

МЕЖДОУЗЕЛЬНЫЙ ДЕФЕКТ НИЗКОЙ СИММЕТРИИ В КРЕМНИИ, ОБЛУЧЕННОМ НЕЙТРОНАМИ

Дзуреченский А. В., Каранович А. А.

Методом ЭПР обнаружен и исследован новый парамагнитный центр, названный нами *H12*, в кремнии, облученном большими дозами нейтронов. Наблюдаемая концентрация центров *H12* составляет $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$ при дозе облучения $\sim 10^{19}$ см $^{-2}$ и не зависит от типа легирующей примеси и способа выращивания кристалла. Угловая зависимость спектра описывается спиновым гамильтонианом с электронным спином $s=1/2$ и \hat{g} -тензором, характеризующимся симметрией C_1 (либо C_i). Сверхтонкая структура (СТС) спектра *H12* содержит три группы линий и соответствует одному, двум и двум-трем узлам в нулевой, первой и второй оболочках дефекта соответственно. Высокотемпературное ($T=100\div 200$ °C) одноосное сжатие приводит к частичной переориентации дефекта, которая характеризуется энергией активации $E_a \approx 1$ эВ и частотным фактором $\nu_0 \sim 10^{13}$ с $^{-1}$. На основании структуры ближайшего окружения дефекта, его симметрии, а также близости параметров СТС и \hat{g} -тензоров спектров *H12* и *P6* (комплекс из двух междоузельных атомов) и с учетом характера и величины отклика спектра на одноосное сжатие предлагается модель дефекта *H12* — комплекс из трех междоузельных атомов (I_3^+).

Введение больших концентраций точечных дефектов при длительном облучении кремния быстрыми частицами (электронами, нейтронами и т. д.) приводит к изменению структуры вводимых дефектов, причем эти изменения можно разделить на два типа. К первому типу относятся искажения структуры дефектов под влиянием упругих полей, создаваемых другими дефектами. Такие искажения наблюдались, по-видимому, для дивакансий (спектр *H9* [1]) в Si, облученном большими дозами нейтронов. Второй тип изменений структуры заключается в перестройке дефектных комплексов, которая происходит, например, при захвате стабильным дефектом либо подвижной примеси (комплекс дивакансия—Al [2]), либо одной из подвижных компонент пары Френкеля (комплекс примесь—вакансия [3]). При этом новый комплекс по некоторым экспериментально наблюдаемым характеристикам (параметры g -тензора, сверхтонкая структура) оказывается близким к исходному дефекту.

Изменение структуры дефектов является, по-видимому, одной из характерных стадий разупорядочения материала при облучении быстрыми частицами. Цель настоящей работы — исследование методом ЭПР возможных изменений в структуре дефектов при продолжительном облучении кремния нейтронами.

Спектры ЭПР записывались при температуре $77\div 300$ К, частоте СВЧ поля 9 и 35 Гц. Методика облучения образцов нейтронами, записи спектров и приложения одноосного сжатия аналогична описанной в [1, 3].

Экспериментальные результаты. Обнаружено, что начиная с дозы $5 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$ в кремнии, как выращенном по методу Чохральского, так и полученном зонной плавкой и легированном примесями элементов III и V групп в широком диапазоне концентраций ($N=10^{15}\div 10^{19}$ см $^{-3}$), появляются линии не наблюдавшегося ранее спектра, который мы назвали *H12* (рис. 1). С увеличением дозы спектр *P6* в слабо легированных материалах ($N \leq 10^{17}$ см $^{-3}$) исчезает и *H12* становится вторым по интенсивности после *P3* (тетравакансия [4]) спектром при $T \approx 300$ К. В сильно легированном ($N \geq 10^{18}$ см $^{-3}$) кремнии *n*-типа, где спектр *P6* отсутствует [1], условия, благоприятные для наблюдения *H12*, реализуются при меньших дозах.

Интенсивность спектра $H12$ составляет 20 % от интенсивности $P3$ (что соответствует концентрации $\sim 10^{16}$ см $^{-3}$) и не зависит от типа исследованного кремния. Отсюда следует, что $H12$ является, по-видимому, собственным дефектом решетки.

Эксперименты по изохронному отжигу ($\tau=15$ мин) показали, что исследуемый спектр не исчезает вплоть до $T=350$ °С. При дальнейшем увеличении температуры отжига на линии $H12$ накладываются линии спектров $A8$ и $A11$ [5], и установить наличие и интенсивность $H12$ становится невозможным.

