

КИНЕТИКА РАЗОРИЕНТАЦИИ ЦЕНТРОВ B_{80}^4 В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

А. С. Каминский*

Институт радиотехники и электроники Российской академии наук
101999, Москва, Россия

Поступила в редакцию 8 июня 2001 г.

Методами экситонной спектроскопии показано, что центры B_{80}^4 можно ориентировать в условиях одноосного сжатия не только в направлении $[111]$, но и в направлениях $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$. Подробно исследован процесс разориентации центров B_{80}^4 . Представлено уравнение кинетики, которое хорошо описывает процесс разориентации. Получена зависимость времени переориентации центров B_{80}^4 от температуры. Показано, что «скорость» переориентации подчиняется закону Аррениуса с энергией активации примерно 1.54 эВ. Для объяснения полученных результатов использована гипотеза, отождествляющая B_{80}^4 с кольцевой гексавакансией. Предложен механизм переориентации центра B_{80}^4 (гексавакансии), согласно которому кольцевая гексавакансия в результате термического возбуждения переходит в первое метастабильное состояние, а затем возвращается в кольцевое состояние, но уже с другой ориентацией. При этом процесс переориентации должен сопровождаться броуновским движением гексавакансий, поскольку связан с пространственным смещением гексавакансий при их переориентации. Обнаружена корреляция между направлением ориентации центров B_{80}^4 (гексавакансий) и относительным изменением длин $\langle 110 \rangle$ -связей гексавакансий в условиях одноосного сжатия. Эта корреляция объяснена геометрической формой гексавакансии.

PACS: 71.55.-i, 71.35.-y

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением работы [1], в которой были представлены результаты предварительных исследований кинетики разориентации центров B_{80}^4 и приведены экспериментальные данные, позволяющие отождествить B_{80}^4 с кольцевыми гексавакансиями (V_6)¹. Полученные результаты естественно объясняются наличием у кольцевой гексавакансии нескольких метастабильных состояний. Кольцевая гексавакансия представляет из себя полость, возникающую в результате изъятия шести атомов кремния из вершин пространственного шестиугольника в форме «кресла» с осью третьего порядка, параллельной кристаллографическому направлению $[111]$. В более ранних исследованиях центров B_{80}^4 [2–4] было показано, что они возникают при отжиге в чистом кремнии, содержащем большое количество вакансий, являются изоэлектронными ква-

зиакцепторами с притягивающим электроны потенциалом, зависящим от тензора деформации, относятся к тригональной сингонии и имеют точечную группу симметрии не ниже C_{3v} . В [4] показано, что экситоны, связанные на B_{80}^4 , относятся к триплетно-синглетному типу, и построен гамильтониан, описывающий все их свойства. Установлено [5], что B_{80}^4 можно ориентировать при сжатии образца в одном из направлений $\langle 111 \rangle$. В настоящей работе подробно исследована кинетика разориентации центров B_{80}^4 и приведены новые данные, подтверждающие, что эти центры являются гексавакансиями.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы размером $17 \times 1.25 \times 1.25$ мм³ с концами в виде четырехугольных пирамид (ниже рис. 1, 2), ориентированные в направлении $[111]$ или $[1\bar{1}0]$, вырезались из чистого кремния, облученного нейтронами дозой 10^{17} см⁻² с кадмиевым числом около 50. При этом отрицательный знак в обозначении на-

*E-mail: kam@mail.cplire.ru

¹) Здесь используются обозначения, принятые в [1, 3].

правления указывает на то, как именно вырезаны образцы из слитка, осью роста которого является [111]. Для одноосного сжатия в температурном интервале 150–500 °С образец устанавливался между пуансонами из нержавеющей стали в выточенные в них конические лунки (глубина 0.5 мм, угол около 120°). В лунках при сжатии возникали четкие отпечатки концов образцов. Поэтому для повторного использования пуансонов лунки в них необходимо было восстанавливать. Для устранения в образцах сдвиговых напряжений, приводящих к разрушению образцов при сжатии, между пуансоном и штоком, передающим сдавливающее усилие, устанавливался стальной шарик.

Для создания центров, ориентированных в направлении [111] или направлениях $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$, одноосно сжатые соответственно в направлениях [111] или $[1\bar{1}0]$ исходные образцы можно отжигать при 375 °С в течение 30 мин. Удобнее, однако, вначале создать неориентированные центры (отжиг исходных образцов при 375 °С без приложения давления), а затем ориентировать их, отжигая образцы под давлением около 0.25 ГПа при температуре около 250 °С в течение примерно 30 мин. При этом, как было установлено, общее число центров в процессах их ориентации и разориентации практически не изменяется. Это позволяет неоднократно использовать образцы и, что особенно важно, облегчает интерпретацию полученных результатов. Образцы помещались в жидкий гелий и возбуждались излучением аргонового лазера мощностью до 200 мВт. При этом особое внимание уделялось тому, чтобы в процессе измерений температура образца оставалась постоянной. Это связано с тем, что отношение интенсивностей рассматриваемых здесь линий рекомбинационного излучения сильно зависит от температуры [3]. Спектральный анализ рекомбинационного излучения проводился с помощью спектрометра СДЛ-1. В качестве детектора излучения использовался охлаждаемый ФЭУ в режиме счета фотонов. Спектры анализировались с разрешением примерно 200 мкэВ. Необходимо отметить, что рекомбинационное излучение в образцах, содержащих ориентированные центры, поляризовано и его спектральный состав сильно искажается при прохождении через оптический тракт. Для устранения этих искажений в предыдущей работе [1] записывались спектры двух составляющих рекомбинационного излучения, имеющих взаимно перпендикулярную поляризацию, которые после умножения одной из составляющих на корректирующий множитель складывались. В настоящей работе результаты коррек-

тировались за счет введения в расчетные соотношения параметра r , определяемого из эксперимента и равного отношению коэффициентов пропускания составляющих рекомбинационного излучения, поляризованных перпендикулярно и параллельно оси образца. Этот способ увеличивает точность измерений и значительно облегчает эксперимент. Проверено, что оба способа корректировки приводят к одним и тем же результатам.

