

Ориентация кольцевых гексавакансий при изгибе кристаллов кремния

© А.С. Каминский

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук,
125009 Москва, Россия

E-mail: kam@cplire.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2006 г.

В окончательной редакции 17 октября 2006 г.)

Показано, что при растяжении монокристаллического кремния в кристаллографическом направлении $[111]$ кольцевые гексавакансии — вакансионные кластеры V_6 (центры B_{80}^4) — ориентируются в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$. Этот эффект объяснен сменой знака относительного изменения длины $\langle 110 \rangle$ -связей V_6 при растяжении кристалла в направлении $[111]$ по отношению к случаю сжатия в этом же направлении. Получены зависимости отношений интенсивностей I_1/I_2 линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$ рекомбинационного излучения экситонов, связанных на V_6 , характеризующие степень ориентации V_6 , от давления, воздействующего на V_6 в условиях сжатия и растяжения кремния. Предложен метод ориентации V_6 , получаемой одновременно в условиях и сжатия, и растяжения кристалла при его изгибе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-02-16368).

PACS: 71.55-i, 71.35-y

К настоящему времени в кристаллическом кремнии теоретически предсказано несколько десятков вакансионных кластеров [1]. Особое место занимают самые устойчивые среди них кольцевые гексавакансии V_6 , исследованию которых методом экситонной пьезоспектроскопии (см., например, [2]) посвящена настоящая работа. В [3] из анализа имевшихся экспериментальных данных и выполненных *ab initio* расчетов было сделано предположение о том, что центры B_{80}^4 могут быть отождествлены с кольцевыми гексавакансиями V_6 . Кольцевую гексавакансию можно визуализировать в виде D_{3d} -полости, возникающей в кристалле при удалении шести атомов кремния из вершин пространственного шестиугольника и замыкании всех возникающих при этом разорванных связей, с главной осью третьего порядка, ориентированной вдоль одного из четырех кристаллографических направлений $\langle 111 \rangle$ [4].

Ранее нами было обнаружено, что при отжиге образцов, содержащих V_6 , в условиях одноосного сжатия вдоль осей $[111]$ и $[1-10]$ V_6 ориентируются в направлении $[111]$ и в направлениях $[-111]$ и $[1-11]$ соответственно [5]. Были исследованы процессы разориентации и ориентации кольцевых гексавакансий.¹ Для этого были получены и решены матричные уравнения, хорошо описывающие процессы как разориентации V_6 , так и их ориентации. Определены параметры (времена переориентации V_6), входящие в эти уравнения, и их зависимости от температуры и давления [2,5]. Было показано, что V_6 ориентируются в направлениях, для которых изменение средней длины $\langle 110 \rangle$ -связей, относящихся к V_6 , максимально и приводит к достаточному для пере-

ориентации увеличению энергии связи V_6 в кристалле. Тем не менее вопрос о механизме переориентации V_6 , сопровождающийся ее сдвигом, по-прежнему остается открытым. Для решения этой проблемы необходимы дальнейшие исследования ориентации V_6 при различных условиях деформации кремния. В настоящей работе основное внимание уделяется ориентации V_6 в условиях растяжения кремния.

Образцы для экспериментов изготавливались из чистого монокристаллического кремния, облученного нейтронами, и отжигались при 375°C в течение 30 min для создания в них кольцевых гексавакансий. Для ориентации V_6 в направлении $[111]$ образцы размером $\sim 16 \times 1.3 \times 1.3$ mm, вырезанные вдоль направления $[111]$, отжигались при $\sim 200^\circ\text{C}$ в условиях одноосного сжатия (0.1–0.5 GPa) по оси образца. Образцы, предназначенные для исследования ориентации V_6 в условиях деформации изгиба, вырезались вдоль направления $[111]$ в виде тонких прямоугольных пластин размером $\sim 15 \times 2.85 \times 1.36$ mm. Изгиб пластины в направлении $[11-2]$ во время отжига (отжиг проводился при 216°C) позволял создавать одновременно в приповерхностных слоях противоположных широких граней пластины значительные деформации, соответствующие со стороны одной грани сжатию, а со стороны противоположной грани — растяжению в направлении $[111]$, и, следовательно, исследовать в одном образце явление одновременной ориентации V_6 в кремнии в условиях как сжатия, так и растяжения.

