

Влияние пластической деформации на магнитные свойства и дислокационную люминесценцию изотопно-обогащенного кремния $^{29}\text{Si} : \text{B}$

© О.В. Коплак⁺, Э.А. Штейнман^{*}, А.Н. Терещенко^{*}, Р.Б. Моргунов^{+‡¶}

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

^{*} Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

[‡] Московский государственный гуманитарный университет им. М.А. Шолохова,
109240 Москва, Россия

(Получена 12 января 2015 г. Принята к печати 5 февраля 2015 г.)

Обнаружена корреляция температурных зависимостей интенсивности линии $D1$ дислокационной люминесценции и магнитного момента пластически деформированных изотопно-обогащенных кристаллов $^{29}\text{Si} : \text{B}$. Установлено, что магнитная восприимчивость деформированных кристаллов, полученная интегрированием спектров электронного парамагнитного резонанса, и интенсивность линии $D1$ претерпевают схожие немонотонные вариации при изменении температуры в диапазоне 20–32 К.

1. Введение

Интерес к исследованию магнитного резонанса в изотопно-обогащенных кристаллах кремния возобновился в последние годы в связи с тем, что ядерные спины в кремнии имеют весьма значительные времена спиновой релаксации (до нескольких секунд при комнатной температуре) [1–3]. Это условие является одним из главных критериев работоспособности квантовых компьютеров, оцениваемых по списку D.P. DiVincenzo [4]. Предложенные модели полностью кремниевого квантового компьютера [5,6] основаны на сохранении информации в подсистеме ядерных спинов. Совершение логических операций в этой среде может быть произведено при помощи электронного парамагнитного резонанса или двойного электронно-ядерного резонанса преднамеренно вводимых парамагнитных центров, связанных с ядрами сверхтонким взаимодействием [6]. Обычно в качестве таких центров рассматривается донорная или акцепторная примесь. Поскольку примесь располагается в кристалле хаотично, это затрудняет создание линейных цепочек электронных спинов, используемых в качестве ключей для считывания информации из ядерной подсистемы [5,6]. Атомарные цепочки атомов фосфора все же были созданы на поверхности кремния и дали основу для проведения простейших логических операций в кристаллах ^{29}Si . Значительно более простая и дешевая технология создания таких линейных парамагнитных объектов может быть предложена с учетом давно известного факта существования спинов в ядрах дислокаций в кремнии. Дислокации в деформированных кристаллах представляют собой естественные линейные парамагнитные объекты с расстояниями между соседними спинами ~ 10 параметров кристаллической решетки [7,8]. Хотя парамагнитный резонанс в изотопно-

обогащенных кристаллах кремния с дислокациями начали исследовать довольно давно [9], о магнитных и оптических свойствах дислокаций и других деформационных дефектов в нем известно немного. В недавних работах [10–12] была описана немонотонность температурной зависимости парамагнитной части магнитной восприимчивости, которая наблюдается в деформированных кристаллах изотопного кремния $^{29}\text{Si} : \text{P}$. Факт существования немонотонной температурной зависимости магнитного момента и магнитной восприимчивости может означать существование определенных спин-спиновых взаимодействий между электронами, локализованными на дислокациях. Наличие (или отсутствие) таких взаимодействий в значительной мере определяет пригодность (или непригодность) дислокаций в квантовом компьютеринге, а также открывает дополнительные возможности управления цепочками спинов. В данной работе сообщается о наблюдении немонотонной температурной зависимости интегральной интенсивности спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) $\chi(T)$ в кристаллах $^{29}\text{Si} : \text{B}$, а также о корреляции $\chi(T)$ с температурной зависимостью интенсивности люминесценции $I(T)$ центров на дислокациях, которым отвечает известная линия $D1$ [13].