3. РАСЧЕТЫ

Как показано в [1, 5], отношение I_1/I_2 интенсивностей линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$ в спектре рекомбинационного излучения экситонов, связанных на центрах B_{80}^4 , зависит от соотношения концентраций n_1 , n_2 , n_3 и n_4 центров, ориентированных в направлениях $\langle 111 \rangle$. Если вначале центры ориентированы, т. е. их главные оси в основном ориентированы вдоль выделенных направлений, то под действием теплового движения решетки начинается процесс их разориентации, в результате которого число центров, ориентированных в различных направлениях, выравнивается. Как следствие, при этом изменяется и отношение I_1/I_2 интенсивностей линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$. Для получения зависимости I_1/I_2 от времени сначала определим, как изменяется во времени распределение концентраций n_1 , n_2 , n_3 и n_4 , а затем свяжем его с интенсивностями линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$.

Обозначим через n_1 , n_2 , n_3 и n_4 концентрации центров 1, 2, 3 и 4, главная ось которых ориентирована вдоль кристаллографических направлений соответственно [111], $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, и $[1\bar{1}\bar{1}]$. Тогда, если предположить, что полная концентрация n центров в процессе разориентации не изменяется и вероятность изменения ориентации центра не зависит от начальной и конечной ориентаций, уравнения кинетики, описывающие изменение n_i во времени, можно представить в виде [1]

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{3n_1}{\tau} + \frac{n_2}{\tau} + \frac{n_3}{\tau} + \frac{n_4}{\tau}, \\ \frac{dn_2}{dt} &= \frac{n_1}{\tau} - \frac{3n_2}{\tau} + \frac{n_3}{\tau} + \frac{n_4}{\tau}, \\ \frac{dn_3}{dt} &= \frac{n_1}{\tau} + \frac{n_2}{\tau} - \frac{3n_3}{\tau} + \frac{n_4}{\tau}, \\ \frac{dn_4}{dt} &= \frac{n_1}{\tau} + \frac{n_2}{\tau} + \frac{n_3}{\tau} - \frac{3n_4}{\tau}, \end{aligned} \quad (1)$$

где $\tau = \tau_{ij} = \tau_{ji}$ — время переориентации центра из ориентации i в ориентацию j , $-3n_i/\tau$ — скорость уменьшения концентрации n_i , а n_k/τ — скорость увеличения концентрации n_i ($i \neq k$). Суммируя уравне-

ния в (1), получим $dn/dt = 0$, т. е. полная концентрация центров в процессе разориентации не изменяется.

Если ввести «вектор» $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, n_3, n_4\}$, сумма компонент которого равна полной концентрации центров n , то (1) представляется в виде матричного уравнения:

$$\frac{d\mathbf{n}}{dt} = A\mathbf{n}, \quad A = \frac{1}{\tau}(M - 4I), \quad (2)$$

где M — матрица четвертого порядка, все элементы которой единицы, и I — единичная матрица четвертого порядка. Отметим, что уравнением (1) нельзя пользоваться для описания процесса ориентации, поскольку при одноосном сжатии центры, ориентированные в разных направлениях, становятся неэквивалентными ($\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$).

Если при $t = 0$ распределение центров по направлениям задается вектором $\mathbf{n}(0)$, то решение матричного уравнения можно представить в виде [6]

$$\mathbf{n}(t) = G\mathbf{n}(0) = e^{At}\mathbf{n}(0), \quad (3)$$

где G — оператор эволюции вектора $\mathbf{n}(t)$.

Выражение для матрицы G , полученное с использованием спектральной матричной теоремы [6], имеет вид

$$G = gI_4 + \frac{(1-g)M}{4},$$

где $g = \exp(-4t/\tau)$.

Таким образом, если известно начальное распределение ориентаций центров, то его изменение во времени дается соотношением (3).

Рассмотрим два случая, соответствующих полученным в работе результатам.

1) В случае, когда деформирующее усилие во время отжига приложено вдоль направления $[111]$, центры могут ориентироваться либо в направлении $[111]$, либо в направлениях $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}1]$. Если центры ориентированы вдоль $[111]$, то начальное состояние ориентации центров удобно записать в виде

$$\mathbf{n}(0) = \{1 - 3p, p, p, p\}n, \quad p = \frac{n_2}{n} = \frac{n_3}{n} = \frac{n_4}{n} \leq \frac{1}{4}.$$

Вычисляя $\mathbf{n}(t) = G\mathbf{n}(0)$ и из $\mathbf{n}(t)$ отношение n_2/n_1 , получим для процесса разориентации $\{1\} \rightarrow \{2, 3, 4\}$ выражение

$$x(t) = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1 - g(1 - 4p)}{1 + 3g(1 - 4p)}, \quad x(0) = \frac{p}{1 - 3p}. \quad (4)$$

Далее под x будем понимать отношение меньшей из концентраций n_i к большей, а под p — отношение меньшей из концентраций n_i к полной n .

Аналогично для «обратного» процесса $\{2, 3, 4\} \rightarrow \{1\}$, если начальное состояние взять в виде

$$\mathbf{n}(0) = \{p, (1-p)/3, (1-p)/3, (1-p)/3\}n,$$

где $p = n_1/n \leq 1/4$, имеем

$$x(t) = \frac{n_1}{n_2} = \frac{3 - 3g(1 - 4p)}{3 + g(1 - 4p)}, \quad x(0) = \frac{3p}{1 - p}. \quad (5)$$

2) В случае, когда деформирующее усилие во время отжига приложено вдоль направления $[1\bar{1}0]$, центры могут ориентироваться в направлениях либо $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$, либо $[111]$ и $[\bar{1}\bar{1}1]$. Если центры ориентированы вдоль $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$, то их начальное состояние можно записать в виде

$$\mathbf{n}(0) = \left\{ p, \frac{1}{2} - p, p, \frac{1}{2} - p \right\} n,$$

где $p = n_1/n$. Далее, вычисляя $\mathbf{n}(t) = G\mathbf{n}(0)$ и из $\mathbf{n}(t)$ отношение n_1/n_2 , получим для процесса разориентации $\{2, 4\} \rightarrow \{1, 3\}$ выражение

$$x(t) = \frac{n_1}{n_2} = \frac{1 - g(1 - 4p)}{1 + g(1 - 4p)}, \quad x(0) = \frac{2p}{1 - 2p}. \quad (6)$$

Для «обратного» процесса $\{1, 3\} \rightarrow \{2, 4\}$, если начальное состояние взять в виде

$$\mathbf{n}(0) = \left\{ \frac{1}{2} - p, p, p, \frac{1}{2} - p \right\} n,$$

где $p = n_1/n \leq 1/4$, имеем

$$x(t) = \frac{n_2}{n_1} = \frac{1 - g(1 - 4p)}{1 + g(1 - 4p)}, \quad x(0) = \frac{2p}{1 - 2p}. \quad (7)$$

