

## Widmo EPR transmutowanego krzemu

### 1. WSTĘP

Badania centrów radiacyjnych w krzemie powstałych na skutek napromieniowania neutronami i innymi cząstkami były prowadzone jeszcze w latach pięćdziesiątych [1]. Szczególne zainteresowanie tym problemem wynikało z zastosowania metody transmutacji krzemu w fosforze przy napromieniowaniu neutronami cieplnymi.

Metoda ta pozwala na uzyskanie krzemu o dużej jednorodności rezystywności. Technologia wytwarzania takiego krzemu jest skomplikowana, a szczególne znaczenie ma technologia wygrzewania centrów radiacyjnych.

W powyższym procesie istotne jest poznanie mechanizmów powstawania centrów oraz wpływ czasu wygrzewania i temperatury na ich zanikanie.

Artykuł ten, dotyczący identyfikacji defektów metodą Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego, jest fragmentem prac nad technologią wytwarzania krzemu domieszkowanego na drodze transmutacji.

### 2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I PRZEPROWADZENIE POMIARÓW

Do badań użyto próbek krzemu, w których przewidywana koncentracja fosforu, wskutek procesu transmutacji, wynosiła dla jednej grupy próbek  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  oraz w drugiej  $4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Próbki miały kształt walca o długości 5 mm i średnicy 3 mm. Do walca było płaszczyzną /110/ otrzymaną za pomocą orientacji rentgenowskiej. Po obróbce mechanicznej próbki były trawione w roztworze 95%  $\text{HNO}_3$  i 5% HF.



Pomiary przeprowadzono na spektrometrze EPR pasmo X firmy Radiopan typ SE/X-2542 w temperaturze pokojowej, część pomiarów wykonano na spektrometrze produkcji Politechniki Wrocławskiej wyposażonym w przepływową układ helowy firmy Oxford Ins. zapewniający pomiary EPR w zakresie od temperatury pokojowej do temperatury ciekłego helu.

Badane próbki wygrzewane były w atmosferze argonu w temperaturze do 500°C, w odstępach co kilkadziesiąt stopni. Każdy cykl wygrzewania trwał 30 minut.

Intensywność otrzymywanego widma porównywano z wzorcem  $Al_2O_3:Cr^{3+}$  umieszczonym wewnątrz rezonatora pomiarowego.

### 3. WIDMO EPR

Ze względu na złożoną postać widma pomiary ograniczono w zasadzie do trzech podstawowych kierunków krystalograficznych C2, C3, C4. Szerokość linii wynosiła około 1,5 Oe.

Do interpretacji otrzymanego widma skorzystano ze stałych hamiltonianu spinowego podanych w literaturze [1, 2, 4, 5, 6] opisujących defekty P1, P3, P6, A5, A3 zaniedbując słabe linie struktury nadsubtelnej.

W oparciu o pracę [4] przyjęto do obliczeń hamiltonian z dokładnością do wyrazów struktury subtelnej w następującej postaci:

$$\mathcal{H} = \tilde{g} \beta H \tilde{S} + \tilde{S} \tilde{D} \tilde{S} \quad /1/$$

Rozwiązaniem powyższego hamiltonianu metodą rachunku zaburzeń będzie wyrażenie na energię przejścia w postaci:

$$h\nu = g \beta H + D(M-1/2) \quad /2/$$

M - w zależności od spinu przyjmuje wartość 1 lub 1/2

h - stała Planck'a  $6,6254 \times 10^{-27}$  erg.s

$\beta$  - magneton Bohr'a  $9,27334 \times 10^{-21}$  erg/gauss

$$g^2 = g_1^2 k_1^2 + g_2^2 k_2^2 + g_3^2 k_3^2 \quad /3/$$

$$D = D_1(3k_1^2 - 1) + D_2(3k_2^2 - 1) + D_3(3k_3^2 - 1)$$

Podstawiając wartości tensorów obliczonych z równań /3/ do wyrażenia /2/ oraz wyrażając D i v w GHz otrzymamy:

$$H_{rez} = \frac{v \pm D/2}{B/h g} \quad /4/$$

gdzie  $H_{rez}$  - wartość pola magnetycznego w kOe, przy którym obserwujemy dane przejście rezonansowe.