При исследовании рекомбинационного излучения (РИ) экситонов, связанных на V_6 , образцы помещались в жидкий гелий (4.2 K) и возбуждались излучением аргонового лазера мощностью до 200 mW. Спектральный анализ РИ производился с помощью решеточного спектрометра СДЛ-1. В качестве детектора использовался

¹ Будем считать V_6 ориентированными, если их главные оси в основном направлены вдоль выделенных эквивалентных направлений. Если же главные оси V_6 направлены хаотично (в любом из направлений $\langle 111 \rangle$), будем считать их неориентированными.

охлаждаемый ФЭУ в режиме счета фотонов. Спектры анализировались с разрешением $\sim 200 \mu\text{eV}$.

Для определения ориентации V_6 использовалось отношение интенсивностей I_1/I_2 линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$ — первых двух бесфононных компонент (NP) спектра РИ экситонов, связанных на V_6 (рис. 1). Величина отношения I_1/I_2 характеризует степень ориентации гексавакансий, которая определяется соотношением концентраций n_1, n_2, n_3 и n_4 центров V_6 , главные оси которых ориентированы вдоль кристаллографических направлений $[111]$, $[-111]$, $[-1-11]$ и $[1-11]$ соответственно.

Ориентация V_6 в [5] определялась при использовании метода, основанного на получении зависимостей отношения I_1/I_2 , характерных для данной ориентации V_6 , от угла поворота образца вокруг оси, перпендикулярной щели спектрометра. При этом спектрометр использовался не только для спектрального анализа РИ, но и как поляризатор, поскольку решеточный спектрометр имеет разные коэффициенты пропускания для излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно его щели. Однако для расчетов необходимо было ввести параметр r , характеризующий этот „поляризатор“, равный отношению интенсивностей перпендикулярной и параллельной составляющих РИ, который определялся из эксперимента [5]. В настоящей работе метод определения ориентации V_6 был модифицирован: в оптический тракт вводился поляризатор, пропускающий РИ, поляризованное параллельно щели спектрометра (при этом параметр r обращается в нуль). Как видно из рис. 1, при этом точность измерения отношения интенсивностей I_1/I_2 значительно увеличивается.

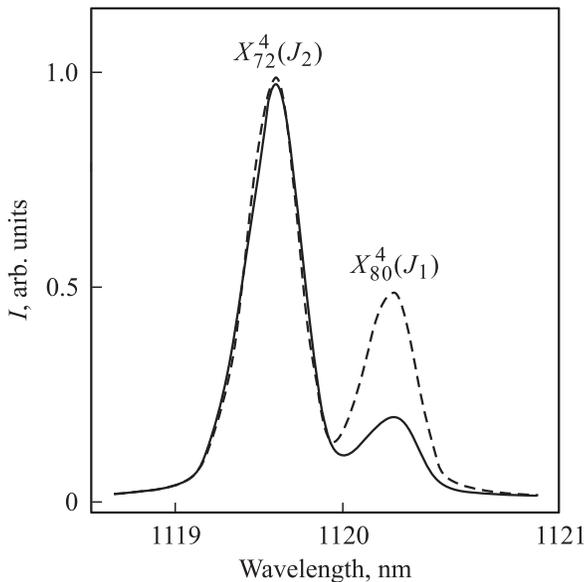


Рис. 1. NP компоненты $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$ спектра РИ экситонов, связанных на V_6 , при 4.2 К для V_6 , ориентированных в основном в направлении $[111]$ — параллельно оси образца и щели спектрометра: сплошная линия — в оптическом тракте присутствует поляризатор, штриховая линия — поляризатор отсутствует.

