

掺氧纳米硅局域态中的电子自旋能级展宽效应*

李鑫¹⁾ 黄忠梅^{1)†} 刘世荣³⁾ 彭鸿雁²⁾ 黄伟其^{2)‡}

1) (贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

2) (海南师范大学物理与电子工程学院, 海口 571158)

3) (中国科学院地球化学研究所, 环境化学国家重点实验室, 贵阳 550003)

(2020年3月4日收到; 2020年5月14日收到修改稿)

本文发现很有趣的量子效应, 纳米硅表面掺杂氧而形成的电子局域态中电子自旋能级间隔会有明显的展宽, 被约束在局域态中的电子自旋 $\pm 1/2$ 能态间距被展宽两个数量级, 达到 100 meV 左右. 本文用纳秒脉冲激光在氧氛围中制备了掺杂氧纳米硅结构并形成电子局域态, 在实验检测中探测到了电子自旋能级展宽效应; 用第一性原理模拟计算方法研究了电子自旋能级展宽效应, 具体地对于纳米硅量子点和量子层结构表面的硅氧双键与硅氧桥键局域态中的电子自旋量子态分别进行了模拟计算研究, 证实了实验结果. 结合实验与计算研究结果分析, 建立起电子自旋能级展宽效应的物理模型. 这些工作在量子信息高保真存储与处理上会有很好的应用.

关键词: 电子自旋, 局域态, 掺杂纳米硅, 带谷劈裂, 量子震荡

PACS: 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.69.20200336

1 引言

建立在硅基上的电子自旋研究具有科学的先进性, 特别是在能源与信息技术上具有很好的应用前景^[1-5], 在电子自旋器件开关每次作用所耗散的能量可以逼近热耗散最小的极限值^[6], 故当今发展硅基上的电子自旋绿色信息技术是非常重要的. 科学家们近来在这方面做出了不少研究工作, 在原理和技术上有很多新的突破^[7-14]. 例如, 电子自旋二极管和三极管^[15-17]、以电子自旋为基础的场效应逻辑门阵列^[18]、自旋逻辑机理电路^[19]、单自旋逻辑器件^[20]和硅基电子自旋通信集成^[21]. 然而, 这些进展目前还停留在理论预期和设计上, 很多物理机理和具体参量作用还是未知的. 所以, 当今国际上在半导体和磁性材料集成中急需对电子自旋编码与解码科技实现突破性进展, 从而促进信息存储和

处理领域的发展.

硅材料具有电子自旋与轨道弱耦合和具有电子自旋相干时间长的优势, 这吸引科学家们对其研究的兴趣, 试图将硅导带底电子自旋双量子态 $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ 进行编码与解码构建量子数据单元 (qubits) $\{|0\rangle, |1\rangle\}$, 从而实现量子信息存储与处理, 这在纳米硅中可以具体地操作. 但是, 通常情况下纳米硅导带底孤立的电子自旋态劈裂能级间隔很小 (约 1 meV), 这会引入信息数据模糊而造成信息失真. 最近, 一些巧妙的方法被用来隔离电子自旋态从而有效地加宽硅导带底电子自旋态劈裂能级的间隔^[22,23]. 例如, Zhang 等^[24]研究证明用优化的 Ge/Si 多层载流子势垒量子级联阱结构隔离硅导带底电子可以将自旋态劈裂能级的间隔增宽到 10 meV 左右, 这里出现的电子自旋态劈裂能级间隔随量子势阱宽度的减小而增宽的现象体现了明显的量子限制效应.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11847084) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zmhuang@gzu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: wqhuang@gzu.edu.cn

在纳米尺度上, 靠调控纳米结构也能在非磁性材料中产生磁性. 奇数电子的孤立原子可以由非配对电子的自旋而产生磁矩, 而含偶数电子的原子材料也可以由结构对称性破缺形成磁性. 例如, 硅表面掺杂氧后形成共价键破缺可以产生非配对电子自旋而构建磁矩, 在IV族元素固体中的非晶态或缺陷态上的单电子能级会产生电子自旋的磁共振, 这在实验中已被检测到^[25], 并对于这里的磁序结构是否来自掺杂氧的自旋极化产生争议^[26]. 这些现象的解释和理论分析尚存在模糊和争议^[27–30]. 最近, 值得注意的是 Erwin 和 Himpsel^[31] 发现在硅表面吸附金制备稳定的表面阶梯带结构可以调控电子态, 从而靠自组装原子精细结构序生成电子自旋极化链. 在这些工作中, 构建磁性掺杂硅表面结构并研究其中的电子自旋阵列耦合机制对于最终实现有效的电子自旋是很重要的.