Problem rachunkowy sprowadza się do obliczenia cosinusów kierunkowych  $k_1, k_2, k_3$  w funkcji kąta między przyłożonym polem magnetycznym a osiami

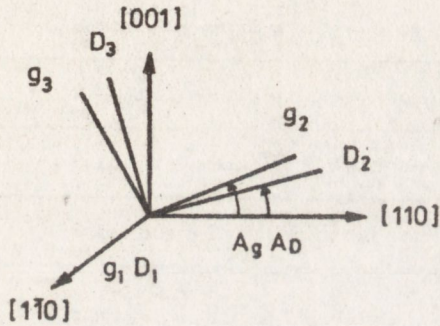


kompleksów danego centrum.

Jak wspomnieliśmy uprzednio, wybrano trzy charakterystyczne kierunki:  $[001] - C_4$ ,  $[111] - C_3$ ,  $[110] - C_2$ , leżące w płaszczyźnie  $/1\bar{1}0/$ . Dla powyższych kierunków widmo EPR upraszcza się ze względu na nakładanie się linii tego samego centrum pochodzących od różnych kompleksów.

### 3.1. Defekty Si-P1, Si-P3

Kolejność indeksów w składowych tensorów  $g$  oraz  $D$  przyjęto według Wisenoff'a [1]; oznaczenia podano na rys. 1.



Rys. 1. Położenie składowych tensorów  $g$  oraz  $D$  w stosunku do osi krystalograficznych  $A_g, A_D$  - kąty skręcenia tensorów

Inni autorzy przyjmują oznaczenia jak podaje tab. 1.

Tabela 1

[1]	[2]	[3]
2	3	1
1	2	2
3	1	3

Centra P4 oraz P3 zawierają po 12 kompleksów. Na każdą płaszczyznę typu  $/110/$  wypada po dwa kompleksy. Oznaczenia kompleksów podaje tab. 2. Transformując za pomocą macierzy obrotów poszczególne kompleksy do

płaszczyzny pomiarowej  $/1\bar{1}0/$  otrzymamy wyrażenia na cosinusy kierunkowe  $k_1, k_2, k_3$  zebrane w tab. 3.

Tabela 2

	1	2	3		1	2	3
A	$1\bar{1}0$	$11h$	$h\bar{h}2$	G	$110$	$\bar{1}1\bar{h}$	$\bar{h}h2$
B	$10\bar{1}$	$1h1$	$h\bar{2}h$	H	$10\bar{1}$	$\bar{1}h\bar{1}$	$h2h$
C	$01\bar{1}$	$h\bar{h}1$	$2hh$	I	$011$	$\bar{h}1\bar{1}$	$2h\bar{h}$
D	$1\bar{1}0$	$11\bar{h}$	$h\bar{h}2$	J	$110$	$1\bar{1}\bar{h}$	$\bar{h}h\bar{2}$
E	$101$	$1h\bar{1}$	$h\bar{2}h$	K	$101$	$\bar{1}h\bar{1}$	$h2h$
F	$011$	$h1\bar{1}$	$2h\bar{h}$	L	$01\bar{1}$	$h\bar{1}\bar{1}$	$2hh$

