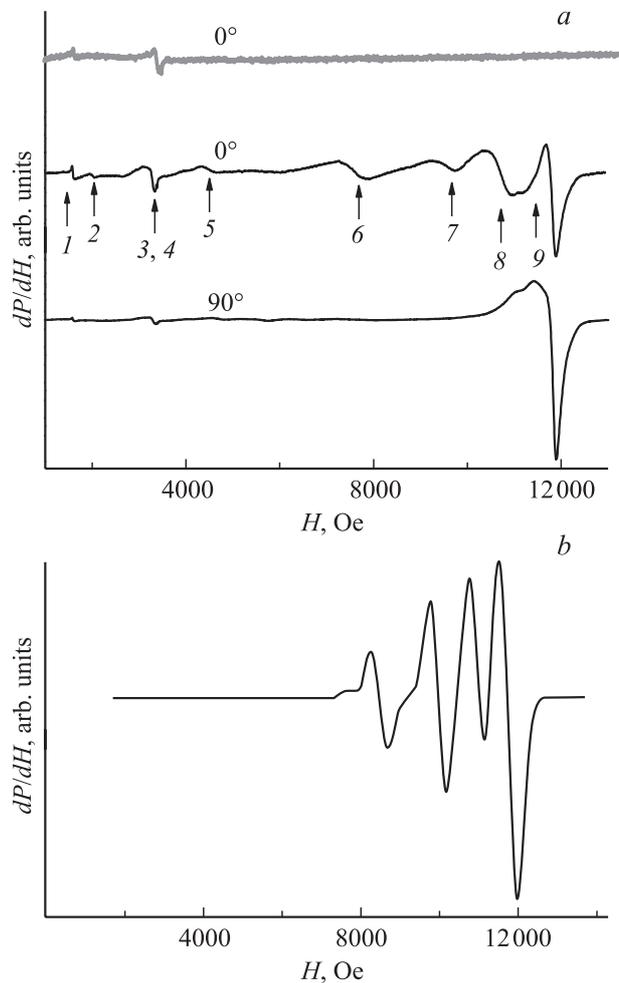


Рис. 1. Спектры ЭПР. *a* (сверху вниз) — контрольный образец Fz- $^{29}\text{Si(b)}$, постоянное магнитное поле параллельно плоскости кристалла ($\theta = 0^\circ$); образец Fz- $^{29}\text{Si(a)}$, постоянное магнитное поле параллельно плоскости кристалла ($\theta = 0^\circ$); образец Fz- $^{29}\text{Si(a)}$, постоянное магнитное поле перпендикулярно плоскости кристалла ($\theta = 90^\circ$); температура $T = 9 \text{ К}$; пронумерованы линии спектра. *b* — численный расчет спектра ЭПР деформационных дефектов в деформированном образце Fz- $^{29}\text{Si(a)}$.

В деформированных образцах Fz-Si(a) нами наблюдались 9 линий в диапазоне магнитных полей $H = 0-14$ кЭ. Изотропными были линии 1, 3, 4, 9 с g -факторами $g_1 = 4.05$, $g_3 = 1.96$, $g_4 = 1.90$ и $g_9 = 0.54$ соответственно. Линии 1, 3 и 4 наблюдались 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 дефектами или термодфектами, 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, рассматривались нами как в этой работе, так и ранее в кристаллах, выращенных методом Чохральского, Cz-Si [28] и соответствовали парамагнитным центрам с концентрацией 10^{15} см⁻³, порожденным пластической деформацией. Количество парамагнитных центров было определено путем двукратного интегрирования спектра, которое, как известно, дает значение магнитной восприимчивости с точностью до постоянного множителя. Последний был определен сравнением 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 изменялись, т.е. резонансные поля H_{res} имели ориентационную зависимость (рис. 2). При повороте образца на угол $\theta = 90^\circ$ относительно магнитного поля анизотропные линии 2, 5–8 сдвигаются к линии 9, сливаясь с ней и приводя к ее уширению.