Теперь остается получить зависимости отношения I_1/I_2 интенсивностей линий X_{80}^4 и X_{72}^4 в спектре рекомбинационного излучения экситонов, связанных на центрах B_{80}^4 , от времени отжига. Для этого воспользуемся табл. 3 и 4 из Приложения, где приведены интенсивности компонент излучения линий X_{80}^4 и X_{72}^4 , поляризованных параллельно и перпендикулярно оси образца. Например, вычисляя I_1/I_2 для излучения, испускаемого в направлении $[11\bar{2}]$ ориентированным вдоль $[111]$ образцом, надо в табл. 4 положить $\varphi = 0$, сложить интенсивности параллельных и умноженных на экспериментально определенных коэффициент r перпендикулярных составляющих для линий X_{80}^4 и X_{72}^4 и взять их отношение. Вычисленные таким образом отношения I_1/I_2 , соответствующие исследованным в работе ситуациям, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Отношения I_1/I_2 интенсивностей линий X_{80}^4 и X_{72}^4 с учетом искажений, вносимых оптическим трактом из-за различного пропускания параллельной и перпендикулярной составляющих рекомбинационного излучения, для процессов $\{1\} \rightarrow \{2, 3, 4\}$, $x = n_2/n_1$ и $\{2, 4\} \rightarrow \{1, 3\}$, $x = n_1/n_2$

Ориентация образца	\mathbf{k}	\mathbf{e}_\perp	I_1/I_2 при $x = 0$	I_1/I_2 при $x = 1$	I_1/I_2
[111]	$[11\bar{2}]/\sqrt{6}$	$[1\bar{1}0]/\sqrt{2}$	wr	$2w$	$w \frac{3r + (8 + 5r)x}{3 + (1 + 4r)x}$
$[1\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}2]/\sqrt{6}$	$[111]/\sqrt{3}$	$wr \frac{3 + 8r}{6 + r}$	$2w$	$w \frac{(3 + 8r) + (9 + 4r)x}{(6 + r) + 5rx}$
$[1\bar{1}\bar{0}]$	$[111]/\sqrt{3}$	$[11\bar{2}]/\sqrt{6}$	$wr \frac{3 + 7r}{6 + 2r}$	$2w$	$w \frac{(3 + 7r) + (9 + 5r)x}{(6 + 2r) + 4rx}$

Примечание. \mathbf{k} и \mathbf{e}_\perp — волновой вектор и вектор поляризации рекомбинационного излучения, $1/r$ определяет, во сколько раз спектрометр менее чувствителен к перпендикулярной составляющей излучения по сравнению с параллельной (находится из эксперимента). Для обратных процессов $\{2, 3, 4\} \rightarrow \{1\}$ и $\{1, 3\} \rightarrow \{2, 4\}$ надо заменить x на $1/x$. При $x = 0$ выражения приведены только для прямых процессов.

Зависимость I_1/I_2 от времени отжига при постоянной температуре T получается после подстановки соответствующих величин $x(t)$ из (4)–(7) в приведенные в табл. 1 выражения для I_1/I_2 , а входящий в них параметр w определяется из эксперимента при $x \rightarrow 1$ или $t \rightarrow \infty$.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

Сначала покажем, что рассматриваемые центры можно эффективно ориентировать как в направлении [111], так и в направлениях $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}\bar{1}]$. На рис. 1 представлены спектры рекомбинационного излучения экситонов, связанных на центрах B_{80}^4 , в образцах, вырезанных вдоль направления [111]. Образцы устанавливались параллельно щели спектрометра таким образом, чтобы анализировалось излучение, испускаемое в направлении $[11\bar{2}]$. На рис. 1а штриховой линией представлен спектр в образце, содержащем центры B_{80}^4 в неупорядоченном по ориентации состоянии. Сплошной линией дан спектр в том же образце после его отжига в сжатом состоянии. Видно, что отношение I_1/I_2 интенсивностей линий X_{80}^4 и X_{72}^4 уменьшилось от 1.15 до 0.55, при этом $I_1/I_2 < 2w$ (см. табл. 1), что свидетельствует о значительной ориентации²⁾ центров B_{80}^4 . Определим, как распределены центры в таких образцах по ориентациям. При сжатии образцов в направле-

нии [111] центры распадаются на две группы, $\{1\}$ и $\{2, 3, 4\}$, проявляющиеся в спектрах рекомбинационного излучения в виде ориентационного расщепления линий. Ясно, что интенсивность линий, относящихся к каждой группе, должна быть пропорциональна числу входящих в нее центров. На рис. 1б даны составляющие спектра рекомбинационного излучения, которые соответствуют параллельной и перпендикулярной поляризациям в образце, содержащем центры B_{80}^4 в ориентированном состоянии, при одноосном сжатии в направлении [111]. В этих спектрах хорошо выделены две группы линий: 1, 2 и 3, 4. Такие же группы линий хорошо видны и в образцах (в условиях одноосного сжатия), содержащих центры B_{80}^4 в неупорядоченном по ориентациям состоянии. При изменении давления эти группы линий изменяют свое спектральное положение независимо. Сравнивая амплитуды линий, относящихся к каждой из групп линий при малых давлениях, нетрудно заметить, что при ориентации центры переходят в группу центров, которым соответствуют компоненты 1, 2 на рис. 1б и 1в. Сравнивая, наконец, данные для величины поляризации компонент 1 и 2 (рис. 1б) с приведенными в табл. 4 Приложения, заключаем, что в рассматриваемом случае центры B_{80}^4 ориентируются в направлении [111].

Этот же результат можно получить более изящным способом. Для этого необходимо получить зависимость отношения I_1/I_2 от угла поворота β образца, содержащего центры B_{80}^4 в ориентированном состоянии, вокруг направления $[11\bar{2}]$ (направление \mathbf{k})

²⁾ Ниже станет ясно, что из этих спектров можно получить исходное распределение центров по ориентациям, т. е. $\mathbf{n}(0)$.

