

УДК 621.315.529

© 1991

ЭПР ВОЗБУЖДЕННОГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ДИВАКАНСИИ В КРЕМНИИ

М. П. Власенко, Л. С. Власенко

В чистых высокоомных кристаллах кремния, облученных электронами с энергией 1 МэВ, обнаружены новые спектры ЭПР Si-PT4 и Si-PT5. Эти спектры наблюдаются по изменению при магнитном резонансе микроволновой фотопроводимости образцов и возникают от радиационных дефектов, находящихся при освещении кристаллов в возбужденных триплетных состояниях. На основе анализа угловой зависимости спектра Si-PT5 и сверхтонкой структуры, обусловленной ядрами ^{29}Si , сделан вывод, что спектр Si-PT5 связан с возбужденным триплетным состоянием дивакансии.

Несмотря на большое разнообразие точечных дефектов в облученном кремнии, фотовозбужденные триплетные состояния были обнаружены и исследованы методом ЭПР только для А-центра, представляющего собой комплекс кислород+вакансия (спектр ЭПР Si-SL1) [1], и для комплекса алюминий+вакансия (спектр Si-G9) [2]. Эти спектры наблюдаются в облученном кремнии только при освещении образцов собственным светом, когда происходит захват фотовозбужденных носителей дефектами, в результате которого часть дефектов оказывается в метастабильном возбужденном состоянии со спином $S=1$.

Методом оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР) в облученном кремнии наблюдался спектр ЭПР, связанный с возбужденным триплетным состоянием комплекса, состоящего из двух атомов углерода и междуузельного атома кремния [3].

В том случае, когда разность энергий между основным синглетным и возбужденным триплетным состояниями дефекта порядка тепловой энергии kT , спектры ЭПР возбужденных триплетных состояний можно наблюдать без освещения образцов. Так, в облученном кремнии был обнаружен ряд спектров ЭПР термически достижимых триплетных состояний комплексов из нескольких вакансий с атомами кислорода [4]. В [5] сообщалось о спектре Si-I1, который был приписан термически достижимому возбужденному триплетному состоянию дивакансии в кремнии.

В работах [6-8] было показано, что насыщение магнитного резонанса в возбужденных триплетных состояниях дефектов приводит к изменению скорости рекомбинации фотовозбужденных носителей и фотопроводимости образца. Использование методики регистрации спектров ЭПР по изменению микроволновой фотопроводимости кристаллов при магнитном резонансе, которая оказалась на несколько порядков более чувствительной, чем традиционный метод ЭПР, позволило обнаружить возбужденное триплетное состояние дефекта, связанного с междуузельным атомом кремния (спектр Si-PT1) [6, 9], и возбужденное триплетное состояние Е-центра, представляющего собой комплекс фосфор+вакансия (спектр Si-PT3) [9, 10].

В настоящей работе приведены результаты исследований новых спектров ЭПР возбужденных триплетных состояний радиационных дефектов

в кремнии, наблюдающихся при изменении микроволновой фотопроводимости образцов при магнитном резонансе.

Эксперименты проводились с чистыми высокоомными ($\rho > 300 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) монокристаллами кремния n - и p -типа, выращенными методом бестигельной зонной плавки. Кристаллы облучались при комнатной температуре электронами с энергией 1 МэВ и дозами 10^{17} — 10^{18} см^{-2} . Несмотря на большую дозу облучения, концентрация радиационных дефектов в исследованных образцах была невысокой и образцы после облучения оставались достаточно фоточувствительными, что обнаруживалось по уменьшению добротности резонатора спектрометра ЭПР при освещении помещенного в него образца.