Линия 7 при повышении температуры (на ~ 30 К) пропадает, что согласуется с данными работы [28]. При этой же температуре наблюдался максимум магнитной восприимчивости, соответствующий резонансной линии 9 в деформированном образце Fz-Si(a), а также

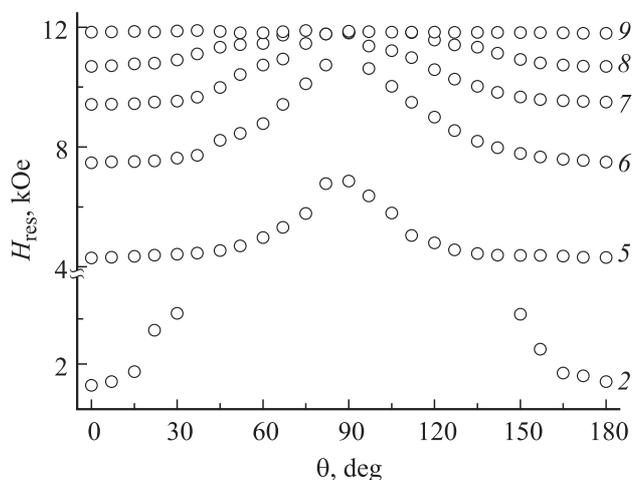


Рис. 2. Ориентационные зависимости резонансного поля H_{res} линий ЭПР 2 и 5–9 при $T = 9$ К, появившихся после пластической деформации изгиба в образце Fz-²⁹Si(a).

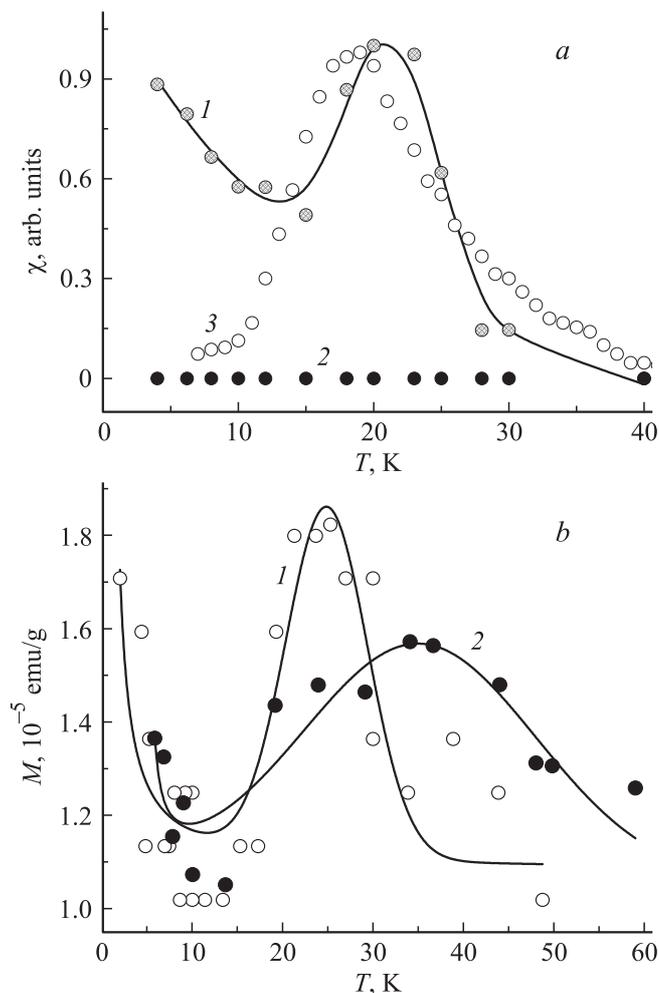


Рис. 3. *a* — температурные зависимости магнитной восприимчивости χ : 1 — резонансная линия 9, в деформированном образце Fz-²⁹Si(a), 2 — контрольный образец Fz-Si²⁹(b), 3 — зависимость из работы [15]; сплошная линия — аппроксимация экспериментальной зависимости законом Кюри и функцией Гаусса. *b* — температурные зависимости удельного магнитного момента M : 1 — образец Fz-²⁹Si(a) в магнитном поле 1 кЭ, точки — значения после вычитания диамагнитного вклада кристаллической решетки, сплошная линия — аппроксимация зависимостью Кюри (с постоянной Вейсса $\Theta = 1.4$ К) и функцией Гаусса (с центром 25 К); 2 — образец Cz-Si (выращенный методом Чохральского), деформированный изгибом [27], в магнитном поле 1 кЭ, точки — значения после вычитания диамагнитного вклада кристаллической решетки, сплошная линия — аппроксимация зависимостью Кюри (с постоянной Вейсса $\Theta = 4.97$ К) и функцией Гаусса (с центром 35 К).

