

Поведение доноров фосфора в объемных монокристаллических моноизотопных сплавах $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$

© А.А. Ежевский¹, П.Г. Сенников², Д.В. Гусейнов¹, А.В. Сухоруков¹, Е.А. Калинина¹, Н.В. Абросимов³

¹ Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

² Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

³ Leibniz-Institute for Crystal Growth,
12489 Berlin, Germany

E-mail: ezhevski@phys.unn.ru

Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Изучалось поведение доноров фосфора в объемных монокристаллических моноизотопных сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, ($x = 0.0039-0.05$), обогащенных бесспиновыми изотопами ^{28}Si (99.998%) и ^{72}Ge (99.984%) методом электронного спинового резонанса. Исследовалась сверхтонкая структура спектра донорного электрона, дающая информацию о плотности волновой функции донора в основном состоянии на ядре ^{31}P ($I = 1/2$), а также температурные зависимости скорости спиновой релаксации ($T = 3.5-30$ К), позволившие сделать анализ механизма релаксации продольной компоненты T_1 и величину долинно-орбитального расщепления состояния донора. Интерес к данным исследованиям вызван еще тем, что сплав $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, обогащенный бесспиновыми изотопами ($^{28}\text{Si}^{\text{iso}}\text{Ge}$, iso = 70, 72, 74, 76), является мало изученным материалом по сравнению с ^{28}Si . Нерегулярное расположение атомов германия в решетке твердого раствора SiGe и создаваемые ими локальные искажения могут нивелировать изотопические эффекты при изотопном обогащении. Однако, несмотря на уширение линий электронного спинового резонанса донорных электронов за счет случайных деформаций, создаваемых растворенными атомами германия в кремнии, в изотопно-чистых монокристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при $x = 0.39, 1.2, 2.9$ ат% наблюдались более узкие линии спектров электронного спинового резонанса по сравнению с аналогичными кристаллами с природной композицией изотопов кремния и германия.

Ключевые слова: мелкие доноры, моноизотопные кремний-германий, бесспиновые изотопы, сверхтонкое расщепление, электронный спиновый резонанс, долинно-орбитальное расщепление, электронные состояния, электронная плотность, скорости спиновой релаксации, локальные искажения.

DOI: 10.21883/FTP.2020.09.49835.27

1. Введение

Слабое спин-орбитальное взаимодействие (COB) и большие времена спиновой релаксации, совместимость с современной CMOS технологией делают кремний и твердый раствор SiGe перспективными материалами для квантовых компьютеров [1,2], основанных на спинах электронов, локализованных на донорах или в квантовых точках [3]. Обогащение матрицы кремния и SiGe бесспиновыми изотопами приводит к еще более сильной изоляции спинов кубитов от окружения, существенно увеличивая время когерентности спина T_2 .

Слои $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ применяются для создания кремниевой квантовой ямы и индуцированных затвором квантовых точек и формирования в них спиновых кубитов [4]. В настоящее время уже научились создавать одиночные и двойные квантовые точки в таких структурах и производить одно- и двухкубитовые операции, лежащие в основе работы квантового компьютера. Важной проблемой в создании полноценного квантового компьютера является проблема масштабирования спиновых электронных кубитов, которая в случае полупроводниковой

платформы может быть решена с применением CMOS (MOSFET) технологии более рационально по сравнению с другими концепциями, такими как построение кубитов на основе сверхпроводников и ионных ловушек. Так, например, согласно расчетам, приведенным в работе [5], 10^9 кубитов по CMOS технологии можно уместить на площади 5×5 мм, а для двух других способов формирования кубитов потребуются 5×5 и 100×100 м соответственно.

При создании Si/SiGe 2D электронных систем с управляемыми квантовыми точками с помощью обогащающих и обедняющих затворов предполагается, что формируемые слои однородны по структуре и составу, имеют резкие границы и минимальную шероховатость. Все эти параметры существенно влияют на величину потенциала конфайнмента, а следовательно, и на спиновые состояния и характеристики кубитов. В этой связи представляется необходимым знать, как неоднородность в распределении атомов германия может влиять на электронные состояния, поскольку возможно проникновение волновых функций электронов, локализованных в квантовых точках, в интерфейсные Si/SiGe слои.

