

05;10;12

©1995

БИСТАБИЛЬНЫЙ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЙ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС В КРЕМНИИ

Х.А.Абдуллин, Б.Н.Мукашев, Ю.В.Горелжинский

В настоящей работе сообщается о новом бистабильном центре, возникающем в кислородосодержащем кремнии после облучения протонами при 77 К. Две различные молекулярные конфигурации центра (C_{1h} и C_{3v} симметрии) посредством нагревания образца и оптического возбуждения могут обратимо перестраиваться одна в другую. Каждой из конфигураций центра соответствует свой спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Отметим, что в настоящее время известен лишь один, надежно идентифицированный, бистабильный центр в кремнии (на основе пары атомов углерода), молекулярная конфигурация которого может обратимо изменяться путем переключения связей термическим и световым отжигом [1].

Исследовались образцы кремния p -типа, $\rho \approx 0.5 - 1.0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, выращенного как методом Чохральского ($Cz-Si$), так и зонной плавкой ($FZ-Si$), легированных бором. Радиационные дефекты вводились облучением образцов протонами с энергией 30 МэВ и дозой $\sim (1 - 5)10^{15} \text{ см}^2$ при 77 К. Толщина образцов составляла $\sim 500 \text{ мкм}$. После облучения, без промежуточного нагрева, образцы устанавливались для измерений в криостат ЭПР-спектрометра 8-миллиметрового диапазона. Все ЭПР измерения проводились при 77 К.

После облучения протонами при 77 К образцов $Cz-Si$ доминирует известный ($S = 1/2$) ЭПР спектр Si-A18 [2] (рис. 1, в). Ранее этот спектр наблюдался в $Cz-Si$ образцах, облученных электронами при 100 К. Были определены параметры его g -тензора и область температурной стабильности, $< 300 \text{ К}$ [2]. Интенсивность спектра A18 в $Cz-Si$ образцах, облученных протонами, оказалась достаточно велика, чтобы надежно регистрировать сигналы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) с ядром изотопа ^{29}Si ($I = 1/2$, распространенность $\sim 4.7\%$). Тщательный просмотр спектра A18, однако, не выявил сильного СТВ с изотопом ^{29}Si . Наблюдалось лишь слабое СТВ от двух и четырех эквивалентных атомов кремния, которым принадлежит $\sim 6\%$ волновой функции (ВФ) парамагнитного центра. Заметим, что для

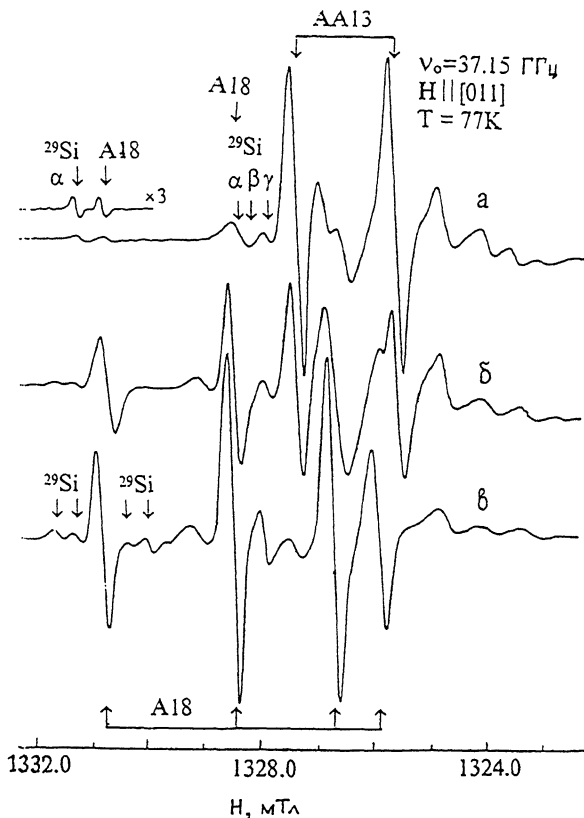


Рис. 1. Спектры ЭПР образца Cz-Si(Bi), $\rho \approx 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, облученного при 77 K протонами дозой $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ P/см}^2$: а — после отжига при 180 K, 5 мин и кратковременной ($< 1 \text{ с}$) подсветки, б — после светового отжига 3 мин (мощность подсветки 0.40 Вт), в — после светового отжига 30 мин, α , β , γ — линии сверхтонкого расщепления от изотопа ^{29}Si . Спектры записаны без подсветки образца.