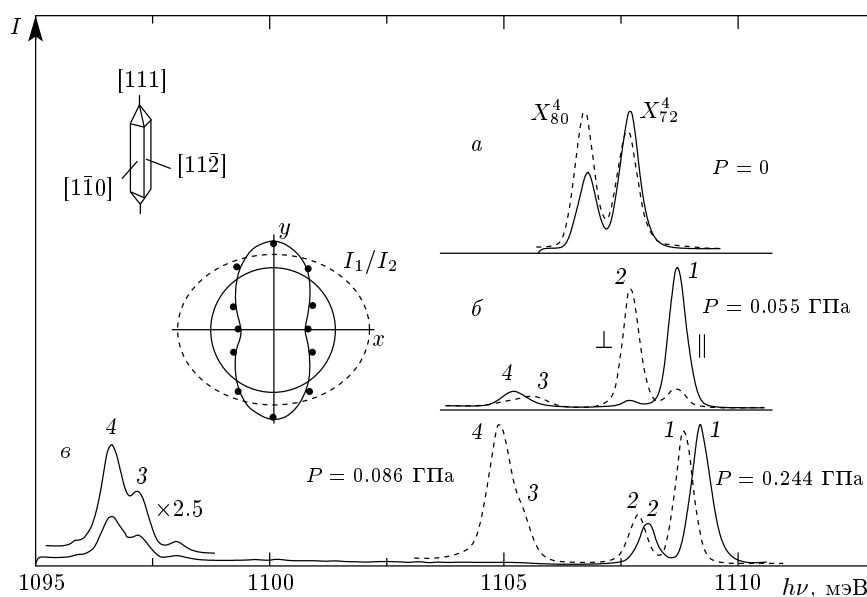


Рис. 1. Спектральное распределение рекомбинационного излучения экситонов, связанных на центрах B_{80}^4 , в образцах кремния, вырезанных вдоль оси $[111]$, при 4.2 К. Образец содержит *а*) неориентированные (штрихи) и ориентированные в направлении $[111]$ (сплошная кривая) центры при $P = 0$; *б*) ориентированные в направлении $[111]$ центры при давлении $P = 0.055$ ГПа в случаях составляющих излучения, поляризованных перпендикулярно (штрихи) и параллельно (сплошная кривая) оси образца; *в*) неориентированные центры при двух различных давлениях: $P = 0.086$ ГПа (штрихи) и 0.244 ГПа (сплошная линия). На вставке приведены зависимости I_1/I_2 , от угла β поворота образца, вырезанного вдоль направления $[111]$, вокруг оси $[11\bar{2}]$: точки — эксперимент; сплошные линии — расчет по формуле (П.3) Приложения для процесса $\{1\} \rightarrow \{2, 3, 4\}$ и окружность единичного радиуса; штрихи — расчет для $\{2, 3, 4\} \rightarrow \{1\}$

и сравнить с зависимостью, рассчитанной по формуле (П.3) из Приложения. Такая зависимость была получена и приведена на вставке к рис. 1 черными кружками. Сплошными линиями представлены зависимость, рассчитанная для случая, когда центры ориентированы в направлении $[111]$, и окружность единичного радиуса, позволяющая легко определять отношение I_1/I_2 для любого угла поворота. Видно, что экспериментальная и расчетная зависимости хорошо согласуются. Для случая, когда центры ориентированы в направлениях $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, расчетная зависимость дана штрихами, и она качественно отличается от экспериментальной.

Здесь необходимо пояснить, в чем заключается суть рассмотренного способа определения ориентации центров. Используемый в работе спектрометр неидеален ($r \approx 0.37$), он пропускает составляющую излучения, поляризованную перпендикулярно его входной щели, приблизительно в 2.7 раза хуже, чем составляющую, параллельную щели. Другими словами, в оптическом тракте спектрометра «незримо» присутствует поляризатор, что и приводит к наблюдаемой зависимости I_1/I_2 от β . При переходе от

процесса $\{1\} \rightarrow \{2, 3, 4\}$ к $\{2, 3, 4\} \rightarrow \{1\}$ происходит изменение положения излучающих центров по отношению к «эффективному поляризатору» (моделирующему эффект поляризации, вносимый оптическим трактом) и качественному изменению зависимости I_1/I_2 от β . Поэтому в случае идеального спектрометра ($r = 1$) для получения подобных зависимостей в оптический тракт необходимо поместить поляризатор. Описанный эффект хорошо согласуется с соотношениями (П.3), (П.4), приведенными в Приложении, для зависимостей I_1/I_2 от β . Из (П.3), (П.4) видно, что при $r = 1$ угловая зависимость исчезает.

Рассмотрим теперь случай, когда образцы вырезаны вдоль направления $[1\bar{1}0]$. Анализировалось излучение, испускаемое в направлении $[111]$. На рис. 2 представлены спектры рекомбинационного излучения экситонов, связанных на центрах B_{80}^4 , в образцах, вырезанных вдоль направления $[1\bar{1}0]$. На рис. 2*а* штриховой линией представлен спектр в образце, содержащем центры B_{80}^4 в неупорядоченном по ориентациям состоянии, сплошной линией дан спектр в том же образце после его отжига в сжатом состоянии. Видно, что отношение I_1/I_2 интенсивностей

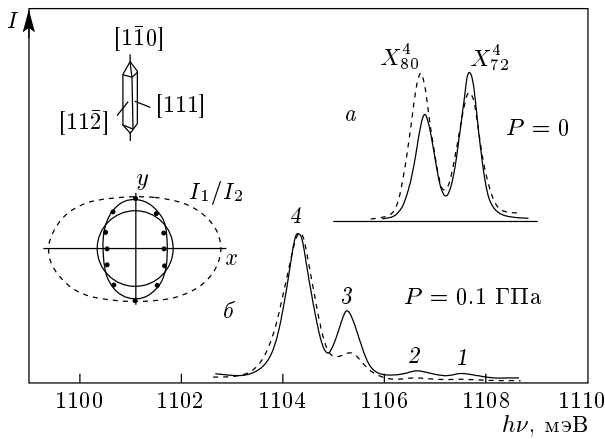


Рис. 2. Спектральное распределение рекомбинационного излучения, экситонов, связанных на центрах B_{80}^4 в образцах кремния, вырезанных вдоль оси $[1\bar{1}0]$ и содержащих неориентированные (штриховые кривые) и ориентированные в направлениях $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ (сплошные кривые) центры при $T = 4.2$ К и $P = 0$ (а), 0.1 ГПа (б). На вставке приведены зависимости I_1/I_2 от угла β поворота образца, вырезанного вдоль направления $[1\bar{1}0]$, вокруг вокруг оси $[111]$: точки — эксперимент; сплошные линии — расчет по формуле (П.4) Приложения для процесса $\{2, 4\} \rightarrow \{1, 3\}$ и окружность единичного радиуса; штрихи — расчет для $\{1, 3\} \rightarrow \{2, 4\}$