2. Методика экспериментов и приготовление образцов

Спектры ЭПР были записаны на спектрометре Bruker EMX, оснащенный гелиевым криостатом Oxford Instruments ESR-900, в виде зависимостей первой производной поглощенной в образце сверхвысокочастотной (СВЧ) мощности dP/dH от магнитного поля H . Эксперименты проводились при частоте СВЧ поля 9.48 ГГц и частоте модуляции 100 кГц при температурах $T = 8–300$ К. Амплитуда модуляции составляла 5 Э,

¶ E-mail: morgunov2005@yandex.ru

т.е. была значительно меньше ширины регистрируемых линий. Чувствительность спектрометра составляла $2 \cdot 10^{11}$ спин/Э при $T = 8$ К. Образцы располагали в пучности магнитной составляющей СВЧ поля в прямоугольном резонаторе H_{102} . Для подсчета эффективного числа спинов в пластически деформированных монокристаллах кремния и калибровки чувствительности спектрометра был использован парамагнитный монокристаллический образец $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Измерения магнитного момента M образцов проводили на сверхпроводящем квантовом интерференционном магнитометре (СКВИД) марки MPMX 5XL фирмы Quantum Design в постоянном магнитном поле $H = 10$ кЭ в диапазоне температур $T = 2-300$ К.

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) проводились в температурном интервале от 6 до 60 К по стандартной фазочувствительной методике с охлаждаемым германиевым фотосопротивлением в качестве детектора. Фотолюминесценция возбуждалась излучением полупроводникового лазера с длиной волны $\lambda = 920$ нм при плотности мощности возбуждения 10 мВт/мм². Диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял 0.5 мм.

В опытах были использованы монокристаллы кремния зонной плавки (Fz) с размерами $1 \times 5 \times 15$ мм, с длинным ребром (110) и плоскостью 5×15 мм с ориентацией (111). Концентрация бора была $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Концентрация магнитного изотопа ²⁹Si в этих кристаллах составляла 73%, а общая концентрация немагнитных изотопов ²⁸Si, ³⁰Si составляла 27%. Монокристаллы Fz-²⁹Si:В деформировались методом 3-точечного изгиба при температуре 950°C в керамической печи в атмосфере аргона до плотности дислокаций в центре образца $N_d \approx 2 \cdot 10^7$ см⁻². Кристаллы, используемые для измерений магнитного момента в магнетометре, а также для исследования спектров ФЛ подвергались двукратному деформированию ($N_d \sim 10^8$ см⁻²), а в опытах по исследованию спектров ЭПР кристаллы были деформированы однократно. Образцы Fz-²⁹Si:В были идентичными, поскольку были вырезаны из соседних участков одного слитка. Слой, близкий к деформирующим опорам, был снят шлифовкой.

3. Результаты и обсуждение

Спектры ЭПР примеси бора в кремнии хорошо известны для недеформированных кристаллов [14], в том числе они изучались в изотопно чистых кристаллах ²⁸Si:В (99.98%) [15,16]. Известно, что подзоны двух групп дырок бора с различной эффективной массой („легких“ и „тяжелых“) расщепляются магнитным полем на ряд состояний |1)–|4), отвечающих различным энергиям (рис. 1, a). Полный угловой момент атомов В составляет $J = 3/2$. При этом в экспериментах регистрируются линии лишь от двух групп межподзонных и внутрizonных переходов с изменением проекции магнитного момента атомов бора на величину $\Delta m = \pm 1$ и $\Delta m = \pm 2$.

На рис. 1, b показаны спектры ЭПР в недеформированных кристаллах в ориентации магнитного поля спектрометра вдоль [100] и в деформированных кристаллах в ориентациях [100] и [001] при 9 К. Известно, что