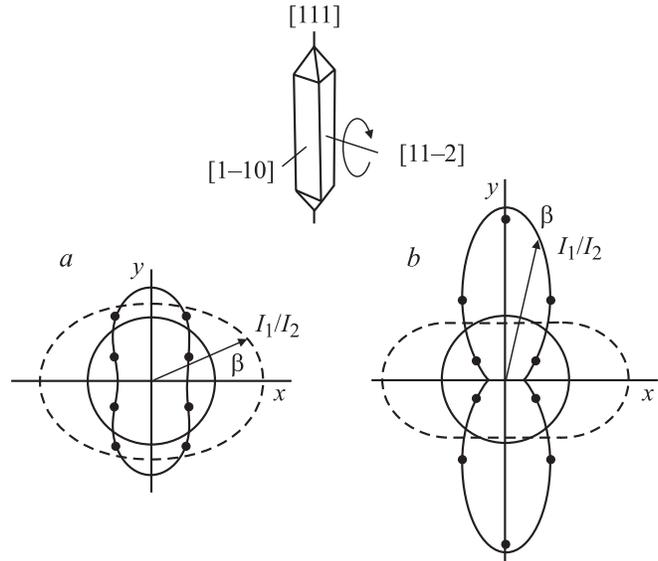


Рис. 2. Зависимости I_1/I_2 от угла поворота β вокруг оси $[11-2]$ образца, вырезанного вдоль направления $[111]$: *a* — в оптическом тракте нет поляризатора, *b* — в оптическом тракте установлен поляризатор. Точки — эксперимент; сплошные и штриховые линии — расчет. Для простоты оценки величин I_1/I_2 приведены окружности единичного радиуса.

Для определения степени ориентации и направлений ориентации гексавакансий удобно использовать зависимости I_1/I_2 от угла поворота образца β вокруг оси, перпендикулярной щели спектрометра, построенные в полярной системе координат (рис. 2). На рис. 2 также изображен образец с указанием его ориентации и оси вращения. Зависимость *a* получена без поляризатора ($r = 0.38$), а зависимость *b* — при введении поляризатора в оптический тракт ($r = 0$). Из оптимального согласия расчетных зависимостей,² представленных сплошной линией, и экспериментальных, представленных точками, определялись направления, в которых ориентируются V_6 , и параметры, определяющие степень их ориентации,³ $x = n_2/n_1$ и $p = n_2/n$. Для зависимости *a* $x = 0.205$, $p = 0.127$; для зависимости *b* $x = 0.21$, $p = 0.129$ (видно, что x и p практически совпадают). При этом из обеих зависимостей следует, что V_6 ориентированы в направлении $[111]$, и видно, что при использовании поляризатора лучше выделяются характерные особенности этих зависимостей. Расчетные зависимости, приведенные на рис. 2 штриховыми линиями, показывают, какой вид имели бы зависимости I_1/I_2 от β , если бы при тех же значениях p гексавакансии ориентировались в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$.

В [5] была обнаружена корреляция между направлением ориентации центров B_{80}^4 (V_6) и относительным

² Расчет проводился по формулам (П.3), приведенным в Приложении к [5].

³ Под степенью ориентации x будем понимать отношение меньшей из концентраций n_i к большей, а под p — отношение меньшей из концентраций n_i к полной n ($n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4$).

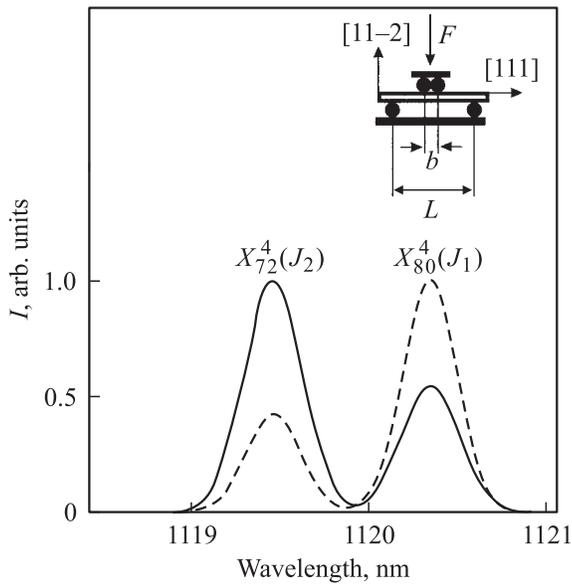


Рис. 3. NP компоненты спектров РИ (при 4.2 К) экситонов, связанных на V_6 , которые предварительно ориентировались в условиях сжатия/растяжения: сплошная линия — спектр РИ с грани образца, подвергавшейся во время отжига сжатию; штриховая — спектр РИ с грани образца, подвергавшейся во время отжига растяжению. В обоих случаях анализировалось РИ, испускаемое в направлении $[11-2]$. На вставке дана схема устройства для получения одновременного сжатия и растяжения противоположных граней образца при его изгибе.