本文在氧氛围里采用纳秒脉冲激光刻蚀与沉积的方法制备硅量子点和量子层表面掺杂氧的结构, 与此对比制备纯的硅量子点和量子层的结构样品作为对照组; 并在激光辐照下对样品进行了亮场伏安 ($I-V$) 特性曲线测量, 同时对暗场伏安 ($I-V$) 特性曲线进行比较研究. 实验研究中, 观察到伏安 ($I-V$) 特性曲线上的电子自旋量子效应, 捕捉到硅量子点和量子层表面掺杂氧样品在亮场伏安 ($I-V$) 特性曲线上的电子自旋量子震荡, 并验证了电子自旋能级展宽效应, 其电子自旋劈裂能级间隔加宽到 100 meV 左右; 有趣的是, 在外加磁场作用下检测样品, 电子自旋劈裂能级间隔宽度会明显发生变化. 结合对样品进行光致荧光谱的检测与分析, 定量确定了硅量子点和量子层表面掺杂氧样品上的电子局域态及其镶嵌其中的电子自旋态能级.

与电子自旋能级间隔展宽效应的实验研究工作相结合^[32], 本文主要采用第一性原理模拟计算方法深入研究展宽效应的物理机理, 并建立相应的物理模型. 由实验结果构建模拟计算原子结构模型, 具体地在硅量子点和硅量子层表面分别构建 Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键掺杂结构, 计算结果显示: 导带底的电子自旋态镶嵌在掺杂局域态中, 导致电子自旋劈裂能级间隔宽度明显加宽到 100 meV 左右. 有趣的是, 模拟计算中发现, 当氧掺杂硅量子层厚度很小时, 掺杂氧的电子自旋态会跳出局域态, 这时的电子自旋劈裂能级间隔宽度变得较小, 展宽效应失效, 可见这里的关键是电子自旋态必须镶嵌于局域态中. 与实验研究结果一致,

计算研究结果证实了掺杂氧纳米硅上电子自旋的展宽效应, 其物理机理起源于量子局域与受限原理.

2 实验结果

首先, 制备掺杂氧纳米硅样品. 在纳秒脉冲激光刻蚀和纳秒脉冲激光沉积复合系统中, 将电阻率为 100 $\Omega\cdot\text{cm}$ 的 p 型硅片放置样品台上; 将样品腔抽到高真空, 再通过气路构建氧氛围; 选用纳秒脉冲激光 (Nd:YAG 激光, 经倍频与和频输出波长为 355 nm, 脉冲半高宽为 60 ns, 每秒脉冲数为 1000) 聚焦于样品上用于制备样品; 采用 PLE 方法在硅衬底上刻蚀所需的图形, 再用脉冲激光沉积 (PLD) 方法沉积制备掺杂氧非晶硅纳米薄膜; 然后, 将其放置于相干电子束下辐照 15—30 min 晶化生长硅量子点和量子层结构, 相干电子束在 Tecnai G2 F20 系统中从场发射枪出发由 200 kV 加速电压形成, 到达样品表面的相干电子束密度为 0.5 nA/nm²; 最后经 800 $^{\circ}\text{C}$ 高温退火 20 min 完成掺杂氧纳米硅样品 II 的制备过程. 通过透射电子显微镜观察与分析, 确认其中掺杂氧的硅量子点和量子层纳米结构^[33].

为了制备纯纳米硅样品对照组, 关闭氧气路, 在高真空中制备样品, 完成纯纳米硅样品 I 的制备过程.