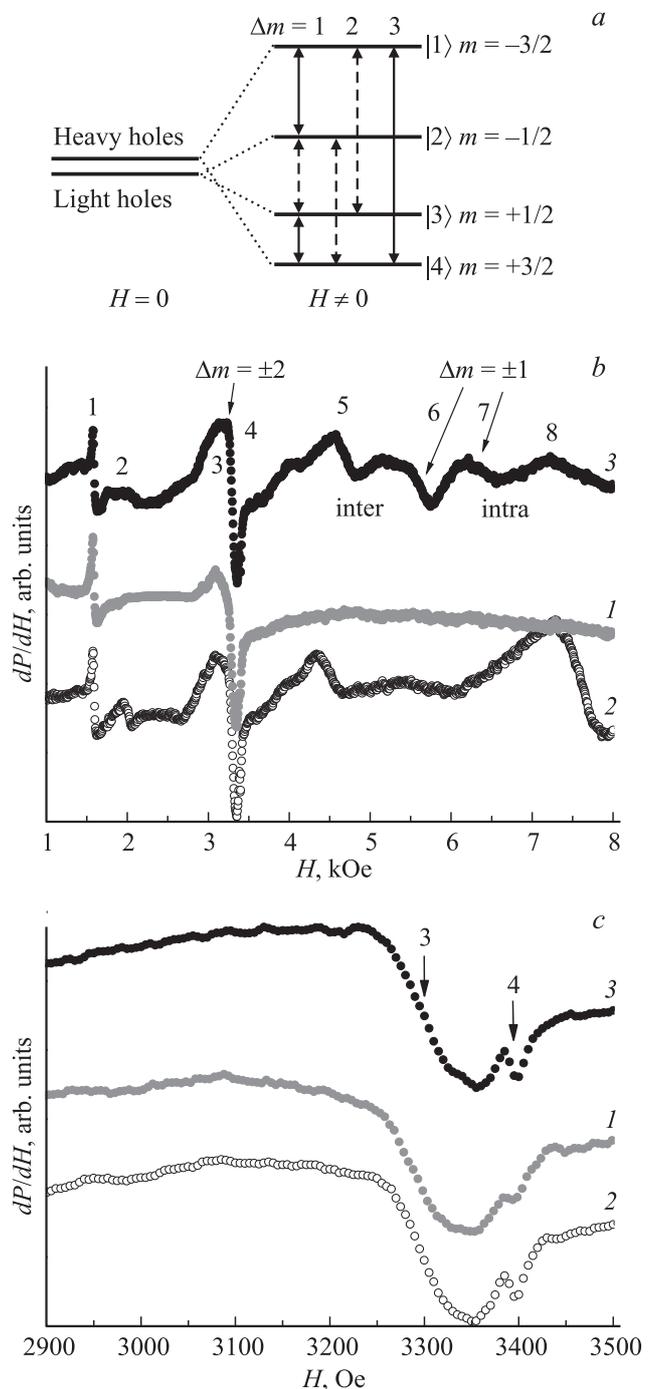


Рис. 1. a — схематическое изображение энергетических подзон „легких“ и „тяжелых“ дырок, а также зеемановского расщепления уровней и переходов между ними (см. текст). b — спектры ЭПР при 9 К до (1) и после (2, 3) однократной деформации. c — фрагменты спектров 1–3, свидетельствующие о росте линии 4 после пластической деформации. (b, c): ориентация магнитного поля спектрометра вдоль направлений [001] (1, 2) и [100] (3).

резонансные линии при $H = 5700$ и 6500 Э (линии 6, 7) возникают в результате наложения двух межподзонных переходов $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ и $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ с $\Delta m = 1$ и двух внутризонных переходов $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ с $\Delta m = 1$ [17,18]. Еще две линии вблизи $H = 3350$ Э (рис. 1, *b*) отвечают суперпозиции двух групп „запрещенных“ переходов с изменением проекции магнитного момента $\Delta m = 2$ (линии 3 и 4). Эти линии наблюдались ранее в условиях измерений ЭПР в механически нагруженных кристаллах [19] и наблюдаются нами в недеформированных кристаллах, по-видимому, в результате существования в них остаточных напряжений. Случайным распределением внутренних напряжений, от которых зависит резонансное поле, объясняется значительная ширина наблюдаемых нами резонансных линий. Отметим, что относительная амплитуда линии 4 возрастает в результате дополнительной деформации кристаллов в наших опытах (рис. 1, *c*). Помимо упомянутых линий после деформации возникает более сложная структура спектра ЭПР, который содержит дополнительные линии 1, 2, 5, 8. Мы связываем их с различными группами деформационных дефектов, которые с помощью механических напряжений сдвигают резонансное поле акцепторов на разную величину в зависимости от ориентации дефектов по отношению к магнитному полю. Эти дополнительные линии также являются достаточно уширенными, чтобы отнести их к резонансу на атомах бора, однако возникающему в областях, искаженных механическими напряжениями дефектов, которые имеют место и после разгрузки кристалла.

