

## Гексавакансии в кристаллическом кремнии

А. С. Каминский<sup>1)</sup>Институт радиотехники и электроники РАН  
103907, Москва, Россия

Поступила в редакцию 9 октября 2000 г.

После переработки 23 ноября 2000 г.

Исследована кинетика разориентации центров  $B_{80}^4$ . Определена энергия переориентации центров, равная  $\sim 1.5$  эВ. На основании того, что эта энергия близка к энергии перехода гексавакансии из основного в первое метастабильное состояние, сделано заключение, что  $B_{80}^4$  – кольцевая гексавакансия. При этом механизм переориентации объясняется переходом гексавакансии в метастабильное состояние, а затем в состояние с новой ориентацией.

PACS: 71.35.+x, 71.55.-i

Ранее при исследовании изоэлектронных центров<sup>2)</sup>  $B_{80}^4$  и связанных на них экситонов установлено [1–3], что эти центры возникают в чистом кремнии, содержащем большое количество вакансий, при отжиге  $\sim 375^\circ\text{C}$ , относятся к тригональной сингонии и имеют точечную группу симметрии не ниже  $C_{3v}$ . В [3] показано, что экситоны, связанные на  $B_{80}^4$ , относятся к “триплет-синглетному” типу, и методом инвариантов построен гамильтониан, описывающий все их свойства. Установлено [4], что  $B_{80}^4$  можно практически полностью ориентировать в одном из направлений  $\langle 111 \rangle$ . В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики разориентации центров  $B_{80}^4$ .

Образцы размером  $17 \times 1.25 \times 1.25$  мм, ориентированные в направлении  $[111]$ , вырезались из чистого кремния, облученного нейтронами с кадмиевым числом  $\sim 50$  дозой  $10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Для создания и одновременной ориентации центров  $B_{80}^4$  в направлении  $[111]$  одноосно сжатые в этом направлении образцы отжигались при  $375^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Если в образцах уже присутствовали центры  $B_{80}^4$ , то для ориентации достаточно было отжечь образцы под давлением при  $250^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 30$  мин. Для возбуждения образцов использовалось излучение аргонового лазера мощностью до 200 мВт. Спектральный анализ рекомбинационного излучения (РИ) производился с помощью спектрометра СДЛ-1. В качестве детектора РИ использовался охлаждаемый ФЭУ в режиме счета фотонов. Спектры анализировались с разрешением  $\sim 300$  мкэВ. РИ в образцах, содержащих ориентированные  $B_{80}^4$ , поляризовано и его спектральный состав

сильно искажается при прохождении через оптический тракт. Для получения правильных результатов записывались спектры двух составляющих РИ, имеющих взаимно перпендикулярную поляризацию, которые затем складывались.

Как показано в [4], отношение интенсивностей  $I_1/I_2$  линий  $X_{80}^4(J_1)$  и  $X_{72}^4(J_2)$  в спектре РИ экситонов, связанных на  $B_{80}^4$ , зависит от соотношения концентраций  $n_1, n_2, n_3$ , и  $n_4$  центров, ориентированных соответственно в направлениях  $[111]$ ,  $[\bar{1}, 1, 1]$ ,  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$  и  $[1, \bar{1}, 1]$ . В случае, когда центры ориентируются в направлении  $[111]$  (то есть  $n_2 = n_3 = n_4$ ), а излучение регистрируется в направлении, перпендикулярном к  $[111]$ ,  $I_1/I_2$  дается соотношением [4]:

$$I_1/I_2 = \frac{w(3 + 13x)}{3 + 5x}, \quad (1)$$

где  $x = n_2/n_1$  – отношение концентрации центров, ориентированных в одном из эквивалентных направлений  $[\bar{1}, 1, 1]$ ,  $[\bar{1}, \bar{1}, 1]$ ,  $[1, \bar{1}, 1]$ , к концентрации центров, ориентированных в направлении  $[111]$ ,  $w$  определяется из эксперимента при  $x \rightarrow 1$  или  $t \rightarrow \infty$ .