Ранее неоднородность в распределении германия обсуждалась в работах [6–8], $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x < 0.05$), при исследовании сверхтонкого взаимодействия на примесных атомах фосфора в объемных монокристаллах, а также в эпитаксиально выращенных слоях ($x = 0.3–0.5$) в работе [9]. Однако сильное уширение линий электронного спинового резонанса (ЭСР) донорных электронов, вызванное как наличием локальных напряжений в решетке, обусловленных германием, так и магнитными ядрами ^{29}Si (4.7%) и ^{73}Ge (7.9%), за счет сверхтонких взаимодействий существенно снижает разрешение в спектрах и не дает возможности их детального изучения.

В данной работе исследовано поведение доноров фосфора в объемных монокристаллических моноизотопных сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, ($x = 0.0039–0.05$), обогащенных бесспиновыми изотопами ^{28}Si (99.998%) и ^{72}Ge (99.984%) методом ЭСР. Исследовалась сверхтонкая структура спектра донорного электрона, дающая информацию о плотности волновой функции донора в основном состоянии на ядре ^{31}P ($I = 1/2$), а также температурные зависимости скорости спиновой релаксации ($T = 3.5–30$ К), позволившие сделать анализ механизма релаксации продольной компоненты T_1 , и величину долин-орбитального расщепления состояния донора.

Интерес к данным исследованиям вызван еще тем, что сплав $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, обогащенный бесспиновыми изотопами (^{28}Si , iso = 70, 72, 74, 76), является мало изученным материалом по сравнению с ^{28}Si . Нерегулярное расположение атомов германия в решетке твердого раствора SiGe и создаваемые ими локальные искажения могут нивелировать изотопические эффекты при изотопном обогащении.

2. Методика эксперимента

Монокристаллы $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$ с концентрацией германия до 3.5 ат%, диаметром 25–30 мм и массой 100 г были получены методом Чохральского (Leibniz Institute for Crystal Growth, Berlin, Germany). Легирование фосфором ($N_P \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) производилось в процессе роста с использованием в качестве лигатуры тонкого стержня ^{28}Si , выращенного методом бестигельной зонной плавки и легированного до концентрации $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ из газовой фазы (в качестве источника фосфора использовался фосфин — PH_3). Была получена серия образцов с разным содержанием германия, обогащенных бесспиновыми изотопами ^{28}Si (99.998%) и ^{72}Ge (99.984%). Спектры ЭСР исследовались на спектрометре Bruker-EMXplus-10/12 X-диапазона в интервале $T = 3.5–30$ К (частота 9.6 ГГц).

3. Обсуждение результатов

Несмотря на уширение линий ЭСР донорных электронов за счет случайных деформаций, создаваемых растворенными атомами германия в кремнии [6–8], в изотопно-