изменением длин $\langle 110 \rangle$ -связей, относящихся к V_6 , в условиях одноосного сжатия образцов. Эта корреляция была объяснена геометрической формой V_6 . Чтобы подтвердить этот важный результат и получить дополнительные сведения о $\langle 110 \rangle$ -связях, характерных для вакансионных кластеров в кремнии, мы исследовали спектры РИ образцов монокристаллического кремния не только в условиях сжатия в направлении $[111]$, но и в условиях растяжения в этом же направлении. Однако получение достаточных для переориентации V_6 деформаций растяжения (~ 0.2 ГПа) — задача чрезвычайно сложная. Нами она была решена путем изгиба образца, имеющего форму прямоугольного параллелепипеда длиной $L_0 = 15$ мм, шириной $W = 2.85$ мм и толщиной $h = 1.36$ мм, вырезанного вдоль направления $[111]$.

Изгиб образца осуществлялся в устройстве, схема которого приведена на вставке рис. 3. Образец, помещенный в это устройство, поддерживается снизу двумя роликами диаметром 3 мм, находящимися на расстоянии $L = 13$ мм друг от друга. Деформирующее усилие в направлении $[11-2]$ передавалось на верхнюю грань образца через два касающихся друг друга ролика диаметром 3 мм в центральной области образца, т.е. на верхнюю грань образца действовали две силы $F/2$, приложенные на расстоянии $b = 3$ мм симметрично относительно центра устройства. Естественно предположить, что при изгибе в приповерхностных слоях со стороны верхней грани образца (со стороны приложения

сил) возникает деформация сжатия, а со стороны его противоположной (нижней) грани — деформация растяжения. При этом деформация при смещении от концов образца к центру увеличивается, достигая максимума в центральной области.

С учетом сделанных предположений при отжиге изогнутого образца ранее созданные в нем гексавакансии ориентировались как в условиях сжатия, так и растяжения. Для фиксации полученных ориентаций V_6 образец в изогнутом состоянии охлаждался до комнатной температуры, после чего снимались деформирующие усилия.

На рис. 3 даны два нормированных спектра для связанных на V_6 экситонов, относящихся к центральным приповерхностным областям образца, снятые с его противоположных граней при 4.2 К. Ориентация V_6 осуществлялась описанным выше способом при изгибе образца под действием силы $F = 60$ Н ($F \parallel [11-2]$) во время его отжига в течение часа при 216 °С. Сплошной линией дан спектр, снятый со стороны грани, которая находилась в состоянии сжатия при ориентации V_6 , а штриховой линией — со стороны грани, которая находилась в состоянии растяжения при ориентации V_6 . Следует отметить, что при получении этих спектров образец был свободен от каких-либо напряжений. Ясно, что если бы процессы ориентации, происходящие в приповерхностных слоях верхней и нижней граней, ничем не отличались друг от друга, оба спектра должны были бы совпадать. Однако спектры резко отличаются, следовательно, ориентация в нижних и верхних слоях происходила по-разному. Сравнительный спектр, данный сплошной линией, со спектрами, приведенными на рис. 1, естественно предположить, что гексавакансии в верхнем слое ориентированы в направлении $[111]$, т.е. так же, как и при отжиге в условиях одноосного сжатия кремния в направлении $[111]$. Исходя из соображений симметрии, можно предположить также, что спектр, представленный на рис. 3 штриховой линией, соответствует ориентации V_6 в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$, которая раньше не наблюдалась.

Перед тем как доказать, что эта гипотеза верна, убедимся, что деформация вдоль образца распределена в соответствии со следующим предположением. При изгибе образца в используемом устройстве (вставка на рис. 3) сжатие и растяжение приповерхностных слоев на его концах должны отсутствовать. Вдоль образца от одного конца к другому приповерхностные сжатие и растяжение должны сначала монотонно увеличиваться, достигая в центральной части образца максимума (между центральными роликами, через которые передается давление) и далее монотонно уменьшаться (т.е. деформирующее усилие должно иметь примерно трапециевидальное распределение вдоль образца).