通过透射电子显微镜 (TEM) 观察与分析 (图 1) 实验结果, 比较研究了样品 II (图 1(b)) 上的掺杂氧纳米硅结构和样品 I (图 1(a)) 上的纯纳米硅结构, TEM 成像图中分别清晰可见纯纳米硅的原子结构和表面掺杂氧的纳米硅原子结构, 图 1 中的内嵌图显示了对应结构的电子衍射图样, 分别给出了各自的原子结构点阵特征.

在掺杂氧纳米硅结构样品 II 和纯纳米硅结构样品 I 上分别做亮场和暗场的伏安特性测量. 在激光辐照下的掺杂氧纳米硅结构样品 II 上检测到非常有趣的现象, 用 405 nm 或 633 nm 波长的激光照射样品 II, 其伏安特性曲线上出现量子振荡 (振幅为 100 meV 左右), 如图 1(c) 所示; 结合光致荧光测量确定掺杂氧纳米硅局域态能量和电子自旋态能级位置, 证实掺杂氧原子的电子自旋态镶嵌在掺杂氧纳米硅局域态中而出现电子自旋态的能级间隔展宽^[31]. 而在纯纳米硅结构样品 I 上则没有这些现象. 实验结果验证了电子自旋态的能级间隔展宽效应.

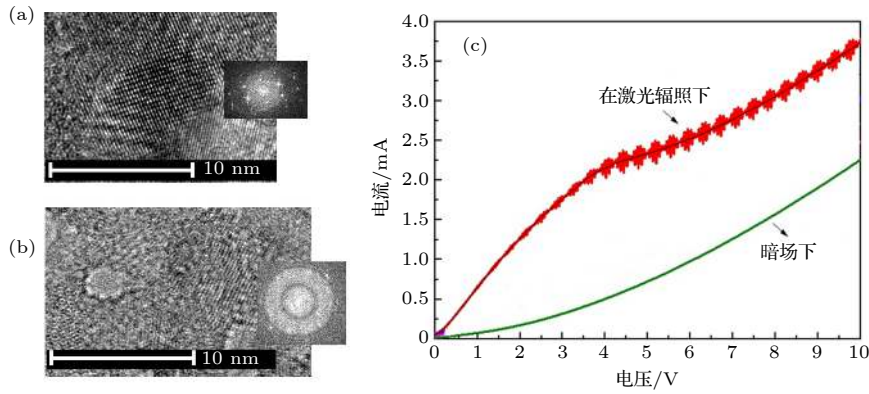


图1 样品的TEM成像图和电子衍射图 (a) 纯纳米硅样品I上的TEM图像和电子衍射图花样; (b) 掺杂氧纳米硅样品II上的TEM图像和电子衍射图花样; (c) 伏安特性曲线, 其中红色的是激光(633 nm)照射样品II时的伏安特性曲线

Fig. 1. (a) TEM image of the crystallizing structure in the pure nanosilicon (sample I) and its electron diffraction pattern in the inset; (b) TEM image of the crystallizing structure in the nanosilicon doped with oxygen (sample II) and its electron diffraction pattern in the inset; (c) I - V curves measured on sample II, in which the quantum vibration has been observed under laser irradiation at 633 nm.

3 模拟计算

应用第一性原理方法来模拟计算研究电子自旋态的能级间隔展宽效应, 其中多粒子体系的薛定谔方程: $H\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, 式中 ψ 表示多粒子体系的本征函数, H 表示体系的哈密顿量, 系统能量则为 E . 研究中采用了非相对论量子力学的从头算法, 用局域密度泛函近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)方法进行模拟结构优化、能带结构与电子密度分布计算, 其中将多电子体系的哈密顿量演变为 Kohn-Sham 方程的实际哈密顿量. 模拟计算研究中, 给出了依据样品II的结构模型的计算结果.