максимум удельного магнитного момента M этого образца (рис. 3, *a, b*).

3.2. Спектры электронного парамагнитного резонанса в деформированных кристаллах ²⁹Si

Только один изотоп кремния, ²⁹Si, можно обнаружить с помощью ЯМР, поскольку он имеет ядерный

спин $I = 1/2$. Как было показано в работах [13–18], главный вклад в ширину спектра ЯМР ^{29}Si вносит ядерное дипольное взаимодействие между соседними ядерными спинами $^{29}\text{Si}-^{29}\text{Si}$, обеспечивая ширину линии ЯМР ~ 1000 Гц. Нами установлено, что положение максимума сигнала ЯМР и расстояние между пиками H_{pp} зависят от кристаллографической ориентации образца относительно магнитного поля \mathbf{H} (рис. 4, 5), что согласуется с данными работ [13–18]. 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).

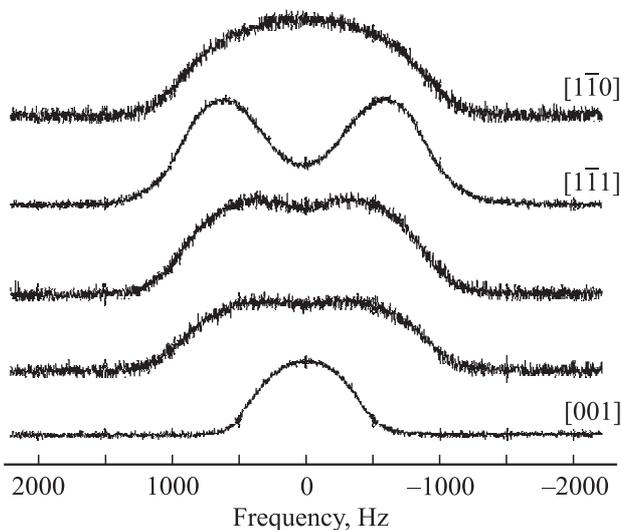


Рис. 4. Спектры ЯМР в деформированном образце Fz- ^{29}Si (a) при разных ориентациях магнитного поля спектрометра по отношению к кристаллографическим направлениям (указаны) при температуре 293 К.

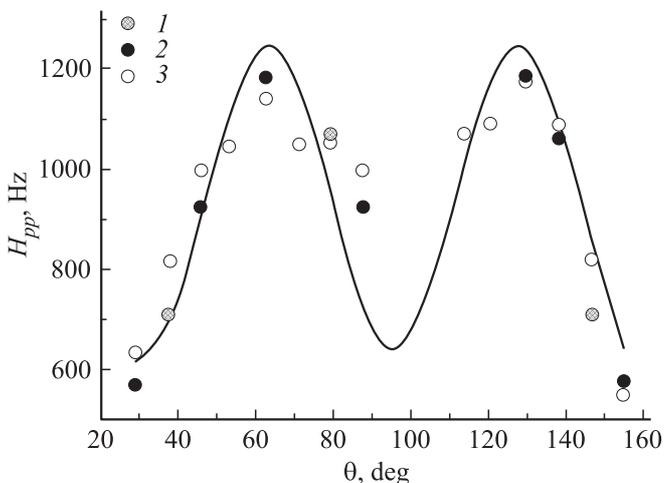


Рис. 5. Угловая зависимость расстояния между линиями ЯМР в контрольном образце Fz- ^{29}Si (b) (1), в деформированном образце Fz- ^{29}Si (a) (2), в изотопно-обогащенном кремнии по данным [15] (3).

Линии ЯМР были аппроксимированы двумя функциями Гаусса, поскольку спектр представлял собой дублет Пейка [29] с максимумами при 74.1 и 87.8 ppm. Для деформированных образцов ^{29}Si (a) ширина линии $\Delta\nu$ изменялась в пределах от 700 до 1980 Гц при повороте относительно поля \mathbf{H} (рис. 4, 5). При этом ширина линии $\Delta\nu$ исходного, ^{29}Si (b), и деформированного, ^{29}Si (a), кристаллов в одной и той же кристаллографической ориентации различалась не более чем на ~ 50 Гц, т.е. меньше, чем погрешность измерения ширины линии $\Delta\nu \sim 100$ Гц, связанная с неточной ориентацией образца. Таким образом, пластическая деформация не влияла на ширину линии ЯМР.

