

Изотопная инженерия кремния

Коплак Оксана Вячеславовна

Хорошо известный закон Мура, описывающий взрывной экспоненциальный темп миниатюризации полупроводниковых приборов, достиг отметки в 10 nm [1] и обещает продемонстрировать эпоху окончания инженерного развития полупроводниковой электроники, основанной на совершенствовании переключения электрических токов. Не изменяя физических принципов полупроводниковых приборов, их создатели неизбежно сталкиваются с двумя фундаментальными препятствиями: 1) отсутствие удовлетворительного температурного режима при высоких плотностях наноразмерных полупроводниковых элементов схемы [2], 2) приближение к атомарному размеру элементарных приборов, заставляющее задуматься о квантово-механических эффектах, значительно отличающих новые типы приборов от классической электроники. Квантовый компьютеринг в кристаллах кремния, обогащенных магнитным изотопом Si^{29} – одно из горячих направлений современной науки. Задача хранения и обработки информации по законам квантовой механики в результате редукиции волновых функций частиц и развития математического аппарата и программного обеспечения для таких компьютеров [3]. 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 часов 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 не много.

Целью работы было создание экспериментальных условий для управления электронной спиновой динамикой локализованных центров и носителей заряда, реализующих квантовые логические операции, а также поиск взаимосвязи электронных процессов с ядерной спиновой динамикой в полупроводниковых гетероструктурах.

В исследованиях были использованы редкие и дорогие монокристаллы кремния. Это позволяло произвести такие эксперименты, которые недоступны большинству исследователей (деформацию образцов, сканирование атомным силовым микроскопом протяженных участков, сравнение окисленных и неокисленных участков одного и того же образца и др.).

Оригинальность и новизна наших исследований заключается в том, что комплекс современных методик был применен к изотопно-обогащенным кристаллам кремния, окисление и пластическая деформация которых не изучалась до начала нашего проекта. Ядерное диполь-дипольное взаимодействие [8] и электронно-ядерное взаимодействие со спинами парамагнитных дефектов [9] являются основными управляющими каналами квантового компьютеринга в полностью кремниевом устройстве. В последнее время основные усилия были сфокусированы на исследовании кристаллов $^{29}\text{Si:P}$ потому, что в этой системе электронные и ядерные спины равны $1/2$, и теоретические расчеты их поведения относительно просты. Инженерия квантовых приборов на основе кристаллов $^{29}\text{Si:B}$ более сложна, поскольку спины дырок составляют $S = 3/2$. Высокие значения ядерных спинов двух стабильных изотопов бора ^{10}B и ^{11}B ($I_{10\text{B}} = 3$ и $I_{11\text{B}} = 3/2$, соответственно), а также вклад спин-орбитального взаимодействия в расщепление подзон дырок на «легкие» и «тяжелые» дырки осложняют количественную оценку квантово-логических операций в таких системах. Однако именно это и делает привлекательной систему с высокими значениями спинов для экспериментального исследования, поскольку, согласно оценкам [6], следует ожидать усиления квантовой запутанности в кристаллах $^{29}\text{Si:B}$. Многие эксперименты, осуществляемые в кристаллах $^{29}\text{Si:B}$, были реализованы в условиях сильного легирования акцепторной примесью $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, когда поведение носителей заряда и их взаимодействие с ядрами имеет металлический характер. В наших экспериментах были использованы слабо легированные бором ($2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) кристаллы ^{29}Si . Кроме того, дополнительно было введено $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ парамагнитных деформационных дефектов, стимулирующих электронно-ядерные взаимодействия и изменяющих кинетику релаксации ядерных спинов. Новизна этой части исследований заключается также в том, что парамагнитные центры на дислокациях и точечных парамагнитных дефектах, генерируемых при деформации, являются хорошо локализованными, в отличие от донорных и акцепторных волновых функций, которые включают, как орбитальные компоненты атомов бора, так и примесь волновой функции свободной частицы $\psi(x, t) \sim A \exp(- (2\pi i/h)(Et - px))$ (h –

константа Планка, E энергия частицы, t время, x координата, p импульс). Отметим, что волновые электронные волновые функции доноров и акцепторов в кремнии «накрывают» тысячи ядер, создавая естественный многоядерный кубит и обеспечивая высокоскоростное считывание квантовой информации с помощью методов электронного спинового резонанса, несмотря на медленную динамику ядерных спинов [8, 9].

Получены следующие основные результаты [10-15]:

1. Влияние магнитного поля на химические реакции на поверхности кристаллов (Cz)Si заключается в изменении концентрации кислородных комплексов и химических элементов с высоким сродством к кислороду. Разделены и идентифицированы два независимых релаксационных процесса, подверженных действию магнитного поля: разрушение химических связей в нестабильных кластерах атомов на поверхности и реакции между ионами парамагнитных примесей на поверхности кремния. Обнаруженные эффекты в магнитном поле объясняются с точки зрения теории спин-зависимых химических реакций между кислородными комплексами, которые являются промежуточными продуктами реакции.

2. Пластическое деформирование изотопно-обогащенных кристаллов ^{29}Si (76 %) изгибом при температуре 950 °С приводит к формированию парамагнитных дефектов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) этих дефектов анизотропны и обладают значительной шириной (до 1 кЭ). Поэтому мы предполагаем, что в нашей работе обсуждается новый тип парамагнитных деформационных дефектов в кремнии. Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в деформированных кристаллах представляют собой дублеты Пейка, расщепленные спин-спиновым ядерным взаимодействием. Оценки показывают, что уширение линий ЭПР не может объясняться сверхтонким взаимодействием электронных и ядерных спинов, в то время, как ширина спектров ЯМР хорошо согласуется с оценками диполь-дипольного ядерного механизма релаксации.