Oznaczenia 12 kompleksów dla centrów P1 i P3



Tabela 3

$k_{1AD} = \theta$ $k_{1GJ} = \sin \theta$ $k_{1BCHL} = \frac{1}{2} \sin \theta - \frac{1}{2} \cos \theta$ $k_{1EFKI} = \frac{1}{2} \sin \theta + \frac{1}{2} \cos \theta$		
$k_2$		$k_3$
A	$\sin/\theta+A/$	$\cos/\theta+A/$
D	$\sin/\theta-A/$	$\cos/\theta-A/$
GJ	$\sin A \cos \theta$	$\cos A \cos \theta$
BC	$1/2 \sin A + 1/2 \cos A / \sin \theta + 1/2 \cos A \cos \theta$	$1/2 \cos A - 1/2 \sin A / \sin \theta - 1/2 \sin A \cos \theta$
EF	$1/2 \sin A + 1/2 \cos A / \sin \theta - 1/2 \cos A \cos \theta$	$1/2 \cos A - 1/2 \sin A / \sin \theta + 1/2 \sin A \cos \theta$
HL	$1/2 \sin A - 1/2 \cos A / \sin \theta - 1/2 \cos A \cos \theta$	$1/2 \cos A + 1/2 \sin A / \sin \theta + 1/2 \sin A \cos \theta$
KI	$1/2 \sin A - 1/2 \cos A / \sin \theta + 1/2 \cos A \cos \theta$	$1/2 \cos A + 1/2 \sin A / \sin \theta - 1/2 \sin A \cos \theta$

A - kąt skręcenia kompleksu

$\theta$  - kąt, jaki tworzy pole H od kierunku  $[001]$  w płaszczyźnie  $(1\bar{1}0)$ .

#### Defekt Si-P1

Oznaczony według Nisenoff'a [1], jako centrum N, ma w temperaturze pokojowej silne linie struktury subtelnej. Y.H. Lee i J.W. Corbett [5] przyjęli model fizyczny centrum jako "five-vacancy cluster  $V_5^-$ ".

W naszych rozważaniach nad widmem przyjęto stałe hamiltonianu według W. Jung'a [2]; w odniesieniu do temperatury 300 K wynoszą one:

$$S = 1/2 \quad g_1 = 2,01256 \quad g_2 = 2,00445 \quad g_3 = 2,00901 \quad A_g = 17,5^\circ.$$

Zależności kątowne  $H_{rez} = f/\theta/$  w oparciu o cosinusy kierunkowe zebrane w tab. 3 ilustruje rys. 7. Natomiast na rys. 2 pokazano położenie linii rezonansowych dla trzech wyróżnionych kierunków.



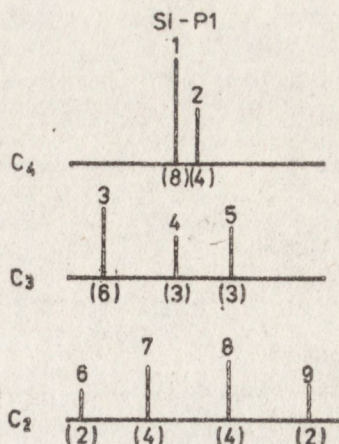
Rys. 2. Schematyczne położenie linii defektu Si-P1

cyfry w nawiasach podają względną intensywność linii

C<sub>4</sub> 1-ADGJ 2,00860, 2-BCEFHLKI 2,00872

C<sub>3</sub> 3-EFKIGJ 2,01124, 4-DHL 2,00734, 5-ABC 2,00487

C<sub>2</sub> 6-GJ 2,01256, 7-HLKI 2,00956, 8-BCEF 2,00773 9-AD 2,00486



### Defekt Si-P3

Oznaczony według [1] jako centrum. Y. H. Lee i J. W. Corbet [7] przyjęli model fizyczny centrum jako:

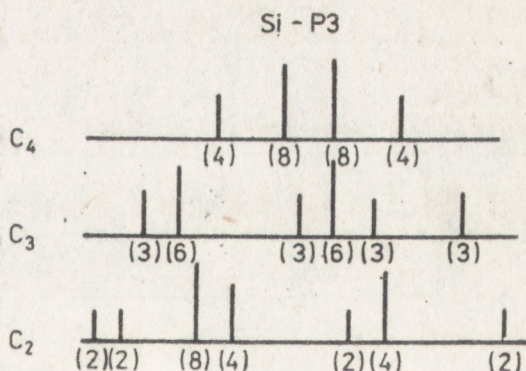
"/110/-planar tetravacancy chain V<sub>4</sub>"