В соответствии с [5] при увеличении величины сжатия образца во время отжига отношение интенсивностей I_1/I_2 линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$ уменьшается, а в случае отсутствия деформации во время отжига это отношение равно ~ 1.15 . На рис. 4 приведена снятая с верхней грани зависимость I_1/I_2 от координаты точки

возбуждения РИ (зависимость I), отсчитываемой от начала образца (L_z). Видно, что сначала (при $L_z \sim 0$) величина отношения $I_1/I_2 \sim 1.15$, далее с увеличением координаты точки излучения вдоль образца отношение I_1/I_2 уменьшается до ~ 0.5 (в центре образца), а затем монотонно возвращается к величине ~ 1.15 . Такое поведение этой зависимости характерно для ориентации V_6 в условиях сжатия [5], следовательно, картина распределения напряжений в образце при отжиге соответствует ожидаемой.

Для получения зависимости I_1/I_2 от давления P необходимо определить, как распределены механические напряжения в образце при его изгибе. Для этого были использованы методы, изложенные в [6]. В результате было получено соотношение для абсолютных величин механических напряжений, возникающих на широких гранях образца,

$$\sigma_{zz}(z) = 3Fz/(Wh^2), \quad (1)$$

где h и W — толщина и ширина образца, σ_{zz} — компонента тензора напряжений в образце, вдоль длины которого направлена ось z , совпадающая с направлением [111] (началом отсчета z является точка опоры образца). Как известно [6], при слабом изгибе тонкого стержня под воздействием силы F доминирующей компонентой является σ_{zz} , т.е. можно считать $P = \sigma_{zz}$. В результате были получены зависимости отношений I_1/I_2 от давления P , приведенные на рис. 5. При этом координаты экспериментальных точек (рис. 4) пересчитывались с учетом предварительно вычисленных центров симметрии кривых как для случая растяжения, так и для случая сжатия (стрелки A и B на рис. 4). Заметим, что для построения зависимости I_1/I_2 от P использовались экспериментальные точки как слева, так и справа от центров симметрии A и B . Кроме того, на рис. 5 приведены экспериментальные точки (3), полученные для образца, отжигавшегося в аналогичных условиях при одноосном сжатии вдоль направления [111]. Видно, что эти точки хорошо согласуются с точками, полученными при использовании соотношения (1). Столь хорошее соответствие полученных результатов можно объяснить, только если предположить, что возбуждаемые аргоновым лазером в приповерхностном слое толщиной $\sim 0.5 \mu\text{m}$ свободные экситоны захватываются V_6 в тонком слое (значительно меньше $h/2$). Если бы свободные экситоны проникали на значительную глубину, где величина отношения I_1/I_2 значительно меньше, то результаты, полученные для изгибаемой при отжиге пластины, заметно отличались бы от результатов для образцов, отжигавшихся при одноосном сжатии. Отметим, что зависимость для случая растяжения получена впервые.

Перейдем теперь к доказательству того, что при отжиге кремния в условиях растяжения в направлении [111] гексавакансии ориентируются в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$. Для этого были получены две экспериментальные зависимости отношения интенсивностей I_1/I_2 линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$ от угла поворота образ-

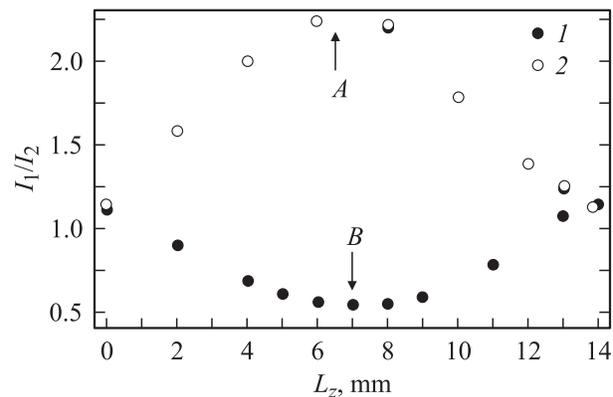


Рис. 4. Зависимости отношений интенсивностей I_1/I_2 от координаты точки возбуждения РИ на оси образца: 1 — экспериментальная зависимость для РИ, испускаемого со стороны слоя, подвергавшегося сжатию во время отжига при ориентации V_6 ; 2 — экспериментальная зависимость для РИ, испускаемого со стороны слоя, подвергавшегося растяжению во время отжига при ориентации V_6 ; стрелками A и B отмечены центры симметрии зависимостей.