одиночной (парной) оборванной связи дефектов вакансионного типа является характерным наличие сильного СТВ с ядром ^{29}Si , где 50–60% ВФ парамагнитного центра принадлежит одному или двум эквивалентным атомам кремния [3–5]. В образцах Cz-Si с различным содержанием углерода ($2.6 \cdot 10^{16} - 3.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) мы не обнаружили зависимости интенсивности A18 от концентрации углерода, а в FZ-Si образцах регистрируются лишь следы спектра A18. Таким образом, центр A18 является дефектом междоузельного типа и в его структуру вовлечен атом кислорода, на котором преимущественно локализована ВФ центра.

Как оказалось, центр А18 является метастабильным. Отжиг образца при температуре 160–170 К приводит к уменьшению интенсивности спектра А18 с энергией активации $E_a = (0.27 \pm 0.05)$ Эв. Одновременно с исчезновением спектра А18 наблюдается появление (1:1) линий ранее неизвестного спектра, обозначенного как Si-AA13 (рис. 1, а). В темноте спектр AA13 стабилен до ~ 240 – 250 К, однако освещение образца светом ($h\nu \geq E_g$) при 77 К вызывает постепенное уменьшение его интенсивности и полное восстановление сигнала исходного спектра А18 (рис. 1, б и в). Многократное (до 20 раз) повторение цикла конверсии А18 \rightarrow AA13 \rightarrow А18 не сопровождалось потерями интенсивностей того и другого спектра. Нагрев образца выше ~ 250 К приводил к необратимому уменьшению сигналов обоих спектров.

Спектр AA13 может быть описан как возникающий от дефекта с симметрией C_{3V} спиновым гамильтонианом

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{H} \overset{\leftrightarrow}{g} \vec{S} + \sum_j \vec{S} \overset{\leftrightarrow}{A}_j \vec{I}_j$$

с эффективным спином $S = 1/2$. Первый член описывает электронное зеемановское взаимодействие, второй — сверхтонкое взаимодействие от изотопа ^{29}Si . Из анализа угловой зависимости спектра были определены главные значения и оси g - и A -тензоров, которые приведены в таблице вместе с коэффициентами спиновой плотности sp^3 -молекулярной орбитали парамагнитного центра. Заметим, что в отличие от А18 в центре AA13 имеет место значительная локализация ВФ на одном атоме кремния (см. таблицу), однако ее величина ($\sim 33\%$) также не является типичной для дефектов вакансионного типа [3 – 5].

Эксперименты по одноосному сжатию образцов, содержащих центр AA13 ($P \approx 1500$ кг/см 2 вдоль оси $\langle 011 \rangle$),

Параметры g - и A -тензоров и коэффициенты молекулярной орбитали для ЭПР-центра AA13 при 77 К (α^2 — вклад $3s$ -состояния атома кремния, β^2 — вклад $3p$ -состояния, η_{j2} — общий вклад волновой функции j -го атома кремния в молекулярную орбиталь центра)

$g(\pm 0.0002)$	A , МГц	α_{j2}	β_{j2}	Число эквивалентных атомов	$\sum \eta_{j2}$
$g_{\perp} = 2.00245$	$A_{\perp} = 144.5$	0.13	0.87	1	0.33
$g_{\parallel} = 1.99852$	$A_{\parallel} = 233.2$				
	$A_{\beta} = 49.0$	~ 1		4–6	0.048–0.072
	$A_{\gamma} = 28.8$	~ 1		2	0.014