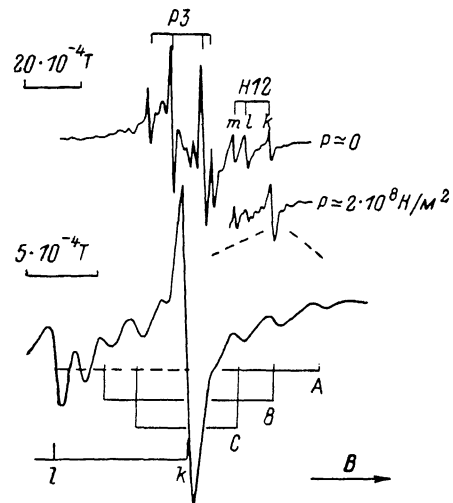


Рис. 1. Спектр ЭПР кремния, облученного нейтронами дозой $\Phi \approx 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$. $T=300$ К, $\nu=35.0$ ГГц, $P \parallel [100]$, $B \parallel [100]$.

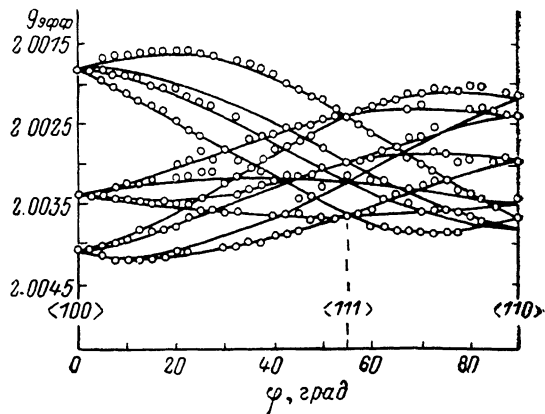


Рис. 2. Угловая зависимость $g_{эфф}$ -линий спектра $H12$ при вращении магнитного поля в плоскости $\{110\}$.

Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет.

Для нахождения главных значений и направлений главных осей тензора \hat{g} применялась численная обработка экспериментальной угловой зависимости спектра $H12$ (рис. 2) при вращении магнитного поля в плоскости $\{110\}$ [6]. Полученные в результате главные значения тензора \hat{g} и матрица направляющих косинусов приведены в таблице. Расчетная угловая зависимость, соответствующая этому \hat{g} -тензору (рис. 2, сплошные линии), хорошо совпадает с эксперимен-

Главные значения и матрица направляющих косинусов главных осей тензора спектра $H12$
(в скобках указаны соответствующие данные для спектра $P6$ [7])

g	(± 0.0003)	[100]	[010]	[001]
g_1	{ 2.0042 (2.0062)	0.974 (0.956)	0.014 (0)	0.228 (0.292)
g_2	{ 2.0034 (2.0040)	-0.060 (0)	0.978 (1)	0.197 (0)
g_3	{ 2.0016 (2.0010)	-0.220 (-0.292)	-0.206 (0)	0.953 (0.956)

тальными точками. Главные оси \hat{g} -тензора не совпадают ни с одним из основных кристаллографических направлений (рис. 3), следовательно, дефект $H12$ имеет симметрию C_1 или C_i (группа C_i помимо поворотной оси первого порядка включает в себя центр инверсии). В экспериментах по одноосному сжатию давление вдоль оси $\langle 100 \rangle$ прикладывалось к образцу при $T=100-200$ °С в течение 30 мин. Затем, не снимая давления, образец охлаждали до 20 °С и помещали в реона-

тор для проведения измерений. Одноосное сжатие не изменило интенсивности линии m спектра $H12$ (рис. 1), в то время как относительная интенсивность линий l и k изменилась существенно [при $P=2 \cdot 10^8$ Н/м² отклик спектра на одноосное сжатие $(n_l/n_k) = (N_k/N_l) = 4$]. Интенсивность линии m не меняется, как показал эксперимент, и в случае $P \parallel \langle 110 \rangle$. Это свидетельствует о том, что при переориентации дефекта $H12$ не изменяется направление g_1 относительно ближайшего к нему направления $\langle 100 \rangle$, а направления g_2 и g_3 (относительно соответствующих им осей $\langle 100 \rangle$ на рис. 3) меняются местами. Такая частичная переориентация может происходить, например, при повороте дефекта на угол $\pi/2$ вокруг ближайшей к g_1 оси $\langle 100 \rangle$.

Исследование отжига индуцированной одноосным сжатием неравновесной заселенности различных ориентаций дефекта $H12$ в интервале температур $25 \div 80$ °С показало, что процесс переориентации носит активационный характер с энергией активации $E_a \approx 1$ эВ и частотным фактором $\nu_0 \sim 10^{13}$ с⁻¹.