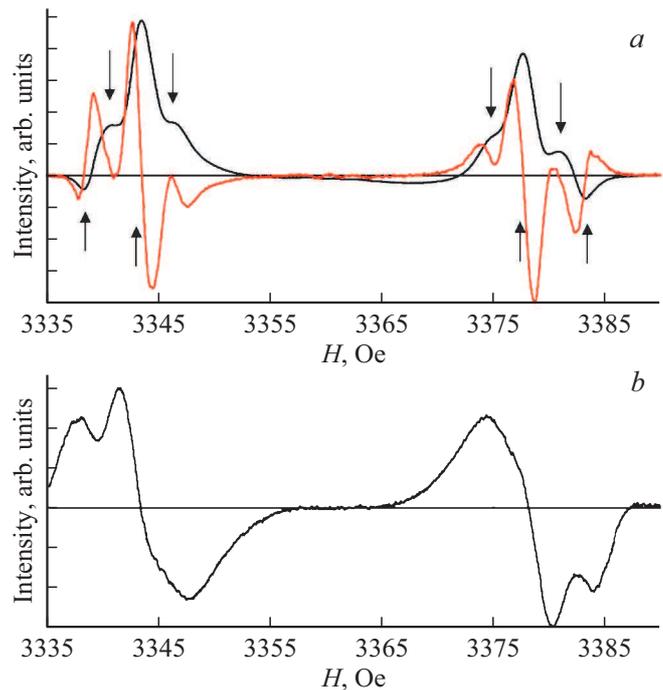


Рис. 1. *a* — линии сигнала поглощения и их производные спектра электронного спинового резонанса в $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x:\text{P}$, ($S = 1/2$, $I = 1/2$), $x = 0.011$, измеренные при $T = 12$ К. Стрелками показаны положения линий, расщепленных СТБ; *b* — производные линий спектра электронного спинового резонанса в $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x:\text{P}$, ($S = 1/2$, $I = 1/2$), $x = 0.029$ ($T = 12$ К).

чистых монокристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (^{28}Si (99.998%) и ^{72}Ge (99.984%)) при $x = 0.39, 1.2, 2.9$ ат% наблюдались более узкие линии спектров ЭСР по сравнению с аналогичными кристаллами с природной композицией изотопов кремния и германия, что позволило наблюдать спектры с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС), состоящие из пар линий СТС (ядерный спин фосфора $I = 1/2$), и идентифицировать как минимум четыре различных типа доноров фосфора в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (рис. 1), а при некоторых температурах и мощностях микроволнового поля наблюдалось до шести пар линий. Наиболее интенсивным спектрам соответствуют пары линий со сверхтонкими константами, $a_1 = 42.5$, $a_2 = 33.9$, $a_3 = 27.5$ и $a_4 = 44.4$ Э. Значение $a_1 = 42.5$ Э близко к известной изотропной сверхтонкой константе (СТК) для фосфора в чистом монокристаллическом кремнии, равной 42 Э [10], которая определяется ферми-контактным сверхтонким взаимодействием спина электрона в основном синглетном состоянии A_1 со спином ядра фосфора:

$$a + \frac{8\pi}{3} g_e g_N \mu_B \mu_N |\Psi(0)|^2, \quad (1)$$

где g_e и g_N — факторы спектроскопического расщепления для донорного электрона и ядра фосфора, μ_B и μ_N — магнетон Бора и ядерный магнетон соответственно.

Волновая функция донорного электрона

$$\Psi(r) + \sum_{j=1}^6 \alpha^{(j)} F^{(j)}(r) u^{(j)}(r) \exp(ik_0^{(j)} r), \quad (2)$$

где $u^{(j)}(r) \exp(ik_0^{(j)} r)$ — блоховская функция в j -м минимуме зоны проводимости, $F^{(j)}$ — огибающая функция донора в приближении эффективной массы и $\alpha^{(j)}$ — численные коэффициенты, описывающие вклады различных долин.

Таким образом, согласно (1), сверхтонкая константа a определяется плотностью волновой функции $|\Psi(0)|^2$ на ядре атома фосфора, равная для фосфора в кремнии $0.44 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-3}$. Поэтому в сплаве $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$ его можно отнести к фосфору, потенциал центральной ячейки которого в наименьшей степени искажен атомами германия. Два других типа доноров с СТК 33.9 и 27.5 Э следует отнести к донорам, центральная ячейка которых искажена атомами германия. Деформации, создаваемые германием, искажают потенциал центральной ячейки и структуру A_1 основного синглетного состояния фосфора, примешивая состояния триплета, и понижают плотность донорного электрона на ядре фосфора, что приводит к уменьшению константы a , вследствие уменьшения ферми-контактного взаимодействия.