Расстояние между максимумами H_{pp} для деформированного образца ^{29}Si (a) закономерно изменялось в диапазоне 500–1300 Гц и превышало его значения в контрольных образцах ^{29}Si (b), полученных при тех же углах ориентации кристалла по отношению к магнитному полю, на $\sim (100 \pm 30)$ Гц (рис. 5).

4. Обсуждение

4.1. Спектры электронного парамагнитного резонанса деформационных дефектов

Деформация кристаллов кремния приводит к появлению вклада от парамагнитных центров, детектируемых ЭПР (линии 2, 5–8), и дополнительному диамагнитному вкладу, приводящему к уменьшению суммарной магнитной восприимчивости исследуемых кристаллов. Какие из известных парамагнитных дефектов могли быть введены в кристалл?

1) Хотя концентрация кислорода в Fz-Si достаточно мала, $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$, в окрестности дислокаций эта концентрация значительно выше за счет сегрегации кислорода на дислокациях и вблизи поверхности, где он может становиться парамагнитным [30,31].

2) Как известно, деформирование кристалла приводит к появлению дислокаций, на которых могут появляться цепочки атомов с ненасыщенными валентными связями [32], обладающими спином. Однако эту версию приходится отбросить, так как высокотемпературное деформирование ведет к исчезновению парамагнитных центров на дислокациях, а их сигнал ЭПР имеет типичную ширину $\sim 1-2$ Э при 10 К.

3) Хорошо известны также парамагнитные точечные дефекты трехкоординированного атома кремния с неспаренным электроном на sp^3 -гибридной орбитали (P_b -центры), которые легко обнаруживаются методом ЭПР в полях ~ 3.4 и 12 кЭ в X-диапазоне микроволнового излучения [33].

Перечисленные выше известные из литературы деформационные дефекты имеют ширины линий на уровне $\sim (1-10)$ Э, в то время как в наших опытах ширины линий составляют $\sim 200-1000$ 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, как и длительное хранение образцов, не приводит к ослаблению сигнала ЭПР; наблюдается сильная анизотропия спектра ЭПР; 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 [20–23];

— 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;

— ширины линий ЭПР исследуемых дефектов достигают 1 кЭ, что значительно превышает оценки в рамках обычно рассматриваемых механизмов уширения, связанных со сверхтонким взаимодействием (до 0.1 кЭ); наиболее вероятный механизм уширения линий в наших экспериментах — неоднородность эффективного поля в спин-коррелированных кластерах.

— суммарный спин изучаемых кластеров дефектов $> 1/2$, так как расщепление линий и их количество, высокие резонансные поля, в которых находятся эти линии, невозможно объяснить в рамках стандартного спин-гамильтониана для $S = 1/2$ с приемлемыми значениями параметров кристаллического поля D и E .

Если предположить, что обменное взаимодействие в скоррелированных кластерах достаточно велико, то к ним можно относиться как к частицам с суммарным спином, превышающим $S = 1/2$. Численное моделирование спектра деформационных дефектов в ориентации поля параллельно плоскости кристалла (угол $\theta = 0^\circ$) было проведено для спин-гамильтониана

$$H = g\mu_B \mathbf{HS} + AS\mathbf{I} - g_N\mu_N \mathbf{HI} + H_{ZFS}.$$

Первый член в этой сумме описывает зеемановское электронное взаимодействие, второй — сверхтонкое электронно-ядерное взаимодействие, третий — зеемановское ядерное взаимодействие, 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. 1, *b*) была реализована при следующих параметрах спин-гамильтониана: электронный спин дефекта $S = 1$, компоненты g -тензора равны $g_{xx} = 0.61$, $g_{yy} = 0.78$, $g_{zz} = 0.75$, 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, 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, $\Delta g_e \approx 0.76$, свидетельствуя о том, что наблюдаемый сигнал ЭПР принадлежит примесным атомам, а не оборванным связям кремния, где величина Δg_e не превышает $\sim (0.001 - 0.01)$.