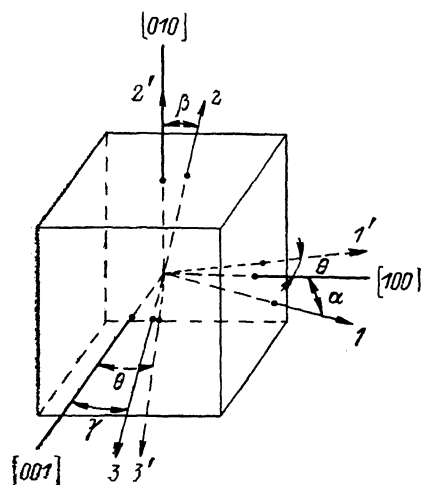


Рис. 3. Направление главных осей g -тензора спектра $H12$ (1—3) относительно лабораторной системы координат.

Для сравнения приведены направления главных осей g -тензора спектра $P6$ (1'—3') [7].

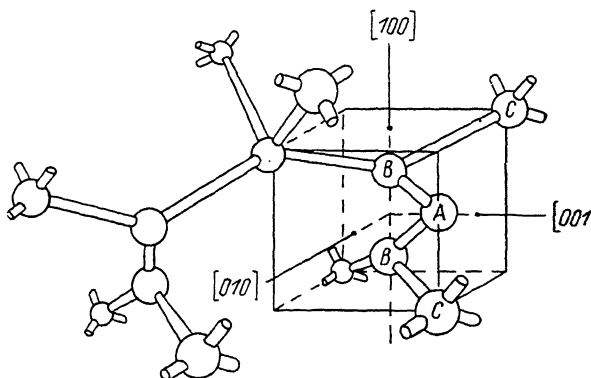


Рис. 4. Предполагаемая модель дефекта $H12$. Буквами обозначены атомы, ответственные за соответствующие линии СТС (рис. 1).

Приложение одноосного сжатия вдоль $\langle 100 \rangle$, как отмечалось выше, позволяет увеличить интенсивность линии k спектра $H12$ практически вдвое (рис. 1), что существенно облегчило изучение СТС спектра, связанной со сверхтонким взаимодействием парамагнитного электрона с ядрами изотопа кремния ^{29}Si (спин $1/2$, природная распространенность 4.7 %) в ближайшем окружении дефекта. Обнаружены три линии (A , B и C), отстоящие от линии k на 9.4, 6.3, $3.5 \cdot 10^{-4}$ Т соответственно. Для линий B и C наблюдаются симметричные (относительно k) линии со стороны слабых полей, для A симметричной линии не наблюдается (так как по положению она совпадает с линией l спектра). Тем не менее все три линии мы относим к СТС линии k спектра $H12$ на основании следующих экспериментальных данных. Относительная интенсивность и взаиморасположение (расстояние между линиями в единицах магнитной индукции) линий A , B и C сохраняются: 1) в процессе отжига, 2) при изменении мощности СВЧ поля, 3) после приложения одноосного сжатия (абсолютная интенсивность линий A , B и C увеличивается вместе с интенсивностью линии k), 4) при смене частоты СВЧ поля (35—9 ГГц).

Интенсивности линий A , B и C составляют приблизительно 2, 5 и 4—7 % от интенсивности центральной линии k соответственно. Следовательно, дефект $H12$ имеет один атом в нулевой, два — в первой и два-три атома во второй оболочках (под термином «оболочка» здесь, как и в [3], понимается совокупность эквивалентных относительно данного дефекта узлов решетки).

Обсуждение результатов. Модель. Имеющаяся совокупность экспериментальных данных позволяет утверждать, что *H12* представляет собой дефект междоузельного типа. Действительно, для дефектов междоузельного типа (*P6* [7], *B3* [8], *A5* [9], *G25* [10]) характерна симметрия $\langle 100 \rangle$, т. е. по крайней мере одно из главных значений \hat{g} -тензора направлено по $\langle 100 \rangle$ (вакансионные дефекты в большинстве случаев характеризуются симметрией $\langle 110 \rangle$). Дефект *H12* имеет более низкую симметрию, однако направления его главных осей близки к $\langle 100 \rangle$ (углы α , β и γ на рис. 3 равны 17, 12 и 13° соответственно).

Сравнительно небольшое расщепление линий СТС *A* в ориентации магнитного поля $\mathbf{B} \parallel \langle 100 \rangle$ свидетельствует либо о низком значении плотности волновой функции парамагнитного электрона на ядрах нулевой оболочки (τ^2), либо о малой доле *s*-состояния (α^2). И то и другое характерно для дефектов междоузельного типа [11].