参照实验研究的结果, 构建模拟计算研究的原子模型, 硅原子纳米晶体的晶格常数取为 0.23 nm, 分别建立硅量子层模型和硅量子点模型, 其中取纳米硅的硅量子层不同的厚度从 2.0 nm 变化到 0.5 nm, 取硅量子点不同的线径大小从 1.5 nm 变化到 0.5 nm; 表面悬挂键采用硅氢键来饱和; 考虑到这里有较大的氧浓度, 在硅量子层(厚约为 1.6 nm)表面的氧掺杂选用硅氧双键, 其原子模型如图 2(a) 所示, 这里的氧掺杂破坏了共价对称结构, 硅氧双键上的氧原子中电子自旋缺陷结构中在纳米尺度上显现出磁矩, 图中的黄球代表硅原子, 红球代表氧原子而表面的白球代表氢原子.

模拟计算的结果显示出明显的展宽效应, 如图 2(b) 所示, 氧掺杂硅量子层结构的态密度曲线

(总态 T 为黑线) 显示了位于导带底的局域态, 掺杂氧的电子自旋态曲线 S (图中的红线) 显示了自旋态镶嵌于局域态中, 电子自旋态被隔离在导带底的位置并被约束在局域态中, 图中可见导带底处的电子自旋双量子态 $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ 的能级间隔加宽到 148 meV (如图 2(b) 中的蓝色椭圆圈内所示).

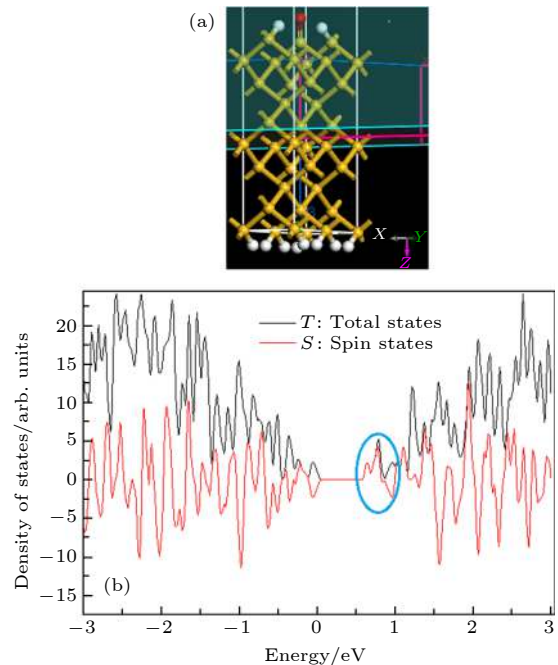


图2 (a) 氧掺杂硅量子层模拟计算模型(其中表面掺杂为硅氧双键结构); (b) 模拟计算后的氧掺杂硅量子层电子态密度图

Fig. 2. (a) Simulation model structure of the Si nanolayer with Si=O bond on surface; (b) density of states of the Si nanolayer with Si=O bond.

变化氧掺杂硅量子层的厚度, 当其减小到 0.6 nm 时的模型结构如图 3(a) 所示. 在其模拟计算结果中发现有趣的现象: 能带的带隙变宽, 这时的掺杂氧的电子自旋态跳出了导带底的局域态进入导带内部, 最终的电子自旋态劈裂能级间隔变得较小仅有 20 meV 左右. 其电子态密度分布如图 3(b) 所示 (图中的黑色曲线 T 描述了总能态密度分布, 而红色曲线 S 代表了电子自旋态密度分布), 从图中的蓝色椭圆圈中可以看到电子自旋态已经进入了导带内部. 显然, 此时的展宽效应失效了, 可见关键是电子自旋态能否镶嵌进入导带底的局域态中.