Константа $a = 44.4 \text{ Э}$ свидетельствует о существовании донорных центров, у которых плотность волновой функции донорного электрона на ядре выше, чем в случае неискаженной конфигурации. Эти донорные центры появляются не только при количестве германия более 1 ат%, когда волновые функции германия начинают перекрываться, но и менее 1% (0.39%). Поведение с температурой пары линий, соответствующей такому типу донора, существенно отличается от остальных. Наблюдались инвертированные по фазе линии ($a = 44.4 \text{ Э}$) при низких температурах $T < 13 \text{ К}$ (рис. 1). Это свидетельствовало о существенно меньшей скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} для этого центра по сравнению с другими центрами, что говорит об их большей изолированности от решетки. Наличие таких центров трудно предположить при однородном распределении германия, однако слабая интенсивность этого спектра говорит о том, что такая неоднородность не очень существенна. Проведенные нами исследования эффектов насыщения при разных значениях микроволновой мощности P ($10 \text{ Lg}(P/P_0) = 0-40 \text{ дБ}$, где $P_0 = 200 \text{ мВт}$) при разных температурах (рис. 2), показали, что скорости T_1^{-1} возрастают по мере уменьшения констант СТВ. Известно, что спин-решеточная релаксация для мелких доноров в кремнии и $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в интервале температур 4–30 К описывается механизмом Орбаха [11]:

$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{\Delta_{so}}{h\Gamma_p} e^{-\varepsilon/kT}. \quad (3)$$

В (1) входят параметры, каждый из которых может изменяться при увеличении содержания германия в

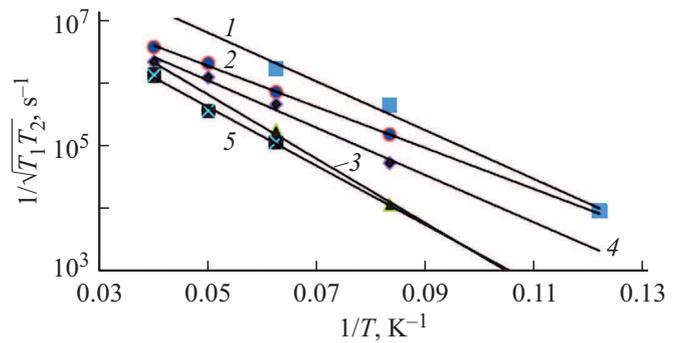


Рис. 2. Скорости спиновой релаксации $1/\sqrt{T_1 T_2}$ в зависимости от температуры, отражающие поведение с температурой скорости спин-решеточной релаксации $1/T_1$. 1, 2, 3 — для линий электронного спинового резонанса со сверхтонкими константами $a = 27.5, 33.9$ и 42.5 Э ($x = 0.011$); 4, 5 — $a = 33.9$ и 42.5 Э ($x = 0.0039$) соответственно.

сплаве $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$. Здесь Δ_{so} — энергия спин-орбитального (СО) расщепления донорного T_2 состояния фосфора, Γ_p — параметр электрон-фононной связи, ε — долино-орбитальное расщепление $1s$ -состояния фосфора (расстояние между уровнями A_1 и T_2). На рис. 2 показаны зависимости скоростей спиновой релаксации $1/\sqrt{T_1 T_2}$ от температуры. Мы не разделяли времена T_1 и T_2 при анализе фактора насыщения, так как для моноизотопных монокристаллов $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$ время поперечной релаксации T_2 до сих пор никем не измерялось, а его определение из ширины линии дает сильно заниженные оценки. Разумно предположить, что в моноизотопных кристаллах $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$ $T_2 > T_1$. Тогда предэкспоненциальный множитель в (3) будет выше, чем для чистого кремния, и даст более высокие значения параметра СО связи, что в действительности должно иметь место, поскольку германий должен приводить к увеличению СОВ. Это в свою очередь подтверждается соответствующим изменением g -фактора от значения в кремнии $g = 1.9985$ до 1.9969 в $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$ при $x = 1.1\%$. Параметры долино-орбитального расщепления, которые входят в показатели экспоненты (3), были более точно определены для спектров с константами СТВ a_1, a_2 . Они имеют значения 107 и 85 К (в единицах температуры) соответственно. Эти значения меньше, чем в чистом кремнии ($\approx 134 \text{ К}$ [11]), причем даже для центра, у которого константа СТВ мало отличается от кремниевой. Это может быть связано с тем, что в SiGe спин-решеточная релаксация не точно следует процессу Орбаха из-за искажений, вносимых германием. Тем не менее, как и в работе [7], наблюдается уменьшение расстояния между синглетным и триплетным уровнями с уменьшением СТК.