В недеформированном кремнии уширение линий ЭПР обычно связано с взаимодействием электронных спинов со спином ядра ^{29}Si . Даже незначительная концентрация изотопов ^{29}Si или ^{17}O с ненулевым ядерным спином в естественной смеси (4.71 и 0.037% соответственно) приводит к слабому неоднородному уширению линий ЭПР и благоприятствует обнаружению малых концентраций парамагнитных дефектов на фоне слабого диамагнетизма твердотельных Si и SiO₂ [18]. Как было показано в [18], ширина линий 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 довольно высокой ($\sim 76\%$). Однако ширина линий ЭПР не соответствовала оценкам, приведенным в [13–18], согласно которым ширина линии ЭПР в кремнии, содержащем 1% ^{29}Si , равна 0.7 Э, а для кристаллов с содержанием 100% ^{29}Si ширина линии составляет 10 Э [18]. 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.

4.2. СКВИД-магнитометрия деформированных кристаллов

Из рис. 3 видно наличие характерной температуры ($T = 23 - 30$ К), при которой наблюдается скачок всех измеряемых нами параметров: пропадает линия 7 и уширяются другие линии, наблюдается максимум магнитного момента и магнитной восприимчивости кристалла. Подобная температурная аномалия наблюдалась

и другими авторами в различных типах кристаллов кремния, содержащих парамагнитные дефекты, в этом же температурном диапазоне [13] (рис. 3, а).

Пользуясь известными значениями диамагнитной восприимчивости кристаллической решетки кремния $\chi_{Si} = -(2.2-3.7) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$ и температурно-независимой парамагнитной восприимчивости Паули вместе с орбитальным вкладом (восприимчивость Лармора–Ландау–Паули) $\chi_{LLdP} = N \cdot 9.42 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3/\text{моль}$ для носителей заряда с концентрацией N , можно извлечь эти вклады и получить магнитную восприимчивость одних только локализованных электронов:

$$\chi_{loc}(T) = \chi(T) - \chi_{Si} - \chi_{LLdP}.$$

Температурную зависимость на рис. 3, а и 3, б аппроксимировали суммой двух вкладов — зависимостью Кюри–Вейсса и функцией Гаусса (см. формулы (2) и (3)):

$$\chi_{loc}(T) = \chi_{Curie}(T) + \chi_{Gauss}(T). \quad (1)$$

Зависимость Кюри–Вейсса — выражением

$$\chi_{Curie}(T) = N_{loc} \mu_0 S(S+1) \mu_B^2 / k_B (T - \Theta), \quad (2)$$

где Θ — температура Вейсса, отражает обычный температурный ход восприимчивости парамагнитных центров с концентрацией N_{loc} , μ_B — магнетон Бора, k_B — постоянная Больцмана. Зависимость Гаусса

$$\chi_{Gauss}(T) = [W/\delta(2\pi)^{1/2}] \exp[-(T - T_c)^2/2\delta^2] \quad (3)$$

(где W — коэффициент пропорциональности, δ — дисперсия) была принята в следующем предположении. Можно предполагать, что наблюдаемый хорошо воспроизводимый пик на температурной зависимости связан с положительным обменным взаимодействием в парах локализованных спинов, определенная 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 $P_1/P_{all} = \exp(-2) = 61\%$. С учетом того что $\chi_{loc} \approx S(S+1)$, т.е. квадратично зависит от спина, вклад χ_{Gauss} вполне может превышать χ_{Curie} , как это наблюдается в наших опытах при низких температурах.

Аппроксимация температурной зависимости удельного магнитного момента локализованных носителей спина деформированных образцов $^{29}\text{Si}(a)$ имеет максимум при 25 К с постоянной Вейсса $\Theta = 1.4 \text{ К}$. Столь малая константа Вейсса не может объяснять наличие максимума на зависимости $M(T)$ и относится, по-видимому, к неагрегированным деформационным дефектам, которые не связаны обменным взаимодействием.

Таким образом, имеется два вида парамагнитных дефектов, дающих вклад в магнитную восприимчивость: включенные в состав обменно-связанных кластеров и отдельные парамагнитные дефекты, подчиняющиеся закону Кюри с малыми константами Вейсса. Обменно-связанные кластеры могут характеризоваться разбросом их свойств (например, количеством включенных в них частиц). Поэтому естественно думать, что критическая температура T_c в формуле (3) в них может быть различна и распределена по закону Гаусса.