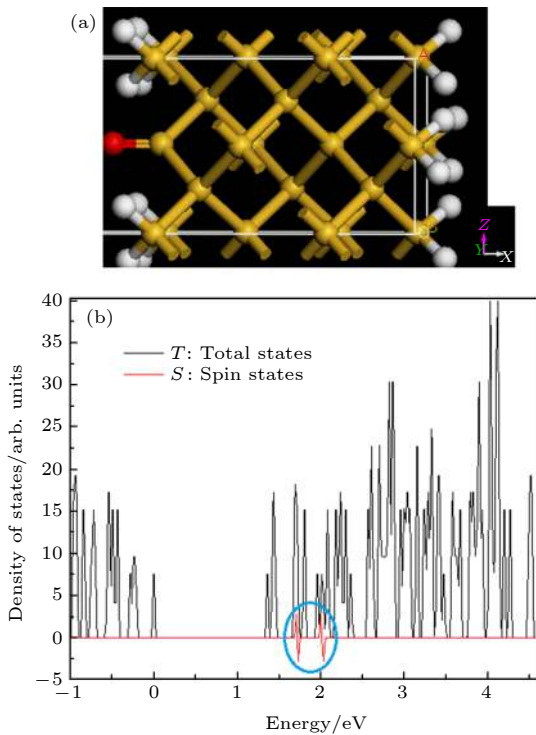


图 3 (a) 较薄 (厚度约为 0.6 nm) 的氧掺杂硅量子层模拟计算模型 (表面掺杂为硅氧双键结构); (b) 模拟计算后的氧掺杂硅量子层电子态密度图

Fig. 3. (a) Simulation model structure of the thinner nanolayer structure (thickness: 0.6 nm) with O doping; (b) density of states in simulating calculation on the thinner nanolayer structure with O doping.

我们还用模拟计算方法对比研究了氧掺杂硅量子点结构和纯硅量子点结构的情形. 纯硅量子点结构的对称性被保持, 显然, 纯硅量子点结构的电子态密度分布中是没有局域态的, 所以不会凸显电子自旋态. 这一点由模拟计算结果显现出来, 如图 4(a) 所示. 而对于氧掺杂硅量子点结构, 考虑到浓度较

低的氧, 在量子点表面取 Si—O—Si 桥键结构在导带底形成局域态, 掺杂氧的电子自旋态被镶嵌在导带底的局域态中, 其展宽效应明显表现出来, 掺杂氧的电子自旋态劈裂能级间隔达到 54 meV, 如图 4(b) 所示 (图中的插图为 Si—O—Si 桥键掺杂硅量子点计算模型结构).

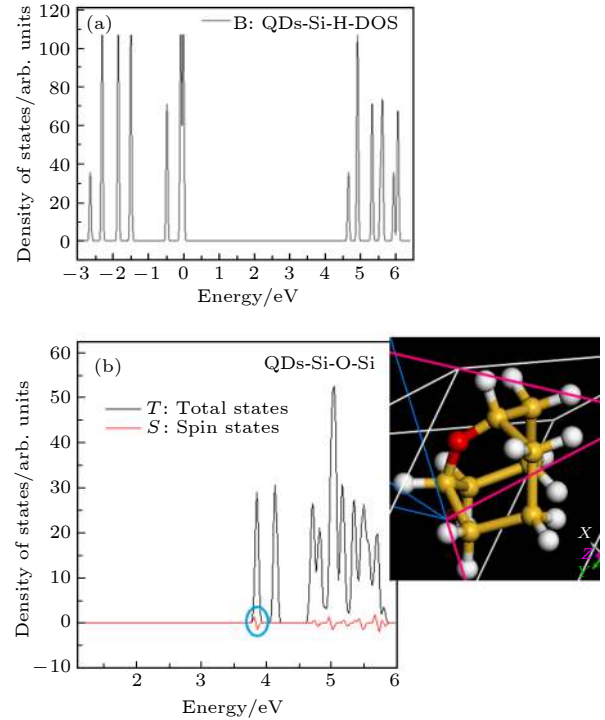


图 4 (a) 纯硅量子点结构的模拟计算态密度图; (b) 氧掺杂硅量子点结构的模拟计算态密度图, 插图显示氧掺杂硅量子点的计算模型

Fig. 4. (a) Density of states of the Si quantum dots passivated with Si—H bonds on surface; (b) density of states of the Si quantum dots doped with the Si—O—Si bond on surface with the OSL effect, in which the inset shows the model structure of the Si quantum dots with the Si—O—Si bond.