Измерения интегральных интенсивностей наблюдаемых линий, принадлежащих разным фосфорным центрам, показали, что они относятся для центров с константами a_1/a_4 , как 1:1:0.5:0.1 и 1:0.8:0.08:0.02

для $x = 1.1$ и 0.39% соответственно. При этом было учтено изменение интенсивностей с температурой вследствие различий в скоростях спиновых релаксаций. Из приведенных данных видно, что несмотря на то, что число элементарных ячеек значительно превышает число атомов германия для обоих значений x (при $x = 1.1\%$ 1 ат Ge приходится на 12.4 ячейки и на 125 ячеек при $x = 0.39\%$), распределение атомов фосфора не следует случайному статистическому распределению. Очевидно, что в процессе роста атомы фосфора стремятся занять места вблизи атомов германия, стараясь скомпенсировать локальные напряжения в решетке $^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$. При этом важно отметить, что сохраняется изотропный характер СТВ и g -факторов и, следовательно, невозможны такие конфигурации, когда один атом германия попадает в первые координационные сферы донора, поскольку это привело бы к нарушению локальной симметрии центра, что наблюдалось нами на примере лития в таких образцах. По-видимому, следует учитывать неоднородный, кластерный характер распределения германия. По найденным константам СТВ можно определить локальные деформации, приводящие к искажению потенциала центральной ячейки, используя известные результаты работы [12]:

$$\frac{a_i}{a_0} + \frac{1}{2} \left(1 + \left(1 + \frac{\chi}{6} \right) \left(1 + \frac{\chi}{3} + \frac{\chi^2}{4} \right)^{-1/2} \right), \quad (4)$$

где $\chi = \frac{E_{ue}}{E_{12}}$. Так, для $x = 1.1\%$ константе a_1 соответствует деформация $e = 2.46 \cdot 10^{-3}$, а константе a_2 — $3.29 \cdot 10^{-3}$. При этом их отношение, равное 1.34, согласуется с относительным изменением соответствующих параметров долино-орбитального расщепления: $107 \text{ K}/85 \text{ K} = 1.338$.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о существенном влиянии германия на состояния электронов, локализованных при низких температурах на донорах в SiGe, а также их спиновые характеристики: резонансные частоты, параметры сверхтонких взаимодействий, скорости спиновой релаксации. Как было отмечено выше, при интерпретации полученных результатов необходимо учитывать неоднородный характер распределения германия в твердом растворе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Однако против существования кластеров с фиксированной плотностью германия, как было предположено в [8], говорит тот факт, что ширина линий в спектрах быстро возрастает с ростом содержания германия, как видно из рис. 1 и наблюдалось ранее в работах [6,13].

4. Заключение

Несмотря на уширение линий ЭСР донорных электронов за счет случайных деформаций, создаваемых растворенными атомами германия в кремнии [1–3], в изотопно-чистых монокристаллах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (^{28}Si (99.998%) и ^{72}Ge (99.984%)) при $x = 0.39, 1.2, 2.9 \text{ ат}\%$ наблюдались более