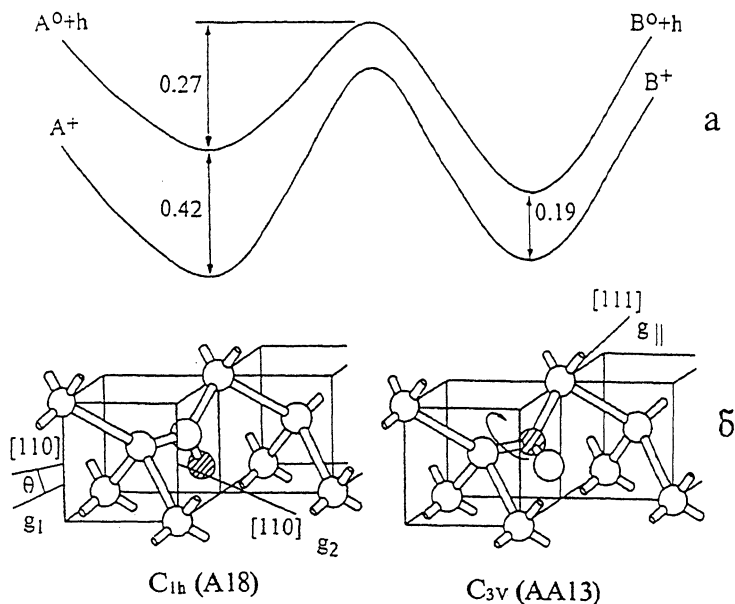


Рис. 2. а — энергетическая диаграмма в конфигурационных координатах для бистабильного центра (энергия в эВ), б — предлагаемая модель центра. Заштрихован атом кислорода.

в области $T \leq 220$ К), показали, что преимущественное выстраивание дефекта происходит только при подсветке ($h\nu \approx E_g$) образца. После охлаждения образца под давлением до 77 К и снятия давления преимущественное выстраивание центра сохраняется, т. е. процесс атомной реориентации центра заморожен при этой температуре. Здесь важно отметить, что после конверсии поляризованного сжатием центра AA13 в A18 (световой отжиг при 77 К) преимущественное выстраивание обнаружено также для дефекта A18, причем величина поляризации примерно такая же, как и для центра AA13 и сохраняется в AA13 при обратном переходе A18 \rightarrow AA13. Этот факт свидетельствует о том, что обратимые изменения локальной молекулярной конфигурации не сопровождаются обменом между эквивалентными ориентациями. Восстановление нормальной заселенности эквива-

лентных позиций центра AA13 происходит с энергией активации (0.8 ± 0.05) эВ в области температур 240–250 К почти одновременно с его термическим отжигом. Заметим, что близость энергий активации процессов атомной реориентации и миграции дефекта характерна для моноатомных междоузельных центров [6].

Таким образом, обратимость переходов A18 \Leftrightarrow AA13 и одинаковая реакция центров на одноосное сжатие кристалла указывает на то, что наблюдаемые сектры ЭПР возникают от одного и того же бистабильного дефекта, молекулярные конфигурации которого мы обозначили как A^+ (A18) и B^+ (AA13). В зарядовых состояниях A^0 и B^0 центры непарамагнитны. Переход в непарамагнитное состояние центра AA13 с эмиссией дырки ($B^+ \rightarrow B^0 + h$) происходит в области температур 100–120 К, а для центра A18 ($A^+ \rightarrow A^0 + h$) — при 160–180 К с энергиями активации $E_V + (0.19 \pm 0.03)$ эВ и $E_V + (0.42 \pm 0.05)$ эВ соответственно. Заметим, что для восстановления парамагнитного состояния центров AA13 и A18 при 77 К необходима кратковременная (≤ 1 с) подсветка образца. Таким образом, переход из молекулярной конфигурации A18 (A^+) в AA13 (B^+) происходит через их нейтральные состояния — $A^0 \rightarrow B^0$, тогда как обратный переход при 77 К и высоком уровне световой инжекции происходит, по-видимому, через $B^- \rightarrow A^0 + e$. Энергетическая диаграмма, соответствующая экспериментальным данным, показана на рис. 2, а.

На основании полученных экспериментальных данных мы пришли к заключению, что бистабильный центр представляет собой комплекс собственного междоузельного атома, захваченного атомом кислорода. Предполагаемая модель центра приведена на рис. 2, б. Здесь симметрия C_{3v} центра AA13 возникает в результате вращения Si–O комплекса вокруг оси $\langle 111 \rangle$. Конфигурация дефекта с симметрией C_{1h} (A18) образуется при обмене местами атомов кислорода и кремния с соответствующим переключением связей.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке Международного научного фонда, грант № MYA000.

Список литературы

- [1] Song L.W., Zhan X.D., Benson B.W., Watkins G.D. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 460–463.
- [2] Lee Y.H., Corelli J.C., Corbett J.W. // Phys. Lett. 1977. V. 60A. P. 55–57.
- [3] Lee Y.H., Corbett J.W. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 2653–2666.

- [4] *Brower K.L.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. P. 872-883.
[5] *Trombetta J.M., Watkins G.D.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51. P. 1103-1105.
[6] *Watkins G.D.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. P. 5824-5839.

Физико-технический институт
НАН РК Алматы,
Казахстан

Поступило в Редакцию
26 сентября 1995 г.