линий X_{80}^4 и X_{72}^4 уменьшилось от 1.15 до 0.71 и $I_1/I_2 < 2w$. Это указывает на значительную ориентацию центров в направлениях либо $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, либо $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$. Чтобы понять, какая из этих двух возможностей реализуется, были получены спектры, представленные на рис. 2б. Штриховой линией дан спектр в образце с неупорядоченным по ориентациям распределением центров, а сплошной — спектр в том же образце после отжига при одноосном сжатии в направлении $[1\bar{1}0]$. Оба спектра получены в условиях одноосного сжатия образцов. В спектрах хорошо видны две группы линий (компоненты 1, 2 и 3, 4) и перераспределение интенсивностей между этими группами, связанное с увеличением числа центров в одной группе и уменьшением в другой. Тем не менее сделать надежное заключение, какая именно группа центров является доминирующей ($\{1, 3\}$ или $\{2, 4\}$) не удалось. Возможно, это связано с сильным перемешиванием экситонных состояний при такой деформации. Поэтому была получена экспериментальная зависимость I_1/I_2 от угла β поворота образца, содержащего центры B_{80}^4 в ориентированном состоянии, вокруг направления $[111]$, которой соответствуют черные кружки на вставке к рис. 2. Сплош-

ными линиями приведены эта же зависимость, рассчитанная для случая, когда центры ориентированы в направлениях $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$, и окружность единичного радиуса. Видно, что экспериментальная и расчетная зависимости хорошо согласуются. Если бы центры были ориентированы в направлениях $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, то зависимость имела бы вид представленной на вставке штрихами. Таким образом, при исследовании кинетики разориентации надо использовать соотношения (4) и (6).

Возвращаясь к рис. 1а и 2а, покажем, как из них найти $n(0)$. Определяем из этих рисунков I_1/I_2 , подставляем найденные значения в соответствующие выражения для I_1/I_2 из табл. 1, из получившихся уравнений находим $x(0)$ и, используя соотношения (4), (6) для $x(0)$, определяем p — отношение меньшей концентрации к полной.

Обратимся теперь непосредственно к рассмотрению кинетики разориентации центров B_{80}^4 . Основным параметром, входящим в уравнение (2), описывающее кинетику разориентации центров, является время $\tau(T)$ переориентации центра. Время переориентации при заданной температуре T определялось в результате сопоставления экспериментально полученной зависимости I_1/I_2 от времени отжига t с рассчитанной зависимостью, получаемой при подстановке $x(t)$ из (4), (6) в выражения для I_1/I_2 , приведенные табл. 1. На рис. 3 представлены две типичные зависимости отношения I_1/I_2 от времени отжига при $T = 217.5^\circ\text{C}$ для двух различных ориентаций центров B_{80}^4 , соответствующих процессам разориентации $\{1\} \rightarrow \{2, 3, 4\}$ (рис. 3а) и $\{2, 4\} \rightarrow \{1, 3\}$ (рис. 3б). Спектры для начального и конечного состояний этих процессов даны на рис. 1а и 2а. Необходимо отметить, что эти два совершенно различных процесса приводят к равным временам переориентации центров, что подтверждает правильность сделанных предположений, использованных при выводе уравнения (1).

Чтобы объяснить механизм переориентации центров B_{80}^4 , была получена зависимость $\tau(T)$. Время переориентации определялось из зависимостей, подобных представленным на рис. 3, для температурного диапазона от 175 до 240°C . Полученная таким образом зависимость приведена на рис. 4. Статистическая обработка этих результатов привела к экспоненциальной зависимости [7]

$$\frac{1}{\tau} = a \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (8)$$

где $E = 1.5462 \pm 0.03$ эВ, $a = (1.7197 \pm 1) \cdot 10^{14}$ мин $^{-1}$. Другими словами, скорость переориентации центров

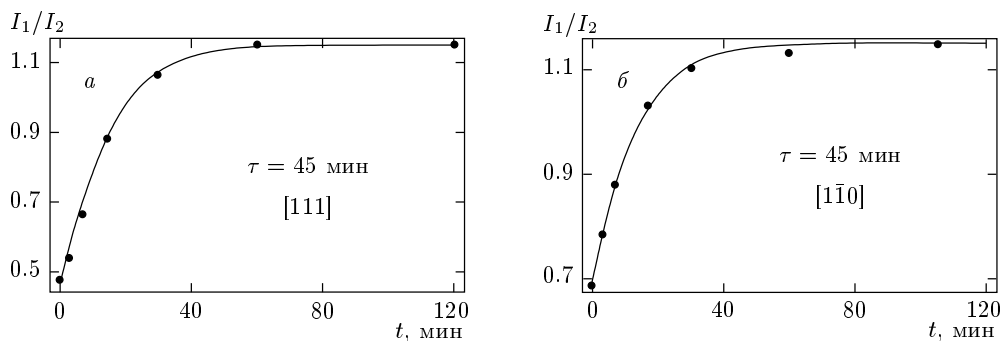


Рис. 3. Зависимости отношения I_1/I_2 интенсивностей линий $X_{80}^4(J_1)$ и $X_{72}^4(J_2)$ от времени отжига при температуре 217.5°C для образцов, содержащих ориентированные центры: точки — эксперимент; линии — рассчитанные зависимости. Образцы вырезаны вдоль направлений а) $[111]$ (расчеты выполнены при $w = 0.575$, $r = 0.357$ и $p = 0.1$); б) $[1\bar{1}0]$ ($w = 0.575$, $r = 0.357$ и $p = 0.11$)

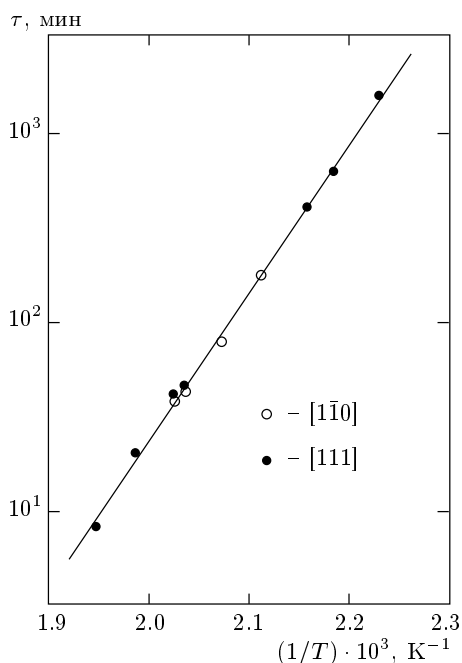


Рис. 4. Зависимость времени τ переориентации центров от температуры отжига T : ● — процесс $\{1\} \rightarrow \{2, 3, 4\}$; ○ — процесс $\{2, 4\} \rightarrow \{1, 3\}$

B_{80}^4 подчиняется закону Аррениуса с энергией активации примерно 1.54 эВ.