В данной работе нас интересовала температурная зависимость спектра ЭПР. Для ее анализа спектр был дважды проинтегрирован с целью получения значения магнитной восприимчивости исследуемых дефектов χ , действительная часть которой прямо пропорциональна второму интегралу спектра ЭПР. Далее спектры ЭПР записывали при разных температурах вплоть до температуры 60 К, выше которой линии уширялись настолько, что достоверное интегрирование становилось невозможным из-за их малой амплитуды, сопоставимой с шумом. Получившаяся зависимость $\chi(T)$ показана на рис. 2, *a*. Она имеет максимум при 28–29 К. Ранее в деформированных [10–12] и преднамеренно недеформированных [17,20] кристаллах Si:P обнаруживали аналогичные максимумы зависимостей $\chi(T)$ в диапазоне температур 18–40 К.

Результаты измерений температурных зависимостей магнитного момента M образца до деформации, после однократной и двукратной деформации показаны на рис. 2, *b*. На этих зависимостях, в отличие от магнитной восприимчивости, не наблюдается немонотонностей при 20–30 К. Однако видно систематическое изменение низкотемпературной части зависимости $M(T)$ по мере увеличения степени пластической деформации (см. вставку на рис. 2, *b*). До деформации зависимость $M(T)$ могла быть описана законом Кюри–Вейсса, отвечающим локализованным парамагнитным центрам, в то время