Если ввести вектор  $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, n_3, n_4\}$ , сумма компонент которого равна полной концентрации центров, то зависимость  $\mathbf{n}$  от времени можно представить в виде

$$\mathbf{n}(t) = G\mathbf{n}(0), \quad G = gI_4 + (1 - g)M/4, \quad (2)$$

где  $G$  – оператор эволюции вектора  $\mathbf{n}(t)$  для тригональных центров,  $g = \exp(-4t/\tau)$ ,  $\tau$  – время переориентации центра,  $M$  – матрица, все элементы которой единицы, и  $I_4$  – единичная матрица. Для случая, когда центры сориентированы вдоль  $[111]$ , начальное состояние центров можно записать в виде

<sup>1)</sup> e-mail: kam@mail.cplire.ru<sup>2)</sup> Используются обозначения, принятые в работах [1, 3].

$\mathbf{n}(0) = \{1 - 3p, p, p, p\}n$ , где  $p = n_2/n = n_3/n = n_4/n$ , при этом из (2) нетрудно получить

$$x = n_2/n_1 = \frac{1 - g(1 - 4p)}{1 + 3g(1 - 4p)}. \quad (3)$$

Из (1)–(3) видно, что из зависимостей  $I_1/I_2$  от времени отжига  $t$  при заданной температуре  $T$  можно определить время переориентации центров  $\tau(T)$ , а если положить [5], что

$$1/\tau = a \cdot \exp(-E/kT), \quad (4)$$

то и энергию переориентации  $E$ .

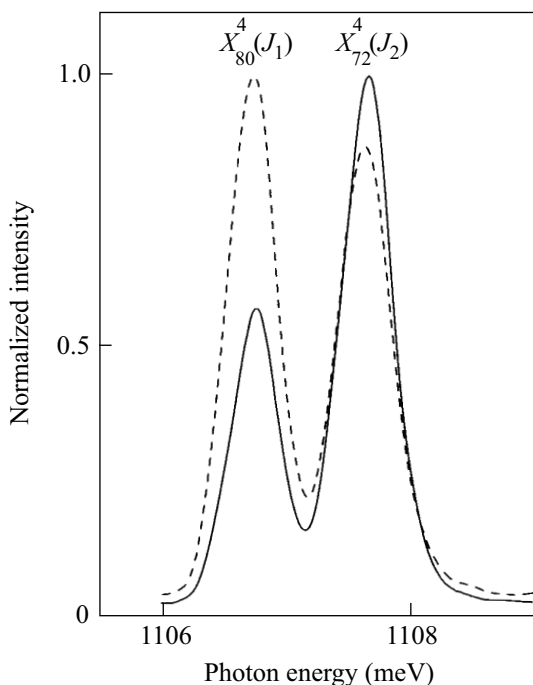


Рис.1. Спектральное распределение РИ экситонов, связанных на центрах  $B_{80}^4$  в недеформированном кремнии при 4.2 К. Температура отжига 375 °С. В круглых скобках приведены обозначения линий, взятые из работы [1]. Штриховая линия – спектр РИ для кремния, отожженного без приложения давления; сплошная линия – спектр РИ для кремния, отожженного под давлением 0.24 ГПа в направлении [111]. Искажения, вносимые оптическим трактом, на приведенных спектрах не корректировались

На рис.1 даны два спектра РИ в кремнии: один (сплошная линия) отвечает началу процесса разориентации, когда оси 3-го порядка большинства центров  $B_{80}^4$  параллельны [111], а второй (штриховая линия) – концу процесса, когда ориентация центров соответствует равновесному состоянию.

На рис.2 представлены две типичные зависимости отношения  $I_1/I_2$  от времени отжига для разных температур. Из сравнения таких экспериментальных зависимостей с рассчитанными по соотношениям (1) и (3) определены времена переориентации центров при различных температурах. В результате получена экспериментальная зависимость  $\tau$  от  $T$ , из которой определены энергия переориентации центров и предэкспоненциальный множитель в (4):  $E = 1.503$  эВ,  $a = 6 \cdot 10^{13}$  мин<sup>-1</sup>. Отметим, что соотношение (4) хорошо выполняется в температурном интервале от 190 до 240 °С.