Для объяснения полученных результатов, так же как и в [1], отождествим центры B_{80}^4 с кольцевыми гексавакансиями V_6 . Тогда механизм переориентации центров естественно объясняется наличием у кольцевой гексавакансии нескольких метастабильных состояний. Кольцевая гексавакансия, наиболее устойчивая среди вакансионных центров, образует-

ся в результате объединения шести вакансий (например, трех дивакансий), имеет точечную группу D_{3d} и полностью замкнутые друг на друга связи [8]. Отличительной особенностью V_6 является способность находиться в нескольких метастабильных состояниях. Первое из них имеет энергию связи меньше, чем у V_6 , приблизительно на 0.87 эВ, а остальные — более чем на 3.5 эВ. Принимая во внимание [8], что полученная энергия активации переориентации B_{80}^4 близка к энергии разрыва двух вакансий ($V_2 \rightarrow V_1 + V_1$), равной 1.69 эВ, и к энергии, необходимой для перехода в первое метастабильное состояние (около 0.87 эВ), можно рассматривать процесс переориентации следующим образом. В результате термического возбуждения гексавакансия V_6 переходит в первое метастабильное состояние, а затем снова в прежнее состояние, но уже с другой ориентацией [1]. Необходимо отметить, что процесс переориентации V_6 связан с их пространственным смещением и, следовательно, должен сопровождаться их броуновским движением в кристалле.

В заключение, исходя из гипотезы о тождественности B_{80}^4 и V_6 и геометрической формы гексавакансии, определяемой ее $\langle 110 \rangle$ -связями, установим корреляцию между направлением сжатия образца и направлениями ориентации центров. Покажем, что гексавакансии ориентируются в направлениях, в которых их $\langle 110 \rangle$ -связи при одноосном сжатии укорачиваются сильнее. Другими словами, направления, в которых происходит ориентация V_6 , определяются геометрической формой гексавакансии. Ясно, что когда гексавакансии попадают в поле деформации, то те из них, которые ориентированы в неэквивалентных направлениях, по-разному изменяют свою

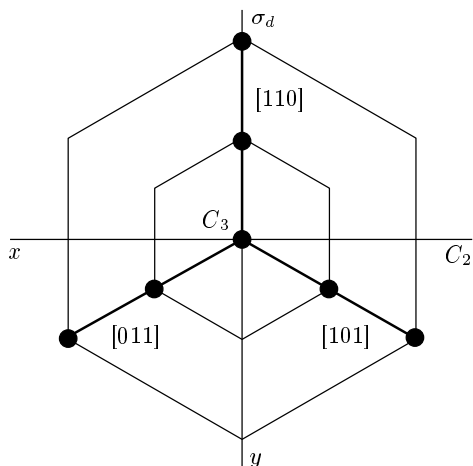


Рис. 5. Схема видимых связей гексавакансии, если на нее смотреть вдоль направления $[111]$: черные кружки — атомы кремния; сплошные линии, соединяющие атомы кремния, — двойные связи; C_2 — ось вращения второго порядка, перпендикулярная главной оси гексавакансии; σ_d — плоскость зеркального отражения, проходящая через главную ось гексавакансии; шестиугольники подчеркивают симметрию гексавакансии

форму и длины связей и, как следствие, энергию связи. Поэтому и появляются предпочтительные направления ориентации.

На рис. 5 представлена схема связей гексавакансии V_6 , видимых, если на них смотреть вдоль кристаллографической оси $[111]$. Невидимые (находящиеся под плоскостью рисунка) связи можно получить из видимых, применяя к ним операцию S_6 зеркального поворота относительно оси $[111]$, перпендикулярной плоскости рисунка. Связи $\langle 110 \rangle$ выделены тем, что они сильно растянуты по сравнению с нормальными кремниевыми связями. Всего V_6 имеет шесть двойных $\langle 110 \rangle$ -связей. Каждой из трех $\langle 110 \rangle$ -связей, представленных на рисунке, соответствует параллельная ей связь, расположенная под плоскостью рисунка. Поэтому число неэквивалентных двойных $\langle 110 \rangle$ -связей равно трем. Предположим теперь, что изменение длины этих изначально растянутых связей вносит основной вклад в изменение энергии образования гексавакансии. Более того, будем считать, что изменение энергии гексавакансии пропорционально среднему относительному изменению длины этих трех связей. Средние значения указанных величин для гексавакансий, ориентированных в различных направлениях при заданном направлении одноосного сжатия, даны в табл. 2. Видно, что при сжатии образцов в направлениях

как $[111]$, так и $[\bar{1}\bar{1}0]$ наибольшее изменение средней длины $\langle 110 \rangle$ -связей приходится на те направления (выделенные в табл. 2 звездочкой), в которых ориентируются центры B_{80}^4 при отжиге в условиях одноосного сжатия: так, при сжатии в направлении $[111]$ — это направление $[111]$, что соответствует процессу разориентации $\{1\} \rightarrow \{2, 3, 4\}$, а при сжатии в направлении $[\bar{1}\bar{1}0]$ — это направления $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$, что соответствует процессу разориентации $\{2, 4\} \rightarrow \{1, 3\}$. Из табл. 2 видно, что при этом среднее изменение длины связей гексавакансий, ориентированных в других направлениях, значительно меньше. Ясно, что наблюдаемое совпадение обязано характерной геометрической форме кольцевых гексавакансий. Таким образом, возможно, что изменение энергии гексавакансии в поле деформации обусловлено изменением длин $\langle 110 \rangle$ -связей.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Напомним, что гексавакансия была предсказана теоретически. Используемый в настоящей работе оригинальный метод позволил получить результаты, экспериментально доказывающие, что точечный центр B_{80}^4 можно отождествить с гексавакансией. Полученные в работе результаты хорошо согласуются с работой [10], в которой центр B_{80}^4 был выдвинут как наиболее подходящий кандидат на роль гексавакансии в кремнии. Тем не менее гипотеза о тождественности B_{80}^4 и V_6 нуждается в дальнейшем обосновании. Следует отметить, что в [10] также предсказан целый ряд водородосодержащих центров, построенных на основе гексавакансии, которые должны обладать интересными свойствами. Поэтому поиски и исследования в этом направлении должны представлять несомненный интерес.