4 物理模型与讨论

由实验和计算研究结果, 给出掺杂氧纳米硅电子自旋态能级间隔展宽效应的物理模型, 如图 5 所示, 纳米硅表面的硅氧键 Si=O 或 Si—O—Si 形成掺杂局域态位于导带底处, 而掺杂氧原子的电子自旋态 $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ 被镶嵌在导带底处的局域态中, 被隔离在独立空间, 免受其他电子态的干扰, 受量子限制的能级将清晰地打开. 这里, 电子自旋态展宽效应的物理起源主要来自两个方面: 其一是电子自旋被局域在纳米硅表面掺杂氧缺陷狭小的实空间中, 受量子限制效应作用而展宽电子自旋态劈裂能

级间隔; 其二是电子自旋态被镶嵌在导带底处的局域态中, 可以有效地减小干扰与耦合, 使电子自旋态劈裂能级保持在独立空间清晰地打开. 在物理层面上, 这种在实空间中的受限约束和在 K 空间中的定域对于展宽电子自旋态劈裂能级间隔是很有效的.

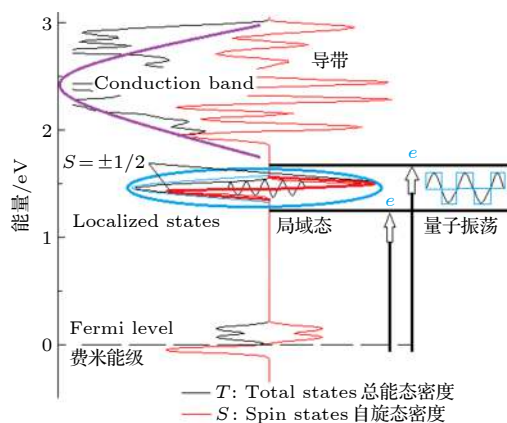


图 5 掺杂氧纳米硅电子自旋态能级间隔展宽效应的物理模型

Fig. 5. Physical model construction built for interpreting the OSL effect in the localized states according to the results of simulating calculation.

5 结论

在可见光波长激光辐照下, 在掺杂氧纳米硅样品的亮场 I - V 曲线上检测到量子震荡, 在外磁场作用下该量子震荡发生变化, 结合光致荧光等定量分析确认为电子自旋劈裂能级跃迁, 并发现掺杂氧纳米硅电子自旋态劈裂能级间隔展宽效应. 结合实验结果, 用第一性原理方法模拟计算研究了电子自旋态能级间隔展宽效应, 发现该效应的物理起源是由于电子自旋态被镶嵌到导带底的局域态中, 关键是电子自旋在实空间中被限制于纳米硅表面掺杂氧原子, 而在 K 空间中被定域于导带底局域态中, 由量子受限和局域态等作用致使电子自旋态劈裂能级间隔明显展宽. 模拟计算中, 研究了纳米硅量子点和量子层表面掺杂氧结构的电子自旋态能级间隔展宽效应, 并发现有趣现象: 当掺杂氧量子层厚度变窄电子自旋态跳出导带底局域态时, 展宽效应消失. 实验与计算研究结果证实, 纳米硅表面掺杂氧结构的效应可以使电子自旋态劈裂能级间隔增宽两个数量级达到 100 meV 左右. 这个结果

可以将电子自旋态用于量子信息高保真技术, 拓展了电子自旋态在量子信息存储与处理领域中的应用前景.