Для объяснения полученных результатов естественно обратиться к центрам, состоящим из вакансий, поскольку исследуемые центры в большом количестве возникают в чистом кремнии, содержащем большое количество вакансий (например, в кремнии, облученном быстрыми нейтронами). Наиболее подходящим необнаруженным ранее центром, относящимся к тригональному классу, является предсказанная теоретически кольцевая гексавакансия ( $V_6$ ) [6]. Кольцевая гексавакансия наиболее устойчивая среди центров, состоящих из вакансий. Она представляет из себя полость, возникающую в результате изъятия шести атомов кремния из вершин пространственного шестиугольника в форме “кресла” с осью 3-го порядка, параллельной [111]. Разрывающиеся при этом связи полностью замыкаются друг на друга. В результате [6]  $V_6$  электрически не активна, не является центром люминесценции и имеет аномально малый дипольный момент, что затрудняет применение стандартных методов для ее обнаружения. На основе гексавакансий предсказано целое семейство новых центров (в частности, внутри гексавакансии могут располагаться два атома водорода) [7].

Отличительной особенностью  $V_6$  является ее способность переходить в некольцевое метастабильное состояние с энергией связи, которая, согласно оценке [6], на  $\sim 0.87$  эВ меньше, чем у  $V_6$ . Принимая во внимание, что энергия переориентации  $B_{80}^4$  близка к этой величине, можно сделать заключение о тождественности  $B_{80}^4$  и  $V_6$ . При этом естественно объясняется и процесс переориентации. Действительно, в результате термического возбуждения  $V_6$  переходит в метастабильное состояние гексавакансии, после чего коллапсирует в  $V_6$ , но уже с другой ориентацией. Полученные результаты хорошо согласуются с теоретической работой [7], посвященной гексавакансиям  $V_6$ , в которой было сделано смелое предположение, согласно которому наиболее подходящим претендентом на роль  $V_6$  из обнаруженных центров являются  $B_{80}^4$ .

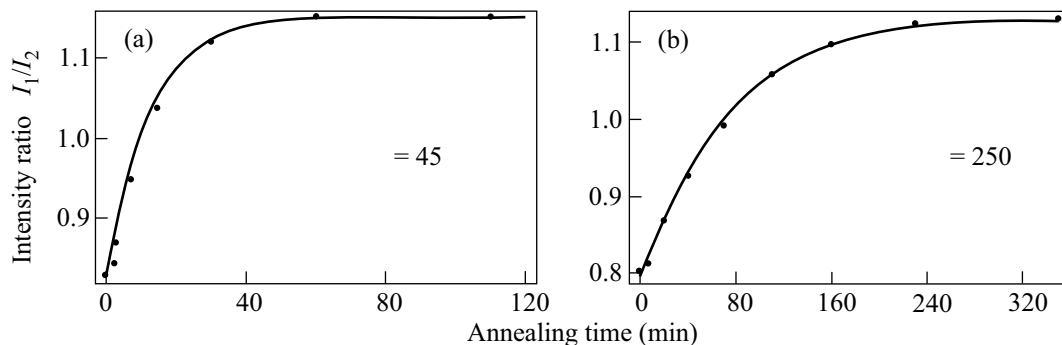


Рис.2. Зависимости отношения интенсивностей  $I_1/I_2$  линий  $X_{72}^4(J_1)$  и  $X_{80}^4(J_2)$  от времени отжига: (а) – при температуре отжига 217.5 °С, (б) – при температуре отжига 195 °С. Расчетные зависимости по соотношениям (1)–(3) при  $w = 0.575$  и  $p = 0.11$  даны сплошными линиями. Центры ориентировались при одноосном сжатии образцов ( $P = 0.24$  ГПа) вдоль направления [111] при 375 °С

Таким образом, экспериментально показано, что центры  $B_{80}^4$  можно отождествить с гексавакансиями, и предсказан необычный механизм их переориентации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 99-02-16652). Автор благодарен В. И. Роговому за нейтронное облучение и ориентацию образцов и А. А. Мишуковой за активное участие в эксперименте.

1. R. Sauer and J. Weber, *Physica* **116B**, 195 (1983).
2. А. С. Каминский, А. Н. Сафонов, Э. В. Лавров, *ФТТ* **33**, 859 (1991).
3. А. С. Каминский, Э. В. Лавров, *ЖЭТФ* **108**, 1081 (1995).
4. A. S. Kaminskii and E. V. Lavrov, *Sol. St. Comm.* **108**, 751 (1998).
5. G. D. Watkins and J. W. Corbett, *Phys. Rev.* **121**, 1001 (1960).
6. J. L. Hastings, S. K. Estreicher, and P. A. Fedders, *Phys. Rev.* **B16**, 10215 (1997).
7. B. Hourahine, R. Jones, A. N. Safonov et al., *Phys. Rev.* **B61**, 12594 (2000).