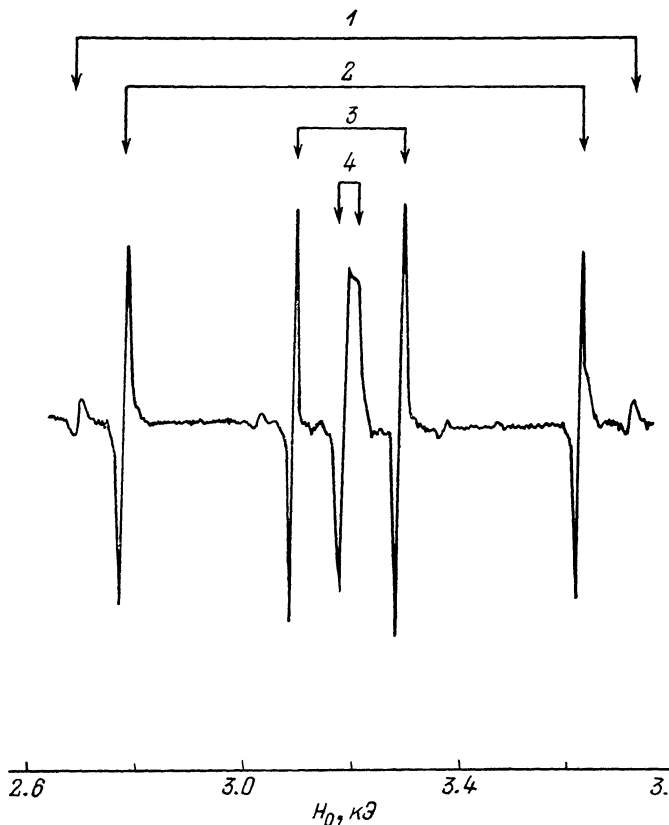


Рис. 1. Спектр ЭПР, наблюдающийся по изменению микроволновой фотопроводимости в высокоомном бестигельном кремнии, облученном электронами: Si-PT4 (1), Si-PT1 (2), Si-PT5 (3), Si-PT2 (4). $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$, $T=77 \text{ К}$.

Исследования спектров ЭПР проводились на спектрометре 3-сантиметрового диапазона при температуре 77 К. Освещение образцов осуществлялось светом галогенной лампы накаливания мощностью 300 Вт. Сигналы ЭПР регистрировались по изменению добротности резонатора спектрометра при насыщении ЭПР переходов, которое возникало за счет изменения поглощения СВЧ поля фотовозбужденными носителями, концентрация которых менялась при магнитном резонансе. Максимальная величина сигналов достигалась при максимальном уровне СВЧ мощности $\sim 50 \text{ мВт}$, а знаки сигналов были противоположны обычно наблюдаемым сигналам поглощения ЭПР и соответствовали увеличению добротности резонатора при магнитном резонансе. Увеличение добротности резонатора связано с уменьшением концентрации фотовозбужденных носителей за счет увеличения скорости их рекомбинации при магнитном резонансе.

При регистрации сигналов ЭПР использовались модуляция магнитного поля с частотой 100 кГц и синхронное детектирование.

На рис. 1 показан спектр ЭПР, зарегистрированный в одном из исследованных образцов по изменению микроволновой фотопроводимости. Кроме известных спектров Si-PT1 и Si-PT2, наблюдаются два новых спектра Si-PT4 и Si-PT5.

Интенсивность линий спектров Si-PT4 и Si-PT5, так же как и спектра Si-PT1, максимальна при ориентации магнитного поля H_0 вдоль оси кристалла $\langle 111 \rangle$. При отклонении направления поля H_0 от оси $\langle 111 \rangle$ линии спектров Si-PT4 и Si-PT5 расщепляются на две и уменьшается их интенсивность. Из-за малой интенсивности спектра Si-PT4 детальное исследование его не проводилось. Спектр Si-PT5 наблюдается при вращении кристалла в магнитном поле в пределах $\pm 30^\circ$ от направления $\langle 111 \rangle$.

Спектры Si-PT4 и Si-PT5 возникают от парамагнитных центров со спином $S=1$. Поскольку эти спектры наблюдаются не при всех ориентациях кристалла относительно внешнего магнитного поля, то не представляется возможным определить все главные значения g -тензора и главные