参考文献

- [1] Chappert C, Fert A, Nguyen van Dau F 2007 *Nat. Mater* **6** 813
- [2] Lampel G 1968 *Phys. Rev. Lett.* **20** 491
- [3] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [4] Yuasa S, Djayaprawira D D 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** R337
- [5] Fert A 2008 *Rev. Mod. Phys.* **80** 1517
- [6] Awschalom D D, Flatté M E 2007 *Nat. Phys.* **3** 153
- [7] Datta S, Das B 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 665
- [8] Flatté M E, Yu Z G, Johnston-Halperin E, Awschalom D D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4740
- [9] Fabian J, Žutić I, Das Sarma S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 85
- [10] Sugahara S, Tanaka M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 2307
- [11] Appelbaum I, Monsma D J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 262501
- [12] Roy A M, Nikonov D E, Saraswat K C 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 064504
- [13] Gao Y, Low T, Lundstrom M S, Nikonov D E 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 083702
- [14] Huang Z M, Huang W Q, Liu S R, Wu X K 2019 *Physica B* **553** 169
- [15] Flatté M E, Vignale G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1273
- [16] Castelano L K, Sham L J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 212107
- [17] Rütth M, Gould C, Molenkamp L W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 155408
- [18] Tanamoto T, Sugiyama H, Inokuchi T, Marukame T, Ishikawa M, Ikegami M, Saito Y 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 07C312
- [19] Dery H, Dalal P, Cywiński L, Sham L J 2007 *Nature* **447** 573
- [20] Behin-Aein B, Datta D, Salahuddin S, Datta S, et al. 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 266
- [21] Dery H, Song Y, Li P, Žutić I 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 082502
- [22] Goswami S, Slinker K A, Friesen M, et al. 2007 *Nat. Phys.* **3** 41
- [23] Borselli M G, Ross R S, Kiselev A A, et al. 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 123118
- [24] Zhang L J, Luo J W, Saraiva A, Koiller B, Zunger A 2013 *Nat. Commun.* **4** 2396
- [25] Elkin E L, Watkins G D 1968 *Phys. Rev.* **174** 881
- [26] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2004 *Nature* **430** 630
- [27] Chambers S A 2006 *Surf. Sci. Rep.* **61** 345
- [28] Osorio-Guillen J, Lany S, Barabash S V, Zunger Z 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 107203
- [29] Ladd T D, Goldman J R, Yamaguchi F, Yamamoto Y, Abe E, Itoh K M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 017901
- [30] Yayon Y, Brar V W, Senapati L, Erwin S C, Crommie M F 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 067202
- [31] Erwin S C, Himpel F J 2010 *Nat. Commun.* **1** 58
- [32] Huang W Q, Liu S R, Huang Z M, Wu X K, Qin C J 2017 *Sci. Rep.* **7** 7221
- [33] Huang W Q, Liu S R, Huang Z M, Dong T G, Wang G, Qin C J 2015 *Sci. Rep.* **5** 16682

Effect of spin levels broadening in electronic localized states of oxygen-doped nanosilicon localized state*

Li Xin¹⁾ Huang Zhong-Mei^{1)†} Liu Shi-Rong³⁾

Peng Hong-Yan²⁾ Huang Wei-Qi^{2)‡}

1) (*College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China*)

2) (*College of Physics & Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China*)

3) (*State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry,*

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550003, China)

(Received 4 March 2020; revised manuscript received 14 May 2020)

Abstract

It is interesting that the electronic spin gap is opened in the localized states of nanosilicon doped with oxygen, where spin splitting of the individual two-level $\pm 1/2$ states isolated in the localized states increases by 1–2 order of magnitude (on the order of 100 meV). The opening spin level effect in the localized states is observed in experiment, which originates from the twin states of quantum vibration measured in the photovoltaic system consisting of the quantum dots and the quantum layers of silicon prepared by using a pulsed laser in an oxygen environment. The opening spin level effect in the localized states is investigated by using density functional theory (DFT) in the simulation models of the quantum dots and the quantum layers of silicon with Si=O bond or Si—O—Si bond on surface. The detailed simulating calculations show that the broader splitting gaps of the electronic spin polarization confined at the individual impurity atoms occur in the localized states, which are consistent with experimental results. A physical model is built to explain the opening spin levels effect, in which the opening spin level effect mechanism in the localized states originates from the quantum confinement at doping atom. The opening spin level effect will improve the fidelity of information stored and processed within such a spin qubit.

Keywords: electronic spin, localized state, doped nanosilicon, valley splitting, quantum vibration

PACS: 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.69.20200336

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11847084).

† Corresponding author. E-mail: zmhuang@gzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wqhuang@gzu.edu.cn