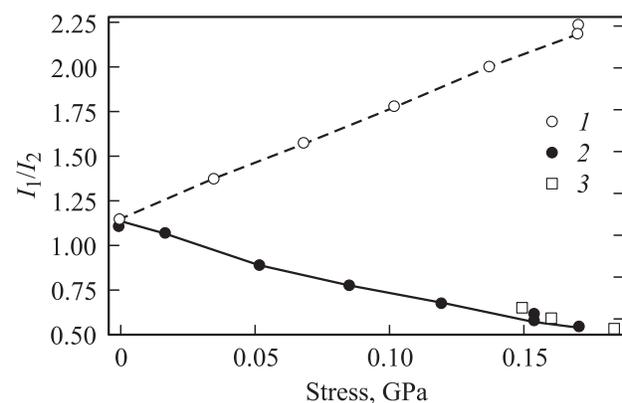


Рис. 5. Зависимости отношений интенсивностей I_1/I_2 от давления P , действовавшего при ориентации гексавакансий: 1 — пересчет экспериментальных зависимостей для деформации растяжения вдоль оси [111] в приповерхностном слое изгибаемого образца; 2 — пересчет экспериментальных зависимостей для деформации сжатия вдоль оси [111] в приповерхностном слое изгибаемого образца; 3 — экспериментальные точки, полученные при ориентации V_6 в образце, подвергавшемся одноосному однородному сжатию вдоль оси [111] при аналогичных условиях отжига.

ца β вокруг оси [11–2], перпендикулярной большим граням образца, в приповерхностных слоях которых создавались деформации сжатия/растяжения (вставка на рис. 3). Эти зависимости представлены на рис. 6: 1 — зависимость, соответствующая верхней грани, в приповерхностном слое которой V_6 ориентировались в кремнии, сжатом в направлении [111]; 2 — зависимость, соответствующая нижней грани, в приповерхностном слое которой V_6 ориентировались в кремнии, растянутом в направлении [111]; 3, 4 — теоретические зависимости, рассчитанные по формулам (П.3) из Приложения [5]

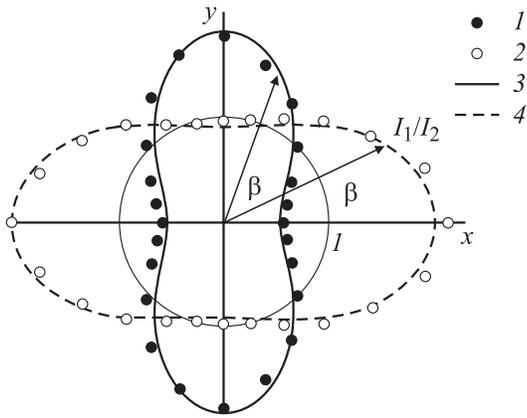


Рис. 6. Зависимости отношения I_1/I_2 от угла поворота β вокруг оси $[11-2]$ образца, вырезанного вдоль направления $[111]$; 1, 2 — экспериментальные зависимости для V_6 , ориентовавшихся соответственно при сжатии и растяжении во время отжига; 3, 4 — зависимости, рассчитанные для сжатия и растяжения соответственно. Окружность единичного радиуса позволяет оценить величины I_1/I_2 для любого угла поворота образца β .

при $r = 0$. Зависимость 3, соответствующая ориентации гексавакансий в направлении $[111]$, рассчитывалась по формуле

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{w((3 + 13x) - 3(1 - x) \cos(2\beta))}{(3 + 5x) + 3(1 - x) \cos(2\beta)}, \quad x = \frac{p}{1 - 3p}, \quad (2)$$

где $w = 0.577$ — половина отношения I_1/I_2 для разориентированных гексавакансий при $T = 4.2 \text{ K}$; $x = n_2/n_1 = 0.391$, $p = n_2/n = 0.18$.