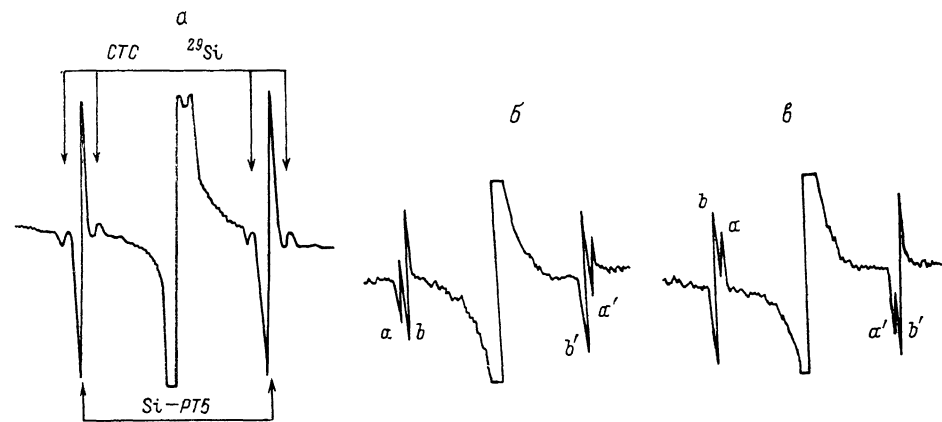


Рис. 2. Линии спектра Si-PT5 при $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ (а) и отклонении поля H_0 от оси $\langle 111 \rangle$ на угол $+10^\circ$ (б) и -10° (в).

значения тензора \vec{D} , определяющего расщепление уровней энергии триплетных центров в нулевом магнитном поле. При $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ значения g -факторов для спектров Si-PT4 и Si-PT5 равны соответственно 2.006 ± 0.001 и 2.008 ± 0.001 . Расщепление между линиями, соответствующими переходам $|+1\rangle \leftrightarrow |0\rangle$ и $|0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$, составляет при этой ориентации 1047.5 Э для спектра Si-PT4 и 191.7 Э для спектра Si-PT5.

Вид спектра Si-PT5 при $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$ и отклонении направления поля H_0 от оси $\langle 111 \rangle$ на угол $\pm 10^\circ$ показан на рис. 2. Как видно из рис. 2, а, в спектре Si-PT5 наблюдаются слабые линии сверхтонкой структуры, обусловленные взаимодействием электронного спина с магнитным моментом ядер ^{29}Si , имеющих спин $1/2$ и естественное содержание 4.7%. Расстояние между линиями сверхтонкой структуры составляет 47 Э при $H_0 \parallel \langle 111 \rangle$. Интенсивность каждой линии сверхтонкой структуры составляет примерно 5% от интенсивности соответствующей основной линии. Значит, в состав дефекта, ответственного за спектр Si-PT5, входят два эквивалентных ядра кремния.

Наблюдающийся участок угловой зависимости положения линий спектра Si-PT5 (рис. 3) хорошо описывается спиновым гамильтонианом для парамагнитных центров, имеющих спин $S=1$ и изотропный g -фактор, равный 2.008,

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S + S\vec{D}S,$$

где β — магнетон Бора.

Так как след матрицы D равен нулю [11], то требуются только два независимых параметра для описания спектров, определяемых обычно как

$$D = \frac{3}{2} D_1, \quad E = \frac{1}{2} (D_2 - D_3),$$

где D_1, D_2, D_3 — главные значения тензора D .

Параметр D можно оценить по максимальному расщеплению между линиями a и a' спектра Si-PT5 (рис. 3), которое составляет $\Delta H \approx 196.4$ Э и наблюдается при отклонении направления поля H_0 от оси кристалла $\langle 111 \rangle$ на угол $\sim 7.5^\circ$; $D = 183.1 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$, параметр E для спектра Si-PT5, по-видимому, мал. Таким образом, спектр Si-PT5 достаточно хорошо описывается аксиально-симметричным тензором D , ось симметрии которого отклонена на угол $\alpha \approx 7.5^\circ$ от оси кристалла $\langle 111 \rangle$.

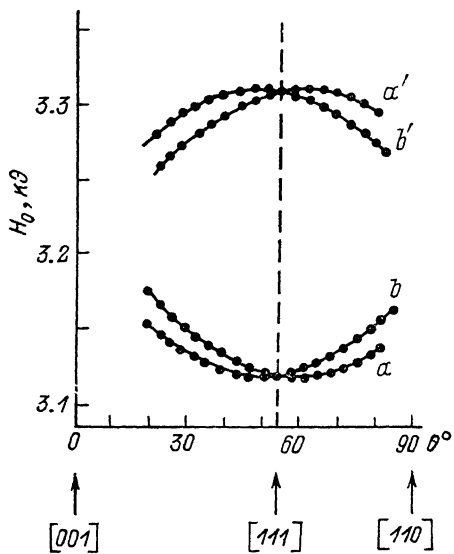


Рис. 3. Угловая зависимость положения линий в спектре Si-PT5.