Работа выполнена при финансовой помощи РФФИ (проект 99-02-16652) и Программы поддержки ведущих научных школ (проект 00-15-96663). Автор благодарен В. И. Роговому за нейтронное облучение и ориентацию образцов и А. А. Мишуковой за активное участие в эксперименте.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Все направления и плоскости в кристаллографической системе координат будем задавать индексами Мюллера. Центры B_{80}^4 относятся к тригональной сингонии и имеют точечную группу симметрии

Таблица 2. Средние относительные изменения длин $\langle 110 \rangle$ -связей для гексавакансий, ориентированных вдоль $[111]$, $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[1\bar{1}1]$ при сжатии образцов в направлениях $[111]$, $[1\bar{1}0]$ и $[001]$

Направление одноосного сжатия	Направление ориентации V_6	
	$[111]$	$[\bar{1}\bar{1}1]$
P вдоль $[111]$	$-P(S_{11} + 2S_{12} + S_{44}/2)/3 =$ $= -0.322 \cdot 10^{-11} P *$	$-P(S_{11} + 2S_{12} - S_{44}/2)/3 =$ $= -0.043 \cdot 10^{-11} P$
P вдоль $[1\bar{1}0]$	$-P(S_{11} + 2S_{12} - S_{44}/4)/3 =$ $= -0.087 \cdot 10^{-11} P$	$-P(S_{11} + 2S_{12} - S_{44}/4)/3 =$ $= -0.087 \cdot 10^{-11} P$
P вдоль $[001]$	$-P(S_{11} + 2S_{12})/3 =$ $= -0.113 \cdot 10^{-11} P *$	$-P(S_{11} + 2S_{12})/3 =$ $= -0.113 \cdot 10^{-11} P *$

Направление одноосного сжатия	Направление ориентации V_6	
	$[\bar{1}11]$	$[1\bar{1}1]$
P вдоль $[111]$	$-P(S_{11} + 2S_{12} - S_{44}/2)/3 =$ $= -0.043 \cdot 10^{-11} P$	$-P(S_{11} + 2S_{12} - S_{44}/2)/3 =$ $= -0.043 \cdot 10^{-11} P$
P вдоль $[1\bar{1}0]$	$-P(S_{11} + 2S_{12} + S_{44}/4)/3 =$ $= -0.218 \cdot 10^{-11} P *$	$-P(S_{11} + 2S_{12} + S_{44}/4)/3 =$ $= -0.218 \cdot 10^{-11} P *$
P вдоль $[001]$	$-P(S_{11} + 2S_{12})/3 =$ $= -0.113 \cdot 10^{-11} P *$	$-P(S_{11} + 2S_{12})/3 =$ $= -0.113 \cdot 10^{-11} P *$

Примечание. Для кремния $S_{11} = 0.768 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, $S_{12} = -0.214 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$, $S_{44} = 1.256 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$; $P > 0$.

не ниже C_{3v} (C_{3v} является подгруппой группы D_{3d} гексавакансии $[11]$). Главная ось центра B_{80}^4 имеет третий порядок и направлена в одном из четырех направлений $\langle 111 \rangle$. Свяжем с центром B_{80}^4 , ориентированным в направлении $[111]$, систему координат x, y, z , базис которой в кристаллографической системе координат имеет вид

$$[1\bar{1}0]/\sqrt{2}, \quad [11\bar{2}]/\sqrt{6}, \quad [111]/\sqrt{3},$$

а базисы для центров B_{80}^4 , ориентированных в направлениях $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[1\bar{1}1]$, получаются в результате вращения этого базиса вокруг оси $[001]$ на $\pi/2$, π , $3\pi/2$. Для гексавакансии ось x совпадает с ее осью симметрии C_2 , ось y перпендикулярна ее главной оси и лежит в плоскости отражения σ_d , а ось z — главная ось центра B_{80}^4 — совпадает с главной осью гексавакансии (см. рис. 5). При вычислении относительных вероятностей оптического распада экситонов, связанных на B_{80}^4 , из синглетного (линия

X_{80}^4) и дублетного (линия X_{72}^4) состояний будем считать, что дипольные электрические моменты, соответствующие этим переходам, направлены соответственно вдоль оси z и вдоль осей x и y .

Относительные интенсивности компонентов линий X_{80}^4 и X_{72}^4 рекомбинационного излучения при произвольном распределении центров B_{80}^4 по ориентациям, $\mathbf{n} = \{n_1, n_2, n_3, n_4\}$, вычислялись с использованием следующих выражений:

$$I_1 \propto \sum_{\substack{k=1 \\ l=x,y}}^4 (\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{k,l})^2 n_k m_k, \tag{II.1}$$

$$I_2 \propto \sum_{k=1}^4 (\mathbf{e} \cdot \mathbf{d}_{k,z})^2 n_k m_k,$$

где \mathbf{e} — вектор поляризации рекомбинационного излучения, $m_k = 0$ или 1 выполняет роль маски, позволяющей выделять рекомбинационное излучение эк-

Таблица 3. Относительные интенсивности различных компонент линий X_{80}^4 и X_{72}^4 для центров B_{80}^4 , ориентированных вдоль эквивалентных направлений $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$

Линии	Наборы эквивалентных центров $n_1 = n_3, n_2 = n_4$	I_{\parallel}	I_{\perp}
$X_{80}^4(J_1)$	n_1, n_3	$18n_1$	$[9 + u(\varphi)] n_1$
	n_2, n_4	$6n_2$	$[15 - u(\varphi)] n_2$
$X_{72}^4(J_2)$	n_1, n_3	0	$[9 - u(\varphi)] n_1$
	n_2, n_4	$12n_2$	$[3 + u(\varphi)] n_2$
e_{\perp}	$[\cos \varphi + \sqrt{2} \sin \varphi, \cos \varphi + \sqrt{2} \sin \varphi, -2 \cos \varphi + \sqrt{2} \sin \varphi] / \sqrt{6}$		
\mathbf{k}	$[\sqrt{2} \cos \varphi - \sin \varphi, \sqrt{2} \cos \varphi - \sin \varphi, \sqrt{2} \cos \varphi + 2 \sin \varphi] / \sqrt{6}$		

Примечание. $u(\varphi) = \cos 2\varphi - 2\sqrt{2} \sin 2\varphi$, \mathbf{k} и e_{\perp} — волновой вектор вектор поляризации рекомбинационного излучения, φ — угол, который отсчитывается от направления $[111]$ в плоскости, перпендикулярной оси ориентации образца $[1\bar{1}0]$ и определяет направление, в котором испускается рекомбинационное излучение.