Зависимость 4 для ориентации гексавакансий в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$ рассчитывалась по формуле

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{w((3x + 13) + 3(1 - x) \cos(2\beta))}{(3x + 5) - 3(1 - x) \cos(2\beta)}, \quad x = \frac{3p}{1 - p}, \quad (3)$$

где $w = 0.577$, $x = n_1/n_2 = 0.428$, $p = n_1/n = 0.125$.

Из рис. 6 видно, что наблюдается хорошее согласие расчета с экспериментом. Таким образом, очевидно, что отжиг в условиях растяжения приводит к ориентации V_6 в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$. Это же нетрудно установить качественно, если сравнить формы кривых на рис. 6 и рис. 2, b.

Ориентацию гексавакансий в этих направлениях можно объяснить, рассматривая изменение $\langle 110 \rangle$ -связей, относящихся к V_6 , в условиях растяжения кристалла. В [5] обнаружена корреляция между направлением ориентации $B_{80}^4(V_6)$ и относительным изменением длин $\langle 110 \rangle$ -связей гексавакансий в условиях одноосного сжатия. В частности, было показано, что при сжатии образцов в направлении $[111]$ длина этих связей для V_6 , ориентированных в направлении $[111]$, уменьшается значительно сильнее по сравнению с $\langle 110 \rangle$ -связями,

относящимися к другим V_6 , ориентированным в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$. Это приводит к увеличению энергии связи V_6 , ориентированных в направлении $[111]$, и ориентации V_6 , содержащихся в образце, в направлении $[111]$. Естественно предположить, что при растяжении образцов в направлении $[111]$ длина $\langle 110 \rangle$ -связей V_6 , ориентированных в направлении $[111]$, увеличивается, при этом энергия связи V_6 , ориентированных в направлении $[111]$, уменьшается и в более выгодном положении оказываются V_6 , ориентированные в направлениях $[-111]$, $[-1-11]$, $[1-11]$, в результате чего гексавакансии и ориентируются в этих направлениях. Это хорошо согласуется с геометрической формой гексавакансии, т.е. с расположением в ней $\langle 110 \rangle$ -связей, и вновь подтверждает, что центры B_{80}^4 являются вакансионными кластерами V_6 [2,3].

Таким образом, в настоящей работе показано, что при изгибе образца монокристаллического кремния возможно исследование явления одновременной (следовательно, при идентичных условиях) ориентации гексавакансий в условиях как сжатия, так и растяжения кристалла. Впервые получены результаты, характеризующие ориентацию V_6 в условиях растяжения кристалла кремния — установлены направления ориентации и получены зависимости (I_1/I_2 от P), характеризующие степени ориентации V_6 от давления. Следует отметить, что по виду зависимостей I_1/I_2 от угла поворота образца, используемых для определения степени ориентации гексавакансий, возможно также качественно определять направление ориентации гексавакансий.

С другой стороны, в настоящей работе продемонстрирован полезный методологический прием — введение поляризатора в оптический тракт спектрометра, — который позволил упростить эксперимент и улучшить информативность получаемых результатов. Использование этого метода может быть полезным не только для решеточных спектрометров, но и для спектрометров других типов.

Автор благодарен А.А. Мишуковой за помощь в эксперименте, В.И. Федосову за обсуждение работы и оценку величин механических напряжений, возникающих при изгибе образца, Л.В. Левкину и Э.А. Штейнману за консультации по распределению механических напряжений при изгибе образцов кремния.

Список литературы

- [1] A. Bongiorno, L. Colombo, T. Diaz De La Rubia. *Europhys. Lett.* **43**, 695 (1998).
- [2] А.С. Каминский. *Радиотехника и электроника* **50**, 773 (2005).
- [3] B. Hourahine, R. Jones, A.N. Safonov, S. Öberg, P.R. Briddon, S.K. Estreicher. *Phys. Rev. B* **61**, 12 594 (2000).
- [4] J.L. Hastings, S.T. Estreicher, P.A. Fedders. *Phys. Rev. B* **56**, 10 215 (1997).
- [5] А.С. Каминский. *ЖЭТФ* **121**, 102 (2002).
- [6] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 248 с.