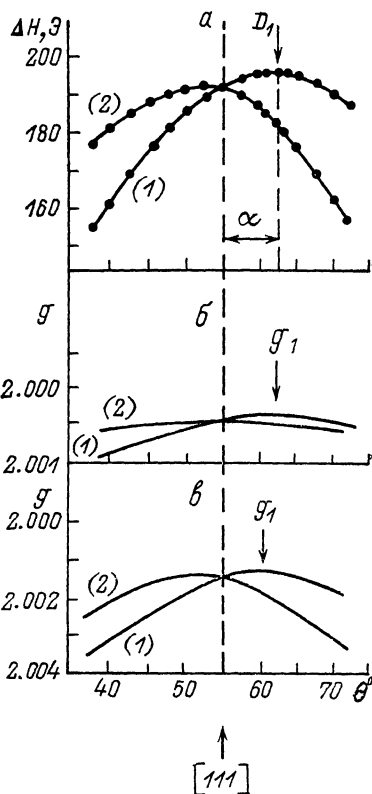


Рис. 4. Угловая зависимость расщепления между линиями $a-a'$ и $b-b'$ для спектра Si-PT5 (a) и g -фактора для линий соответствующих ориентаций в спектре Si-G6 (b) и в спектре Si-G7 (e).

В скобках указаны относительные интенсивности линий. $\alpha \approx 7.5^\circ$ (a), $\approx 7.4^\circ$ (b), $\approx 5.6^\circ$ (e).

Линии b и b' на рис. 3 имеют примерно вдвое большую интенсивность, чем линии a и a' , и возникают от двух других магнитно-неэквивалентных ориентаций дефекта в решетке кремния, оси симметрии которых также близки к направлению $\langle 111 \rangle$. Так как в кристалле кремния имеются четыре эквивалентных направления $\langle 111 \rangle$, то полное число различных ориентаций дефекта, ответственного за спектр Si-PT5, должно равняться 12. Именно такое число различных ориентаций в решетке кремния имеет дивакансия [12]. Кроме того, спектры ЭПР положительно заряженной дивакансии Si-G6 и отрицательно заряженной дивакансии Si-G7 [12] имеют аналогичную симметрию g -тензора.

На рис. 4 показаны зависимости величины расщепления между линиями в спектре Si-PT5 (a) и величины g -факторов для спектров ЭПР дивакансии Si-G6 и Si-G7 (b, e) от угла θ между направлением магнитного поля H_0 и осями кристалла вблизи направления $\langle 111 \rangle$. На рис. 4, b, e показаны лишь части полных угловых зависимостей спектров Si-G6 и

Si-G7 и только для линий, соответствующих ориентациям дефекта, близких к оси [111]. Эти результаты позволяют заключить, что наблюдающийся спектр Si-PT5 связан с возбужденным триплетным состоянием дивакансии в нейтральном зарядовом состоянии.

На рис. 5 показана модель дивакансии в кремнии. Изображенная на этом рисунке конфигурация дивакансии соответствует линиям a и a' на рис. 3, когда поле H_0 лежит в плоскости XY . Атомы кремния a и d из-за эффекта Яна—Теллера смещены из равновесных узловых положений на расстояние δ (рис. 5). При этом направление связи атомов a и d

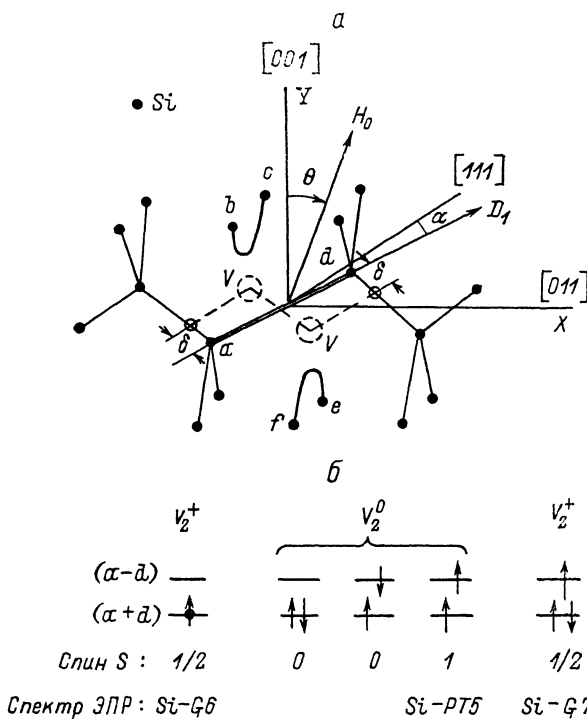


Рис. 5. Модель дивакансии в кремнии (а) и заполнение молекулярных орбиталей $(a-d)$ и $(a+d)$ электронами для различных зарядовых состояний дивакансии (б).