4.3. Спектры ядерного магнитного резонанса изотопно-обогащенных кристаллов

Ширина линии ЯМР ^{29}Si в кремнии обычно зависит от процентной доли магнитного изотопа ^{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 от ~ 100 до 2000 Гц [18]. В деформированных кристаллах кремния $^{29}\text{Si}(a)$ в нашей работе ширина линии достигает 1980 Гц для направления [111], что соответствовало бы обогащенности 100% для кристаллов ^{29}Si : P в [18].

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

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

где I_{iz} — z -компонента оператора углового момента i -го спина, γ_N — ядерное гиромагнитное отношение, $\hbar = h/2$ — постоянная Планка, θ_{ij} — угол между вектором \mathbf{r}_{ij} , соединяющим ядра, и направлением магнитного поля \mathbf{H} . Наиболее сильное взаимодействие имеет место, когда $\mathbf{r}_{ij} \parallel \mathbf{H}$, 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], угол 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 (4) следует, что расщепление линий ЯМР в такой конфигурации составляет $\Delta\nu = 3\mu_0 \gamma_N^2 \hbar / 16\pi^2 r_{ij}^3 = 560 \text{ Гц}$. В конфигурации $\mathbf{H} \parallel [111]$ $\Delta\nu = 3\mu_0 \gamma_N^2 \hbar / 8\pi^2 r_{ij}^3 = 1120 \text{ Гц}$, 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 $\Delta\nu_{dd} \sim 1000 \text{ Гц}$, $T_2 \sim 300 \text{ с}$ — время ядерной спин-спиновой релаксации. Среднее расстояние между ядрами ^{29}Si может быть оценено по формуле $a \approx N_N^{-1/3} = (8f/d^3)^{-1/3} = 3.35 \text{ нм}$, где N_N — концентрация ядер ^{29}Si , 8 — число атомов в ячейке кристаллической структуры алмаза, $d = 0.543 \text{ нм}$ — постоянная решетки кремния, $f = 76\%$ — 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.

Из рис. 5 следует, что исследуемые нами ширины линий в деформированных кристаллах лежат в том же диапазоне, что и 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 1, в то время как спин донорной примеси фосфора в [18] равен 1/2. Поэтому при одинаковых концентрациях фосфора в [18] и деформационных дефектов в нашей работе электронно-ядерное диполь-дипольное взаимодействие должно быть больше для деформационных дефектов.

5. Заключение

В пластически деформированных изотопно-обогащенных кристаллах ^{29}Si (76%) обнаружены парамагнитные дефекты нового типа с анизотропными спектрами ЭПР и значительной шириной линий (до 1 кЭ).

Эффективные g -факторы линий спектра ЭПР свидетельствуют о том, что деформационные дефекты имеют электронный спин $S = 1$ и являются примесными обменно связанными кластерами. Ширина линии ЯМР определяется электронно-ядерным и ядерным диполь-дипольным взаимодействиями.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-07-12027).

Список литературы

- [1] B.K. Kane. Nature, **393**, 133 (1998).
- [2] T.D. Ladd, J.R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe, K.M. Itoh. Phys. Rev. Lett., **89**, 017 901 (2002).
- [3] K.M. Itoh. Sol. St. Commun., **133**, 747 (2005).
- [4] J. Gorman, D.G. Hasko, D.A. Williams. Phys. Rev. Lett., **95**, 090 502 (2005).
- [5] E. Abe, K.M. Itoh, J. Isoya, S. Yamasaki. Phys. Rev. B, **70**, 033 204 (2004).
- [6] A.M. Tyryshkin, S.A. Lyon, A.V. Astashkin, A.M. Raitsimring. Phys. Rev. B, **68**, 193 207 (2003).
- [7] T.D. Ladd, D. Maryenko, Y. Yamamoto, E. Abe, K.M. Itoh. Phys. Rev. B, **71**, 014 401 (2005).
- [8] T. Sekiguchi, S. Yoshida, K.M. Itoh. Phys. Rev. Lett., **95**, 106 101 (2005).
- [9] A.S. Verhulst, I.G. Rau, Y. Yamamoto, K.M. Itoh. Phys. Rev. B, **71**, 235 206 (2005).
- [10] H. Hayashi, W. Ko, T. Itahashi, A. Sagara, K.M. Itoh, L.S. Vlasenko, M.P. Vlasenko. Phys. Status Solidi C, **3**, 4388 (2006).
- [11] A.E. Demytyev, D.G. Cory, C. Ramanathan. Phys. Rev. Lett., **100**, 127 601 (2008).
- [12] D.R. McCamey, J. van Tol, G.W. Morley, C. Boehme. Phys. Rev. Lett., **102**, 027 601 (2009).