Do obliczeń położenia linii widma P3 przyjęto stałe hamiltonianu dla 300 K wg [3]; wynoszą one:

$$S = 1 \quad g_1 = 2,0099 \quad g_2 = 2,0009 \quad g_3 = 2,0102 \quad A_g = 34,4^\circ$$

$$D_1 = 0,0222 \quad D_2 = -0,0456 \quad D_3 = 0,0234 \quad A_D = -6,3^\circ$$

Składowe tensora D wyrażono w GHz. Zależności kątowe pokazuje rys. 8, natomiast schematyczne położenie linii uwidoczniono na rys. 3.



Rys. 3. Schematyczne położenie linii defektu Si-P3



### 3.2. Defekt Si-P6

Oznaczony według [1] jako centrum W. Corbett w [4] przyjął model fizyczny centrum jako "[100]-split di-interstitial".

Przyjęte według [4] stałe wynoszą:

$$g_1 = 2,0015 \quad g_2 = 2,00378 \quad g_3 = 2,00572 \quad A = 2^\circ$$

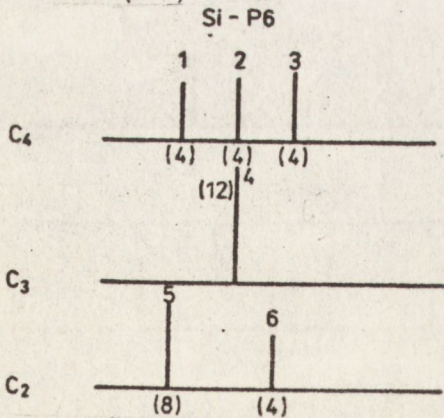
Wyrażenia na cosinusy kierunkowe, przyjmując oznaczenia kompleksów jak w [4], zebrano w tabeli 4. Schematyczne położenie linii przy założeniu  $A_g = 0$  pokazuje rys. 4.

Tabela 4

$k_1$	$k_2$	$k_3$
$xy, \bar{y}_x \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin\theta}{\cos A + \sin A}$	$\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin\theta}{\cos A - \sin A}$
$yx, \bar{y}_x \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin\theta}{\cos A - \sin A}$	$\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin\theta}{\cos A + \sin A}$
$xz, \bar{z}_x \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\cos A \sin\theta - \sin A \cos\theta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin A \sin\theta + \cos A \cos\theta}{\sqrt{2}}$
$yz, \bar{z}_y \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\cos A \sin\theta + \sin A \cos\theta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin A \sin\theta - \cos A \cos\theta}{\sqrt{2}}$
$zy, \bar{z}_y \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin A \sin\theta - \cos A \cos\theta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\cos A \sin\theta + \sin A \cos\theta}{\sqrt{2}}$
$zx, \bar{z}_x \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\sin A \cos\theta + \cos A \cos\theta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\cos A \sin\theta - \sin A \cos\theta}{\sqrt{2}}$

A - kąt skręcenia kompleksu

$\theta$  - kąt, jaki tworzy pole magnetyczne H od kierunku  $[001]$  w płaszczyźnie  $(1\bar{1}0)$ .



Rys. 4. Schematyczne położenie linii defektu Si-P6

$C_4$  1-2,00150, 2-2,00378, 3-2,00572

$C_3$  4-2,00337

$C_2$  5-2,00361, 6-2,00475



### Defekt Si-A5

W pracy W. Corbett'a [6] przyjęto model fizyczny centrum opisany jako: "two [100]-split interstitials centered at two-lattice spacings along the [100]"

Stałe hamiltonianu wzięte z tej pracy wynoszą:

$$g_{\parallel} = 2,0064 \quad D_{\parallel} = 0,0567 \quad g_{\parallel}, D_{\parallel} \parallel [100]$$

$$g_{\perp} = 2,0066 \quad D_{\perp} = -0,0282$$

Wyrażenia na cosinusy kierunkowe są te same co dla P6 z tym, że  $A = 0$ .