составляет угол α с осью [111]. Две оборванные связи атомов a и d образуют связывающую $(a+d)$ и разрыхляющую $(a-d)$ молекулярные орбитали, заполнение которых электронами для различных зарядовых состояний дивакансии показано на рис. 5, б. Возбужденное триплетное состояние может наблюдаться для нейтрального зарядового состояния дивакансии, когда два электрона находятся на различных молекулярных орбиталях и имеют одинаково ориентированные спины. Полный спин центра в этом случае равен единице.

Из этой модели следует, что должно наблюдаться сверхтонкое взаимодействие с ядрами изотопа ^{29}Si , которые могут находиться в эквивалентных местах a и d . Как уже отмечалось выше, для спектра Si-PT5 наблюдается сверхтонкое взаимодействие с двумя ядрами кремния (рис. 2, а).

В заключение отметим, что спектр ЭПР Si-I1, обнаруженный в [5], связывался с термически достижимым возбужденным триплетным состоянием дивакансии. Однако этот спектр имеет другую симметрию тензора D . Ось D_1 для этого спектра совпадает с направлением оси кристалла $\langle 110 \rangle$. Спектр Si-I1 наблюдался в облученном кремнии, выращенном из кварцевого тигля и содержащем кислород в концентрации $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В таком кремнии, кроме дивакансии, возникает много других радиационных дефектов и, возможно, спектр Si-I1 связан с термически достижимым возбужденным состоянием другого дефекта.

Таким образом, в результате проведенных исследований в облученных электронами чистых кристаллах кремния обнаружены два новых спектра ЭПР радиационных дефектов Si-PT4 и Si-PT5. Эти спектры возникают от возбужденных триплетных состояний радиационных дефектов и наблюдаются только при освещении кристаллов собственным светом по изменению микроволновой фотопроводимости при магнитном резонансе. Показано, что симметрия тензора \bar{D} спектра Si-PT5 аналогична симметрии g -тензоров спектров Si-G6 и Si-G7 положительно и отрицательно заряженной дивакансии в кремнии. Для спектра Si-PT5 обнаружено сверхтонкое взаимодействие с двумя ядрами кремния. Эти результаты позволяют заключить, что спектр Si-PT5 возникает от возбужденного триплетного состояния нейтральной дивакансии.

Список литературы

- [1] Brower K. L. // Phys. Rev. B. 1971. V. 4. N 6. P. 1968—1982.
- [2] Watkins G. D. // Phys. Rev. 1967. V. 155. N 3. P. 802—815.
- [3] O'Donnel K. P., Lee K. M., Watkins G. D. // Physica. 1983. V. 116. B.2. P. 258—263.
- [4] Lee Y.-H., Corbett J. W. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 6. P. 2653—2666.
- [5] Brosious P. R. // Inst. Phys. Conf. Ser. N 46: Chapter 3. 1979. P. 248—257.
- [6] Власенко Л. С., Власенко М. П., Храпцов В. А. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 24. С. 1529—1533.
- [7] Власенко Л. С., Власенко М. П., Ломасов В. Н., Храпцов В. А. // ЖЭТФ. 1986. Т. 91. № 3. С. 1037—1049.
- [8] Власенко Л. С., Власенко М. П., Храпцов В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1988. Т. 52. № 3. С. 441—444.
- [9] Khrantsov V. A., Lomasov V. N., Pilkevich Ya. Ya., Vlasenko M. P., Vlasenko L. S. // Phys. Stat. Sol. (a). 1988. V. 109. P. 127—134.
- [10] Власенко Л. С., Власенко М. П., Храпцов В. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1986. Т. 50. № 2. С. 239—242.
- [11] Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. 448 с.
- [12] Watkins G. D., Corbett J. W. // Phys. Rev. 1965. V. 138. N 2A. P. 543—555.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 февраля 1991 г.