- [13] A.S. Verhulst, D. Maryenko, Y. Yamamoto, K.M. Itoh. Phys. Rev. B, **68**, 054 105 (2003).
- [14] G. Wolfowicz, A.M. Tyryshkin, R.E. George, H. Riemann, N.V. Abrosimov. Nature Nanotechnology, **8**, 561 (2013).
- [15] J.J. Pla, K.Y. Tan, J.P. Dehollain et al. Nature, **496**, 334 (2013).
- [16] J.J. Pla, K.Y. Tan, J.P. Dehollain et al. Nature **489**, 541 (2012).
- [17] S. Simmons, H. Wu, J.J.L. Morton. Phil. Trans. Royal Soc. A, **370**, 4794 (2012).
- [18] H. Hayashi, T. Itahashi, K.M. Itoh, L.S. Vlasenko, M.P. Vlasenko. Phys. Rev. B, **80**, 045 201 (2009).
- [19] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, J. Wrachtrup. Phys. Rev. Lett., **92**, 076 401 (2004).
- [20] Н.Т. Баграев, А.И. Гусаров, В.А. Машков. ЖЭТФ, **92**, 968 (1987).
- [21] A. Goltzené. Revue Phys. Appl., **22**, 469 (1987).
- [22] В.А. Гражулис, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, **60**, 1150 (1971).
- [23] С.В. Броуде, В.А. Гражулис, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян. ЖЭТФ, **66**, 1469 (1974).
- [24] Л.Д. Богомолова, В.Н. Лазукин, И.В. Чепелева. УФН, **83**, 433 (1964).
- [25] P.J. Caplan, E.H. Poindexter, V.E. Deal, R.R. Razouk. J. Appl. Phys., **50**, 5847 (1979).
- [26] K. Keunen, A. Stesmans, V.V. Afanas'ev. Appl. Phys. Lett., **98**, 213 503 (2011).
- [27] K. Keunen, A. Stesmans, V.V. Afanas'ev. Appl. Phys. Lett., **98**, 213 503 (2011).
- [28] А.И. Дмитриев, А.А. Скворцов, О.В. Коплак, Р.Б. Моргунов, И.И. Проскуряков. ФТТ, **53**, 1473 (2011).
- [29] G.E. Pake. J. Chem. Phys., **16**, 327 (1948).
- [30] О.В. Конончук, В.И. Орлов, О.В. Феклисова, Е.Б. Екимов, Н.А. Ярыкин. ФТП, **30**, 256 (1996).
- [31] Э.А. Штейнман. ФТТ, **47**, 9 (2005).
- [32] С.И. Рембеза. Парамагнитный резонанс в полупроводниках (М., Металлургия, 1988).
- [33] H.J. von Bardeleben, J.L. Cantin. Brazilian J. Phys., **27**, 314 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Deformation paramagnetic defects in $Fz\text{-}^{29}\text{Si} : P$ crystals

O.V. Koplak⁺, A.I. Dmitriev⁺, S.G. Vasiliev⁺, E.A. Shteinmann*, S.I. Alekseev*, R.B. Morgunov⁺

⁺ Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

* Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences 142432 Chernogolovka, Russia
• Eurasian Open Institute, 109052 Moscow, Russian

Abstract Paramagnetic defects of the new type generated under plastic deformation (at 1223 K) of isotope enriched crystals $Fz\text{-Si} : P$ (^{29}Si 76%) were studied. Anisotropic spectra of electron paramagnetic resonance of these defects indicate doping origin of these defects and spin $S = 1$. Spectra of nuclear magnetic resonance are Pake doublets split by nuclear spin–spin interaction and broadened by electron–nuclear dipole–dipole relaxation.