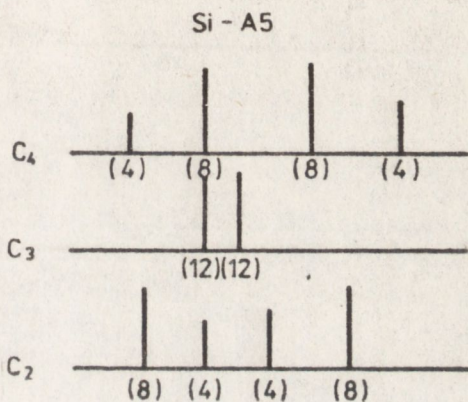
Na rys. 5 pokazano schematycznie położenia linii dla  $\nu = 9,357$  GHz.

Rys. 5. Schematyczne położenie linii defektu Si-A5 dla  $\nu = 9,357$  GHz

$$C_4 \quad (8) \quad 3316 \quad 3347, \quad (4) \quad 3362 \quad 3302$$

$$C_3 \quad (12) \quad 3332,74 \quad 3331,69$$

$$C_2 \quad (4) \quad 3339 \quad 3324, \quad (8) \quad 3317 \quad 3347$$



### Defekt Si-A3

W pracy [4] zaobserwowano defekt mający cztery kompleksy z osiami. typu [111]  $S = 1/2$ ; dla 300K stałe wynoszą:

$$g_{\parallel} = 2,0029 \quad g_{\perp} = 2,0104$$

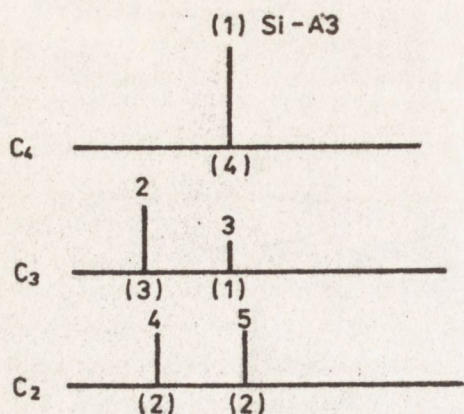
Zależności kątowe dla cosinusów kierunkowych podaje tab. 5.

Tabela 5

	$k_{\parallel}^2$	$k_{\perp}^2$
A	$\frac{1}{3}(\sqrt{2} \sin\theta + \cos\theta)^2$	$\frac{1}{3}(\sqrt{2} \cos\theta - \sin\theta)^2$
B	$\frac{1}{3}(\sqrt{2} \sin\theta - \cos\theta)^2$	$\frac{1}{3}(\sqrt{2} \cos\theta + \sin\theta)^2$
CD	$\frac{1}{3} \cos^2\theta$	$\sin^2\theta + \frac{2}{3} \cos^2\theta$



Schematyczne położenie linii pokazano na rys. 6.



Rys. 6. Schematyczne położenie defektu Si-A3

C<sub>4</sub> 1-2,007903

C<sub>3</sub> 2-2,0029, 3-2,009568

C<sub>2</sub> 4-2,005403, 5-2,0104

#### 4. OMÓWIENIE WYNIKÓW ORAZ WNIOSKI Z PRZEPROWADZONYCH POMIARÓW

Otrzymane widma EPR badanych próbek były bardzo złożone i trudne do interpretacji. Podstawowa trudność wynikała z jednoczesnego występowania widm pochodzących od różnych kompleksów oraz różnych centrów defektowych.