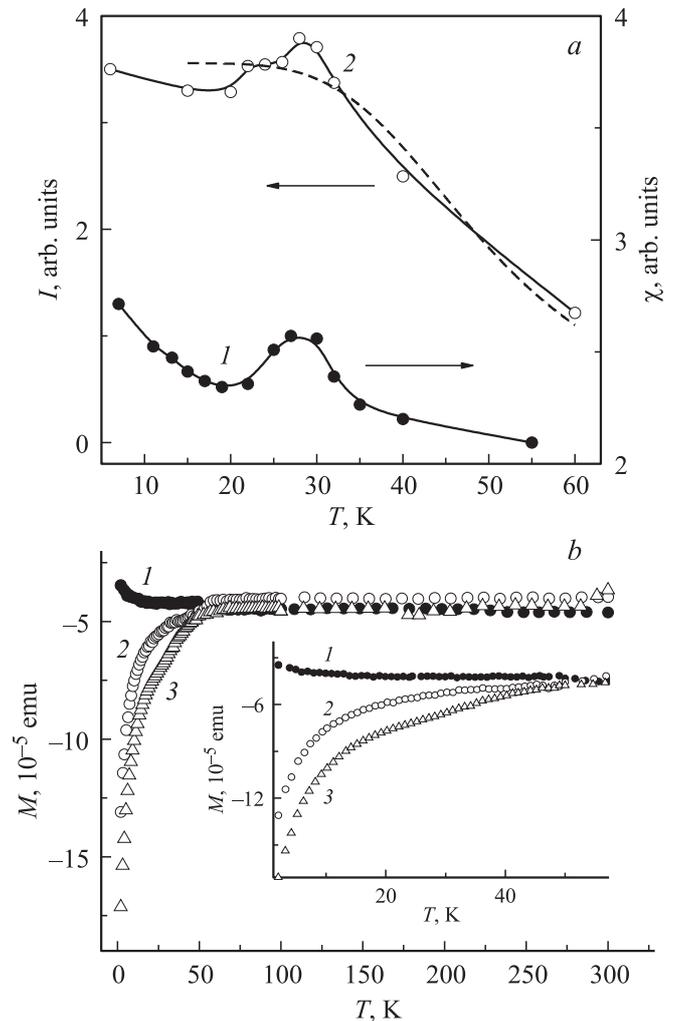


Рис. 2. *a* — температурные зависимости магнитной восприимчивости χ деформированного образца, полученной двойным интегрированием спектра ЭПР (I), и интенсивности люминесценции I линии $D1$ после двукратной деформации (2); штриховая линия — аппроксимация функцией (см. текст); зависимости нормированы для удобства сравнения в одной шкале. *b* — температурные зависимости магнитного момента образца, полученные в СКВИД-магнетометре в постоянном магнитном поле 10 кЭ: 1 — до деформации, 2 — после однократной деформации, 3 — после двукратной деформации; на вставке — низкотемпературные фрагменты этих зависимостей.

как после деформации она принимает существенно иную форму. Знак этих изменений (уменьшение восприимчивости при низких температурах) говорит в пользу увеличения антиферромагнитных взаимодействий между парамагнитными центрами по мере увеличения степени деформации. Это согласуется с результатами спектроскопии ЭПР, поскольку максимум зависимости $\chi(T)$ также может быть объяснен антиферромагнитными взаимодействиями в парах или более сложных комплексах дефектов с перекрывающимися волновыми функциями (т. е. на расстояниях порядка параметра кристаллической решетки друг от друга). Кроме того, на зависимо-

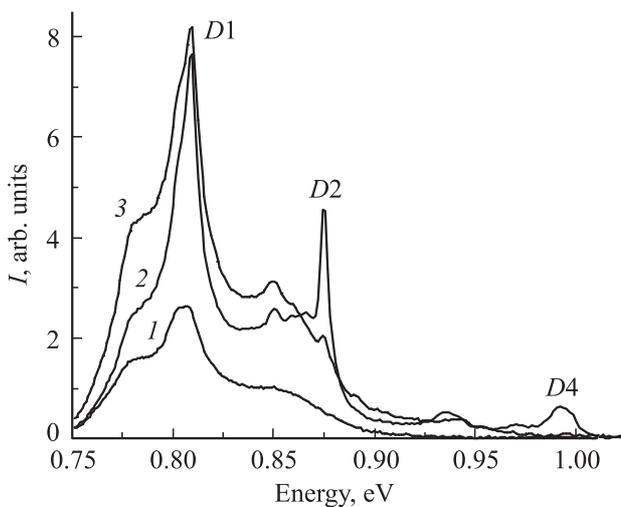


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции деформированного образца кремния при температурах 6 (2), 28 (3), 60 К (1).

сти $M(T)$, полученной после двукратной деформации (рис. 2, *b*, кривая 3) на фоне возрастающего участка при $T = 20\text{--}30$ К вполне различимы признаки дополнительного вклада, который выглядит как экстремум на кривой $M(T)$ и вполне может отвечать центрам, проявляющим максимум на температурных зависимостях магнитной восприимчивости.

Спектры фотолюминесценции деформированного кристалла $^{28}\text{Si}:\text{B}$ показаны на рис. 3. Для сравнения на данном рисунке приведены спектры ФЛ при трех различных температурах (указаны в подписи к рисунку) после двукратной пластической деформации образца. Наблюдается „стандартный“ набор линий дислокационной люминесценции $D1$, $D2$, $D4$. Высокая плотность дислокаций в кристалле приводит к уширению линий люминесценции, особенно в длинноволновой области спектра. С ростом температуры наблюдается различное поведение интенсивности линий дислокационной люминесценции: в то время как интенсивность линий $D2$ и $D4$ уменьшалась во всем исследуемом интервале температур, интенсивность линии $D1$ росла в интервале температур $20\text{--}30$ К. Из рис. 3 хорошо видно, что интенсивность спектра в области линии $D1$ при температуре 28 К заметно выше, чем при 6 К. Такая немонокотонная вариация интенсивности линии дислокационной люминесценции $D1$ с ростом температуры показана на рис. 2, *a* в сравнении с интегральным сигналом ЭПР. Из этого сравнения видно, что наблюдается корреляция между температурным поведением интенсивности фотолюминесценции $I(T)$ и спиновой восприимчивостью акцепторных центров. Следует заметить, что немонокотонные зависимости $I(T)$ наблюдаются также и до преднамеренной деформации кристаллов. Это объясняется предысторией кристаллов, в которых присутствовала небольшая плотность дислокаций до их деформации (об этом свидетельствует наличие линий $D1$, $D2$, $D4$ в спек-