узкие линии спектров ЭСР по сравнению с аналогичными кристаллами с природной композицией изотопов кремния и германия, что позволило наблюдать спектры с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой. Атомы германия существенно влияют на состояния электронов, локализованных при низких температурах на донорах в SiGe, а также их спиновые характеристики: резонансные частоты, параметры сверхтонких взаимодействий, скорости спиновой релаксации.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-03-00235-а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Veldhorst, H.G.J. Eenink, C.H. Yang, A.S. Dzurak. Nature Commun., **8**, 1766 (2017).
- [2] F.A. Zwanenburg, A.S. Dzurak, A. Morello, M.Y. Simmons, L.C.L. Hollenberg, G. Klimeck, S. Rogge, S.N. Coppersmith, M.A. Eriksson. Rev. Mod. Phys., **85**, 961 (2013).
- [3] Yoneda, J.J. Yoneda, K. Takeda, T. Otsuka, T. Nakajima, M.R. Delbecq, G. Allison, T. Honda, T. Kodera, S. Oda, Y. Hoshi, N. Usami, K.M. Itoh, S. Tarucha. Nature Nanotechnol., **13**, 102 (2017).
- [4] A. Hollmann, T. Struck, V. Langrock, A. Schmidbauer, F. Schauer, T. Leonhardt, K. Sawano, H. Riemann, N.V. Abrosimov, D. Bougeard, L.R. Schreiber. arXiv:1907.04146v2 [cond-mat.mes-hall] (2019)
- [5] R. Li, L. Petit, D.P. Franke, J.P. Dehollain, J. Helsen, M. Steudtner, N.K. Thomas, Z.R. Yoscovits, K.J. Singh, S. Wehner, L.M.K. Vandersypen, J.S. Clarke, M. Veldhorst. Sci. Adv. Condens. Matter Phys., **4** (7), eaar 3960 (2018).
- [6] M. Höhne, U. Juda, J. Wollweber, D. Schulz, J. Donecker, A. Gerhart. Mater. Sci. Forum, **196–201**, 359 (1995).
- [7] А.А. Бугай, В.М. Максименко, Е.И. Неймарк, Б.Д. Шанина, В.Г. Грачев, В.И. Шаховцов. ФТТ, **26**, 3338 (1984).
- [8] А.И. Вейнгер, А.Г. Забродский, Т.В. Тиснек, С.И. Голощапов, Н.В. Абросимов. ФТП, **41**, 687 (2007).
- [9] А.А. Ежеский, С.А. Попков, А.В. Сухоруков, Д.В. Гусейнов, О.А. Кузнецов, В.Г. Шенгуров, С.А. Денисов. Изв РАН. Сер. физ., **76**, 231 (2012).
- [10] W. Kohn, J.M. Luttinger. Phys. Rev. B, **97** (4), 883 (1955)
- [11] T.G. Castner. Phys. Rev., **155**, 816 (1967).
- [12] D.K. Wilson, G. Feher. Phys. Rev., **124**, 1068 (1961).
- [13] H. Volmer, D. Geist. Phys. Status Solidi B, **62**, 367 (1974).

Редактор Г.А. Оганесян

Behavior of phosphorus donors in bulk single crystal monoisotopic

$^{28}\text{Si}_{1-x}^{72}\text{Ge}_x$ alloys

A.A. Ezhevskii¹, P.G. Sennikov², D.V. Guseinov¹,
A.V. Soukhorukov¹, E.A. Kalinina¹, N.V. Abrosimov³

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

² Devyatykh Institute of Chemistry
of High-Purity Substances,
Russian Academy of Sciences,

603950 Nizhny Novgorod, Russia

³ Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ),
12489 Berlin, Germany

Abstract The behavior of phosphorus donors in bulk single-crystal $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys ($x = 0.0039-0.05$) enriched in spinless isotopes ^{28}Si (99.998%) and ^{72}Ge (99.984%) by electron spin resonance (ESR) were studied. The hyperfine structure of the spectrum of the donor electron was measured, which provides information on the density of the wave function of the donor in the ground state on the ^{31}P nucleus ($I = 1/2$), as well as the temperature dependences of the spin relaxation rate at temperatures $T = 3.5-30$ K, which made it possible to analyze the relaxation mechanism of the longitudinal component T_1 and the magnitude of the valley-orbital splitting of the donor state. Interest in these studies is also caused by the fact that the $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloy enriched in spinless isotopes ($^{28}\text{Si}^{\text{iso}}\text{Ge}$, iso = 70, 72, 74, 76) is a poorly studied material compared to ^{28}Si . The inhomogeneous distribution of germanium atoms in the lattice of the SiGe, and the local distortions created by them, can make the isotopic effects not visible in isotopic enrichment. However, despite the broadening of ESR lines of donor electrons due to random deformations created by dissolved germanium atoms in silicon, in isotopically pure $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ single crystals at $x = 0.39; 1.2; 2.9$ at%, narrower lines of ESR spectra were observed in comparison with similar crystals with a natural composition of silicon and germanium isotopes.