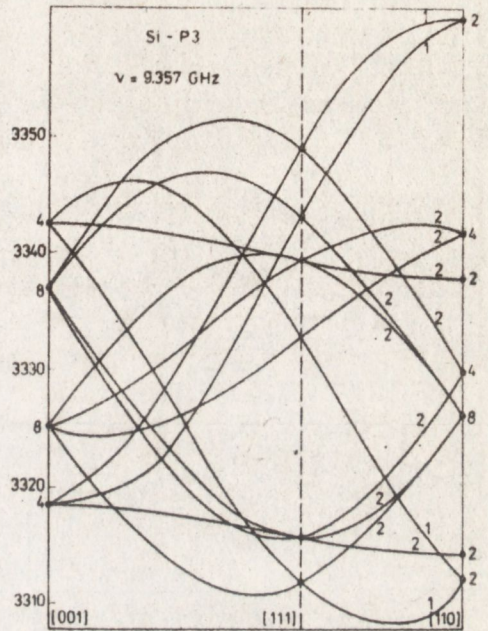
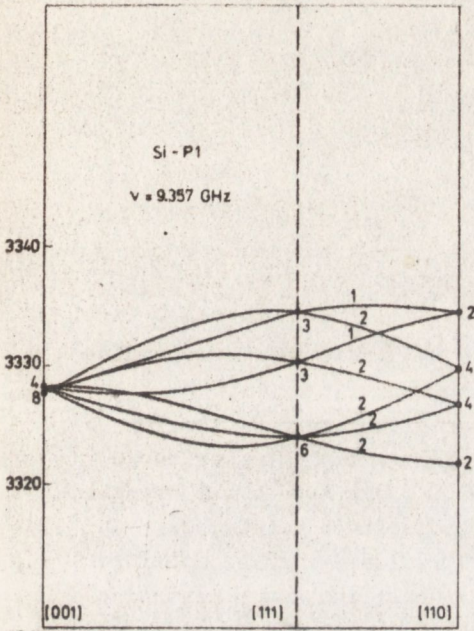
Natężenia linii były różne dla poszczególnych centrów w zależności od badanego kryształu. Ze względu na dużą liczbę linii /np. dla dowolnej orientacji w płaszczyźnie  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$  tylko dla defektów P1 i P3 występuje 21 linii nie uwzględniając linii struktury nadsubtelnej na obszarze 40 Oe/środkowa część widma jest ich superpozycją i nawet niewielka zmiana orientacji, rzędu  $1^\circ$ , w wielu przypadkach zmieniała w sposób dość wyraźny kształt widma.

W tej sytuacji identyfikacja linii pochodzących od tego samego defektu następowała poprzez celowe zmniejszenie lub całkowite wyeliminowanie pozostałych centrów. Osiągnano to wygrzewając badane próbki. Wygrzewając próbkę w  $300^\circ\text{C}$  otrzymano widmo zawierające głównie linie pochodzące od defektu P1.

Innym sposobem było badanie widma w niskich temperaturach. Wykorzystano tutaj fakt różnych czasów relaksacji dla poszczególnych centrów paramagnetycznych. Dawało to wprawdzie eliminację niektórych centrów przy utrzymaniu stałej mocy mikrofalowej, niemniej jednak w wielu przypadkach widmo zmieniało radykalnie swój charakter. Zmiana ta wynikała głównie z trzech przyczyn: Wraz ze zmianą temperatury zmieniały się wartości tensorów  $g$  oraz  $D$  z równoczesną zmianą ich kąta skręcenia względem osi krystalograficznych. /przykładowo przy 320 K dla P1  $A=18^\circ /g_1=2,005$  natomiast



w pobliżu temperatury ciekłego azotu  $A=35^{\circ}$ ,  $g_1=2,0022/$ . Druga przyczyna wynikała ze zniekształcenia poszczególnych linii spowodowanego wpływem czasów relaksacji. Efekt ten pojawiał się w obszarze poniżej temperatury ciekłego azotu. Trzecią przyczyną było ujawnienie się nowych defektów wzbogacających badane widmo w nowe dodatkowe linie, co prawie radykalnie zmieniało charakter widma w obszarze 20 K.



Rys. 7. Zależności  $H_{rez}=f/\theta/$  w płaszczyźnie  $[1\bar{1}0]$  defektu Si-P1.