трах ФЛ недеформированных образцов). В литературе относительное изменение интенсивности фотолюминесценции линий $D1$ и $D2$ принято описывать в рамках модели диссоциации электронно-дырочных пар в дислокационной зоне с ростом температуры [18]. Согласно этой модели, относительное изменение интенсивности фотолюминесценции линий $D1/D2$ подчиняется формуле

$$I(T)/I(0) = 1 + aT^{3/2} \exp(-E/kT),$$

где a — константа, E — энергия связи пары, k — постоянная Больцмана. Аппроксимация этой формулой экспериментальной зависимости $I(T)$ линии $D1$ после двукратной деформации кристалла показана штриховой линией на рис. 2, *a*. Видно, что общепринятая модель не описывает полученные нами данные.

В работе [21] были получены экспериментальные данные, позволившие предложить модель, в соответствии с которой рекомбинация, дающая полосы дислокационной люминесценции $D1$ и $D2$, происходит между мелкими состояниями, отщепленными от минимума зоны проводимости упругими полями 90° - и 30° -градусных частичных дислокаций и глубоким состоянием в ядре 90° -градусной частичной дислокации. В спектрах ЭПР ширина линий и их перекрытие также существенно зависят от упругих полей дислокаций, что приводит в конечном итоге к сложной структуре спектра ЭПР, возникающей в результате возбуждения одновременно двух переходов и спиновой релаксации в четырехуровневой системе акцепторов бора [15,16].

Можно предполагать, что симбатные температурные вариации магнитной восприимчивости акцепторов и дислокационной люминесценции вызваны изменением концентрации свободных носителей, от наличия которых зависит и парамагнетизм бора, и люминесценция дислокационных центров. Пластическая деформация увеличивает концентрацию оборванных связей в дислокационных ядрах и, как следствие, потенциальных мест для захвата носителей заряда. Увеличенная плотность может приводить к антиферромагнитной компенсации части спинов носителей заряда, расположенных в соседних узлах. Этим может объясняться антиферромагнитный характер зависимости $M(T)$ (рис. 2, *b*), демонстрирующей резкое уменьшение магнитного момента при низких температурах. В то же время, обменно-связанные пары носителей заряда, локализованных в дислокационном ядре, не могут принимать участие в излучательных процессах, что и обеспечивает обнаруженную нами корреляцию магнитных и электрических свойств.

4. Заключение

Обнаружены изменения спектров ЭПР и магнитного момента кристаллов $^{29}\text{Si}:\text{B}$ по мере увеличения степени пластической деформации. Установлено, что температурные зависимости линии $D1$ дислокационной люминесценции характеризуются немонокотонностью в том же

диапазоне 20–32 К, что и интегральная интенсивность линий в спектре ЭПР. Предполагается, что симбатное поведение спектров ЭПР и фотолюминесценции связано с участием в формировании спектров одних и тех же групп парамагнитных центров, наличие которых зависит от деформации кристаллов. Установлено, что по мере деформирования кристаллов температурная зависимость магнитного момента образца сменяется от закона Кюри–Вейсса к качественно иному виду, объясняемому антиферромагнитным взаимодействием между центрами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-07-12027 и 14-03-131004).