Таблица 4. Относительные интенсивности различных компонент линий X_{80}^4 и X_{72}^4 для центров B_{80}^4 , ориентированных вдоль направлений $[111]$ или $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}1]$

Линии	Набор центров $n_1, n_2 = n_3 = n_4$	I_{\parallel}	I_{\perp}
$X_{80}^4(J_1)$	n_1	0	$3n_1$
	n_2, n_3, n_4	$8n_2$	$5n_2$
$X_{72}^4(J_2)$	n_1	$3n_1$	0
	n_2, n_3, n_4	n_2	$4n_2$
e_{\perp}	$[\sqrt{3} \cos \varphi + \sin \varphi, -\sqrt{3} \cos \varphi + \sin \varphi, -2 \sin \varphi] / \sqrt{6}$		
\mathbf{k}	$[\cos \varphi - \sqrt{3} \sin \varphi, \cos \varphi + \sqrt{3} \sin \varphi, -2 \cos \varphi] / \sqrt{6}$		

Примечание. \mathbf{k} — волновой вектор распространения рекомбинационного излучения, e_{\perp} — вектор поляризации рекомбинационного излучения, φ — угол, который отсчитывается от направления $[11\bar{2}]$ в плоскости, перпендикулярной оси ориентации образца $[111]$ и определяет направление, в котором испускается рекомбинационное излучение.

вивалентных центров, $\mathbf{d}_{k,l}$ и $\mathbf{d}_{k,z}$ — направляющие векторы дипольных электрических моментов, соответствующие линиям X_{80}^4 и X_{72}^4 :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{d}_{1,x} &= [1\bar{1}0]/\sqrt{2}, & \mathbf{d}_{1,y} &= [11\bar{2}]/\sqrt{6}, \\
 \mathbf{d}_{2,x} &= [110]/\sqrt{2}, & \mathbf{d}_{2,y} &= [\bar{1}1\bar{2}]/\sqrt{6}, \\
 \mathbf{d}_{3,x} &= [\bar{1}10]/\sqrt{2}, & \mathbf{d}_{3,y} &= [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]/\sqrt{6}, \\
 \mathbf{d}_{4,x} &= [\bar{1}\bar{1}0]/\sqrt{2}, & \mathbf{d}_{4,y} &= [1\bar{1}\bar{2}]/\sqrt{6},
 \end{aligned}
 \tag{П.2}$$

$$\begin{aligned}
 \mathbf{d}_{1,z} &= [111]/\sqrt{3}, & \mathbf{d}_{2,z} &= [\bar{1}11]/\sqrt{3}, \\
 \mathbf{d}_{3,z} &= [\bar{1}\bar{1}1]/\sqrt{3}, & \mathbf{d}_{4,z} &= [1\bar{1}1]/\sqrt{3}.
 \end{aligned}$$

Для двух случаев, рассмотренных в настоящей работе, имеем следующие результаты.

1) Центры преимущественно ориентированы в направлениях $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$, образцы вырезаны вдоль направления $[1\bar{1}0]$. При вычислении относительных интенсивностей различных компонент рекомбинаци-

онного излучения, испускаемого в направлении \mathbf{k} и поляризованного параллельно ($\mathbf{e}_{\parallel} = [1\bar{1}0]/\sqrt{2}$) или перпендикулярно (\mathbf{e}_{\perp}) оси образца $[1\bar{1}0]$, в (П.1) подставлялись вектор поляризации (\mathbf{e}_{\parallel} или \mathbf{e}_{\perp}) и маска, позволяющая выбрать центры с нужной поляризацией, а затем с использованием выражений для дипольных электрических моментов выполнялось суммирование. Полученные таким образом выражения для относительных интенсивностей приведены в табл. 3.

2) Центры преимущественно ориентированы в направлении $[111]$, образцы вырезаны вдоль направления $[111]$. Выражения для относительных интенсивностей различных компонент рекомбинационного излучения, испускаемого в направлении \mathbf{k} и поляризованного параллельно ($\mathbf{e}_{\parallel} = [111]/\sqrt{3}$) или перпендикулярно (\mathbf{e}_{\perp}) оси образца $[111]$, полученные так же, как и для первого случая, представлены в табл. 4.

Нам потребуются также зависимости отношения I_1/I_2 интенсивностей линий X_{80}^4 и X_{72}^4 от угла поворота β вокруг направления, в котором испускается анализируемое рекомбинационное излучение (вокруг вектора \mathbf{k}). Для образцов, вырезанных в направлении $[111]$, с ориентацией центров B_{80}^4 вдоль $[111]$ при их вращении вокруг оси $[11\bar{2}]$ эта зависимость дается выражением

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{w[(1+r)(3+13x) - 3(r-1)(x-1)\cos 2\beta]}{(1+r)(3+5x) + 3(r-1)(x-1)\cos 2\beta}, \quad (\text{П.3})$$

а для образцов, вырезанных в направлении $[1\bar{1}0]$, с ориентацией центров B_{80}^4 вдоль $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}1]$ при их вращении вокруг оси $[111]$ — выражением

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{w[(1+r)(5+7x) - 2(r-1)(x-1)\cos 2\beta]}{2(1+r)(2+x) + (r-1)(x-1)\cos 2\beta}, \quad (\text{П.4})$$

при этом угол β отсчитывается от начального положения оси образца.

При ориентации центров B_{80}^4 вдоль направлений $[\bar{1}11]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ или $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ надо в (П.3) и (П.4) заменить x на $1/x$.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Каминский, Письма в ЖЭТФ **73**, 33 (2001).
2. А. С. Каминский, Б. М. Лейферов, А. Н. Сафонов, ФТТ **29**, 961 (1987).
3. А. С. Каминский, А. Н. Сафонов, Э. В. Лавров, ФТТ **33**, 859 (1991).
4. А. С. Каминский, Э. В. Лавров, ЖЭТФ **108**, 1081 (1995).
5. A. S. Kaminskii and E. V. Lavrov, Sol. St. Comm. **108**, 751 (1998).
6. Ф. Р. Гантмахер, *Теория матриц*, Наука, Москва (1967), с. 125.
7. G. D. Watkins and J. W. Corbett, Phys. Rev. **121**, 1001 (1960).
8. J. L. Hastings, S. K. Estreicher, and P. A. Fedders, Phys. Rev. B **16**, 10215 (1997).
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, Наука, Москва (1965), с. 9–60.
10. B. Hourahine, R. Jones, A. N. Safonov et al., Phys. Rev. B **61**, 12594 (2000).
11. G. F. Koster, J. O. Dimmock, R. G. Wheelert et al., *Properties of the Thirty-Two Point Groups*, M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts (1963), p. 58.