Cyfry obok linii pokazują ich względną intensywność

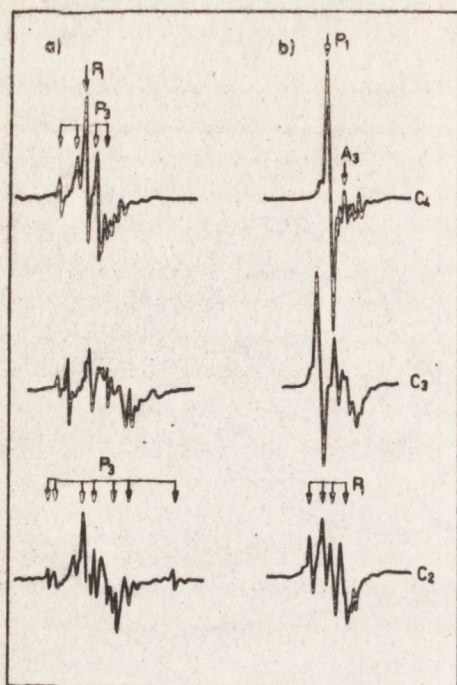
Rys. 8. Zależności  $H_{rez}=f/\theta/$  w płaszczyźnie  $[1\bar{1}0]$  defektu Si-P3

W planowanych pomiarach na przyszłość przewiduje się badanie próbek w niskich temperaturach małą mocą rzędu nW, za pomocą przystawki superheterodynowej podłączonej do posiadanego spektrometru. Pomiar taki umożliwi identyfikację nowych linii odpowiedzialnych za centra defektowe, związane być może z kompleksami tlenowymi oraz innymi nie zamierzonymi domieszkami.

Na podstawie niniejszej pracy można stwierdzić, iż dominującymi defektami w badanych próbkach były centra defektowe P3  $[V_4]$  - tetravacancy/ oraz



$P1 \sqrt{V_5}$  - five vacancy/. W odróżnieniu od danych literaturowych cytowanych w niniejszej pracy, w badanych próbkach przed wygrzewaniem występowały jednocześnie centra  $P1$  i  $P3$ . W pracy [6, 2] centrum  $P1$  pojawiało się dopiero po wygrzaniu w pobliżu  $200^\circ\text{C}$ .



Rys. 9. Widma EPR transmutowanego krzemu pasmo X  
 a/ przed wygrzewaniem, b/ po wygrzewaniu w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  dla trzech osi krystalograficznych  $C_2, C_3, C_4$ .  
 Strzałkami zaznaczono linie zidentyfikowanych centrów

W trakcie wzrostu temperatury wygrzewania  $P3$  malały aż do zupełnego zniknięcia w okolicy  $200^\circ\text{C}$ . W dalszym obszarze wzrastało centrum  $P1$ , osiągając maksimum w pobliżu  $300^\circ\text{C}$ . Dalsze wygrzewanie do  $500^\circ\text{C}$  powodowało zniknięcie wszystkich centrów obserwowanych w temperaturze pokojowej.

Szczegółowe badania zależności temperaturowych powstawania i zanikania defektów wynikłych w transmutowanym krzemie będzie przedmiotem następnej pracy.

/Tekst dostarczono 11.01.1984 r./

#### LITERATURA

1. Nisenoff M.: Fan H. Y. Phys. Rev. **128**, 4, 1605 /1962/
2. Jung W., Newel G. S.: Phys. Rev. **132**, 2, 648 /1963/
3. Watkins G. D.: Proc. 7 Int. Conf. Phys. Semi. Radiat. Paris /1964/
4. Lee Y. H., Kim Y. M., Corbett J. W.: Radiation effects **15**, 77 /1972/
5. Lee Y. H., Corbett J. W.: Phys. Rev. B, **8**, 6, 2810 /1973/
6. Lee Y. H., Gerasimenko N. N., Corbett J. W.: Phys. Rev. B, **14**, 10, 4506 /1976/
7. Lee Y. H., Corbett J. W.: Phys. Rev. **B9**, 4551 /1974/