В пользу междоузельного характера дефекта *H12* свидетельствует и сравнительно большая величина отклика спектра на одноосное сжатие ($n_{\parallel}/n_{\perp}=4$), так как для вакансионных дефектов соответствующая величина (при этом же давлении) лежит в пределах 0.7–1.7, а для междоузельных дефектов $n_{\parallel}/n_{\perp}=2-7$ [12].

По главным значениям \hat{g} -тензора и по направлениям главных осей (рис. 3, см. таблицу) спектр *H12* близок спектру *P6* [7]. Кроме того, у этих спектров аналогичная СТС (один атом в нулевой и два — в первой оболочках) и проявляются они в одинаковых условиях (в кремнии, облученном нейтронами при температуре, близкой к комнатной). Эти факты дают основание предположить, что в основе структуры *H12* лежит расщепленная междоузельная конфигурация типа *P6*. Понижение же симметрии до C_1 (C_i) обусловлено, по-видимому, наличием в ближайшей окрестности *P6* некоего возмущающего дефекта, также, по-видимому, имеющего междоузельный характер (иначе была бы возможна ангиляция компонентов дефекта *H12*, что не согласуется с его высокой температурной стабильностью). Поскольку эффективность введения дефектов *H12* сравнима с эффективностью введения *P6*, возмущающий дефект должен быть достаточно простым и, вероятнее всего, является собственным междоузельным атомом кремния. Анализ расчетных данных по возможным конфигурациям и зарядовым состояниям собственного междоузельного атома кремния [13] позволяет предложить модель дефекта *H12* — комплекс из двух междоузельных атомов в конфигурации *P6* и нейтрально заряженного междоузельного атома в расщепленной конфигурации $\langle 100 \rangle$ (при этом возмущающий дефект непарамагнитен и отсутствует кулоновское отталкивание между компонентами комплекса).

Предложенная модель (рис. 4) удовлетворяет всем имеющимся данным. Дефект характеризуется симметрией C_1 , имеет один атом (*A*) в нулевой, два (*B*) — в первой и два атома (*C*) во второй оболочках. Частичная переориентация происходит при переходе атома *A* от направления $[001]$ к направлению $[010]$ (рис. 4). При этом направление g_1 относительно $[100]$ не меняется, как и следует из эксперимента.

Таким образом, длительное нейтронное облучение кремния приводит к образованию дефекта *H12*, которое, по-видимому, происходит при изменении структуры дефекта *P6* путем захвата собственного междоузельного атома. Образующийся в результате комплекс из трех междоузельных атомов (I_3^+) является наиболее сложным из известных в настоящее время собственных междоузельных дефектов кремния. По своей структуре он весьма близок к предложенным в [13] цепочкам междоузельных атомов и, возможно, является зародышем их образования в процессе дальнейшего разупорядочения кремния.

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Харченко за предоставленную возможность облучения образцов нейтронами, а также В. В. Супрунчику за полезное обсуждение и ценные замечания.

Л и т е р а т у р а

- [1] Двуреченский А. В., Каранович А. А. — ФТП, 1985, т. 19, в. 11, с. 1944—1948.
 [2] Двуреченский А. В., Кашников Б. П., Супрунчик В. В. — ФТП, 1984, т. 18, в. 10, с. 1763—1766.

- [3] Двуреченский А. В., Каранович А. А., Кашников Б. П. — ФТП, 1987, т. 21, в. 1, с. 50—56.
- [4] Jung W., Newell G. S. — Phys. Rev., 1963, v. 132, N 2, p. 648—662.
- [5] Lee Y. H., Brosious P. R., Corbett J. W. — Rad. Eff., 1974, v. 22, p. 169—172.
- [6] Jang W. — Suppl. New Phys. (Korean Phys. Soc.), 1969, v. 9, N 1, p. 27—33.
- [7] Lee Y. H., Gerasimenko N. N., Corbett J. W. — Phys. Rev., 1976, v. 14, N 10, p. 4500—4520.
- [8] Brower K. L. — Phys. Rev., 1976, v. 14, N 3, p. 872—883.
- [9] Lee Y. H., Kim Y. M. — Rad. Eff., 1972, v. 15, p. 77—84.
- [10] Watkins G. D., Troxell J. R., Chatterjee A. P. — In: Def. Rad. Eff. Semicond., 1978, Ser. 46, p. 16—30.
- [11] Sieverts E. G. — Phys. St. Sol. (b), 1983, v. 120, p. 11—29.
- [12] Lee Y. H., Corbett J. W. — Phys. Rev. B, 1974, v. 9, N 10, p. 4351—4361.
- [13] Корбетт Дж., Бургуэн Ж. — В кн.: Точечные дефекты в твердых телах. М., 1979, в. 9, с. 9—162.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Получена 21.09.1987
Принята к печати 15.12.1987