3. Пластическая деформация кристаллов кремния изгибом и одноосным сжатием приводит к значительному уширению распределений изотопов ^{28}Si и ^{29}Si в приповерхностных слоях ~ 10 нм. Одновременно с перераспределением изотопов после пластической деформации наблюдается сдвиг максимума в распределении оксида $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ вблизи поверхности кристалла. Причиной перераспределения изотопа ^{29}Si вглубь кристалла с поверхности является его включенность в кислородные комплексы $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$, перемещение которых под действием дислокаций в объем образца способствует обогащению изотопом ^{28}Si и обеднению изотопом ^{29}Si поверхностного слоя.

3. В монокристаллах Si:B, обогащенных изотопом ^{29}Si восстановление намагниченности в подсистеме ядерных спинов, насыщенной радиочастотными импульсами, подчиняется степенному закону при 300 К, в то время как при 500 К наблюдается примесь экспоненциальной компоненты релаксации

намагниченности. Степенной закон релаксации ядерных спинов соответствует прямому взаимодействию между спинами ядер и спинами деформационных дефектов. Примесь процесса, соответствующего экспоненциальной кинетике, отвечает релаксации ядерных спинов путем спиновой диффузии и взаимодействию ядерных спинов со спинами однородно распределенных акцепторов бора. Пластическая деформация кристаллов приводит также к появлению множественных линий ЭПР, отвечающих запрещенным переходам как в подзонах «легких» и «тяжелых» дырок, так и между этими подзонами. Кроме линий, отвечающих известным переходам между дырочными уровнями, появляются дополнительные линии неизвестной природы.

4. В кристаллах кремния с естественной распространенностью изотопов обнаружено, что после магнитной обработки толщина пленки оксида кремния растет в 4 раза, что указывает на инициированное магнитным полем интенсивное окисление поверхности Cz-n-Si (111), которое приводит к изменению количества оксидной фазы SiO_2 . Через 7 суток после завершения магнитной обработки толщина пленки возвращается к значениям, близким к исходным, как и целый ряд механических параметров (жесткость, микротвердость, внутренние напряжения, параметр решетки и др.). Это объясняется конкуренцией релаксации внутренних напряжений и градиента химического потенциала, возникшего в результате обеднения интерфейса атомами кислорода в процессе магнитостимулированной химической реакции. Магнитное поле необратимо преобразует метастабильные кремний-кислородные комплексы, содержащиеся в кристалле до его приложения в более стабильные, энергетически выгодные дефекты.

5. Обнаружены изменения спектров ЭПР и магнитного момента кристаллов $\text{Si}^{29}\text{:B}$ по мере увеличения степени пластической деформации. Установлено, что температурные зависимости линии D1 дислокационной люминесценции характеризуются немонотонностью в том же диапазоне 20-32 К, что и интегральная интенсивность линий в спектре ЭПР. 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.

Список литературы

1. E. Abe, K. M. Itoh, J. Isoya et al., Phys. Rev. B 70, 033204 (2004).
2. A. M. Tyryshkin, S. A. Lyon, A. V. Astashkin et al., Phys. Rev. B 68, 193207 (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, and S. A. Lyon, Nature Materials 11, 143 (2012).

4. D. P. DiVinzenco, 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, and J. J. L. Morton, Nature 470, 69 (2011).
6. T.D. Ladd, J. R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe, and K. M. Itoh, Phys. Rev. Lett., 89, 017901-1(2002).
7. В.А. Гражулис, Ю.А. Осипьян, ЖЭТФ, 60, 1150 (1971).
8. С.В. Броуде, В.А. Гражулис, В.В. Кведер, и др., ЖЭТФ, 66, 1469 (1974).
9. N.T. Bagraev, L.S. Vlasenko, ЖЭТФ, 56, 1266(1982).
10. Koplak O.V., Dmitriev A.I., Kakeshita T., Morgunov R.B. Magnetic field effect on spin dependent conversion of nonequilibrium Si–O chemical bonds on the Czochralski-grown Si crystal surface, Journal of Applied Physics, V.110, P. 044905-1-8, 2011.
11. Koplak O, Morgunov R, Buchachenko A, Magnetic isotope and magnetic field effects on the silicon oxidation, Chemical Physics Letters 2013, 560, 29-31.
12. Morgunov R., Koplak O., Deformation Defects Supporting Quantum Readout of ^{29}Si Nuclear Spins in Si: P Deformed Crystals, Silicon, 2015, DOI 10.1007/s12633-014-9208-0.
13. Koplak O.V., Talantsev AD, Morgunov RB, Power-law versus exponential relaxation of ^{29}Si nucleus spins in Si: B crystals, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015, [doi:10.1016/j.jmmm.2015.07.052](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.052)
14. Koplak O, Morgunov R, Distribution of ^{28}Si , ^{29}Si and ^{30}Si isotopes in subsurface layers of Si:B single crystals under plastic deformation, Chemical Physics Letters 2015, 10.1016/j.cplett.2015.10.078.
15. Morgunov R. B. , Koplak O. V. , High-temperature spin dynamics studied by solid-state nuclear resonance and electron paramagnetic resonance in ^{29}Si :B crystals, 10.1007/s10853-015-9490-2.