Список литературы

- [1] E. Abe, K.M. Itoh, J. Isoya, S. Yamasaki. *Phys. Rev. B*, **70**, 033 204 (2004).
- [2] A.M. Tyryshkin, S.A. Lyon, A.V. Astashkin, A.M. Raitsimring. *Phys. Rev. B*, **68**, 193 207 (2003).
- [3] A.M. Tyryshkin, S. Tojo, J.J.L. Morton, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, T. Schenkel, M.L.W. Thewalt, K.M. Itoh, S.A. Lyon. *Nature Materials*, **11**, 143 (2012).
- [4] D.P. DiVincenzo. *Fortschr. Phys.*, **48**, 771 (2000).
- [5] S. Simmons, R.M. Brown, H. Riemann, N.V. Abrosimov, P. Becker, H.-J. Pohl, M.L.W. Thewalt, K.M. Itoh, J.J.L. Morton. *Nature*, **470**, 69 (2011).
- [6] T.D. Ladd, J.R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe, K.M. Itoh. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 017 901 (2002).
- [7] В.А. Гражулис, Ю.А. Осипьян. *ЖЭТФ*, **60**, 1150 (1971).
- [8] С.В. Броуде, В.А. Гражулис, В.В. Кведер, Ю.А. Осипьян. *ЖЭТФ*, **66**, 1469 (1974).
- [9] N.T. Vagraev, L.S. Vlasenko. *JETP*, **56**, 1266 (1982).
- [10] О.В. Коплак, А.И. Дмитриев, Р.Б. Моргунов. *ФТТ*, **57**, 95 (2015).
- [11] O. Koplak, R. Morgunov. *Silicon*, DOI: 10.1007/s12633-014-9208-0 (2014).
- [12] О.В. Коплак, А.И. Дмитриев, С.Г. Васильев, Э.А. Штейнман, Р.Б. Моргунов. *ЖЭТФ*, **145**, 709 (2014).
- [13] Н.А. Дроздов, А.А. Патрин, В.Д. Ткачев. *Письма ЖЭТФ*, **23**, 651 (1976).
- [14] L. Bartelsen. *Phys. Status Solidi B*, **81**, 471 (1977).
- [15] H. Tezuka, A.R. Stegner, A.M. Tyryshkin, S. Shankar, M.L.W. Thewalt, S.A. Lyon, K.M. Itoh, M.S. Brandt. *Phys. Rev. B*, **81**, 161 203 (R) (2010).
- [16] A.R. Stegner, H. Tezuka, T. Andlauer, M. Stutzmann, M.L.W. Thewalt, M.S. Brandt, K.M. Itoh. *Phys. Rev. B*, **82**, 115 213 (2010).
- [17] J.D. Quirt, J.R. Marko. *Phys. Rev. B*, **7**, 3842 (1973).
- [18] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz. *Appl. Phys. A*, **36**, 1 (1985).
- [19] H. Neubrand. *Phys. Status Solidi B*, **86**, 269 (1978).
- [20] H. Hayashi, T. Itahashi, K.M. Itoh, L.S. Vlasenko, M.P. Vlasenko. *Phys. Rev. B*, **80**, 045 201 (2009).
- [21] E.A. Steinman, A.N. Tereshchenko, V.Ya. Reznik, R.J. Falster. *Phys. Status Solidi A*, **204**, 2238 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of plastic deformation on the magnetic properties and dislocation luminescence of isotopically enriched silicon $^{29}\text{Si} : \text{B}$

O.V. Koplak⁺, E.A. Shteynman*, A.N. Tereshchenko*, 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

[‡] Sholokhov Moscow State University for the Humanities, 109240 Moscow, Russia

Abstract A correlation of the temperature dependences of the *D1* band intensity of dislocation luminescence and the magnetic moment of plastically deformed isotopically enriched $^{29}\text{Si} : \text{B}$ crystals was found. It was established that the magnetic susceptibility of deformed crystals obtained by integrating the spectra of electron paramagnetic resonance, and intensity of the *D1* line undergo similar non-monotonic changes with temperature variations in the range 20–30 K.