

PACS numbers: 61.72.Nh, 75.20.Ck, 75.30.Cr, 75.50.Pp, 76.30.Mi, 83.60.Np

Вплив пластичного деформування на дефектно-домішковий стан та магнетні властивості кремнію (Cz-Si)

В. А. Макара, Л. П. Стебленко, І. В. Плющай, Д. В. Калініченко,
А. М. Курилюк, О. М. Кріт, А. К. Мельник*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна*

**Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,
вул. Генерала Наумова, 13,
03164 Київ, Україна*

У роботі досліджується зв'язок між сформованим при високотемпературному деформуванні дефектно-домішковим станом кристалів кремнію та його магнетними властивостями. Виявлена в zdeформованих кристалах кремнію зміна магнетного моменту пов'язується з впливом двох факторів — утворенням при деформації анізотропних парамагнетних центрів на дислокаційних обірваних зв'язках та істотним зростанням в околі дислокацій кількості домішок (кисню та вуглецю).

В работе исследуется связь между сформированным при высокотемпературном деформировании дефектно-примесным состоянием кристаллов кремния и его магнитными свойствами. Выявленное в деформированных кристаллах кремния изменение магнитного момента связывается с влиянием двух факторов — образованием при деформации анизотропных парамагнитных центров на дислокационных оборванных связях и существенным увеличением в окрестности дислокаций количества примесей (кислорода и углерода).

The correlation between the defect-impurity state formed at high temperature deformation in silicon crystals and its magnetic properties is investigated. The magnetic moment changes detected in the deformed silicon crystals are associated with the influence of two factors—the formation of anisotropic paramagnetic centres on dislocation dangling bonds due to the deformation and a substantial increase of the oxygen and carbon impurities in the vicinity of dislocations.

Ключові слова: кремній, пластична деформація, дислокації, магнетне

поле, дефектно-домішковий стан.

(Отримано 23 листопада 2012 р.)

1. ВСТУП

З літературних джерел відомо, що дефекти структури впливають на магнетні властивості кристалів кремнію. Так, магнетна сприйнятливність кристалів Si чутлива до наявності і кількості дислокацій в них [1, 2]. Останнє обумовлено тим, що в системі дислокаційних спінів мають місце явища кооперативного характеру, пов'язані з магнетним впорядкуванням спінів дислокаційних обірваних зв'язків (ДОЗ).

Слід зазначити, що, не дивлячись на певну наявну в літературі кількість результатів щодо впливу дислокацій на магнетні властивості кремнію, перспектива в дослідженні магнетних властивостей пластично деформованих ковалентних кристалів далеко не вичерпана.

Наявність прогалин у зазначеному науковому напрямку і спонукала до його подальшого розвитку в даній роботі. Метою роботи було вивчення взаємозв'язку між зміною дефектно-домішкового складу кристалів кремнію та його магнетними властивостями при різних температурних режимах пластичного деформування.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі досліджувались кристали кремнію, вирощені за методом Чохральського, які були леговані фосфором до досягнення питомого опору $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^{-1}$. Високотемпературне деформування зразків Si здійснювалось з використанням методи 4-х опорного вигину. Магнетні властивості зразків кремнію з введеними при деформуванні дислокаціями вивчались із залученням квантового інтерференційного магнетометра («SQUID»). Еволюція дефектно-домішкового стану кристалів кремнію в області дислокацій в процесі деформування виявлялась за допомогою декількох метод: методи растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектральної аналізи, методи металографії.

Парамагнетні домішки, сформовані в процесі деформування зразків кремнію, досліджувались також методом електронного парамагнетного резонансу. Нашу роботу було націлено не лише на встановлення природи парамагнетних центрів (ПЦ), але й на розгляд впливу на них різних факторів, зокрема, впливу температури деформування. З метою дослідження цього питання були одержані і проаналізовані ЕПР-спектри як недеформованих зразків Si, так

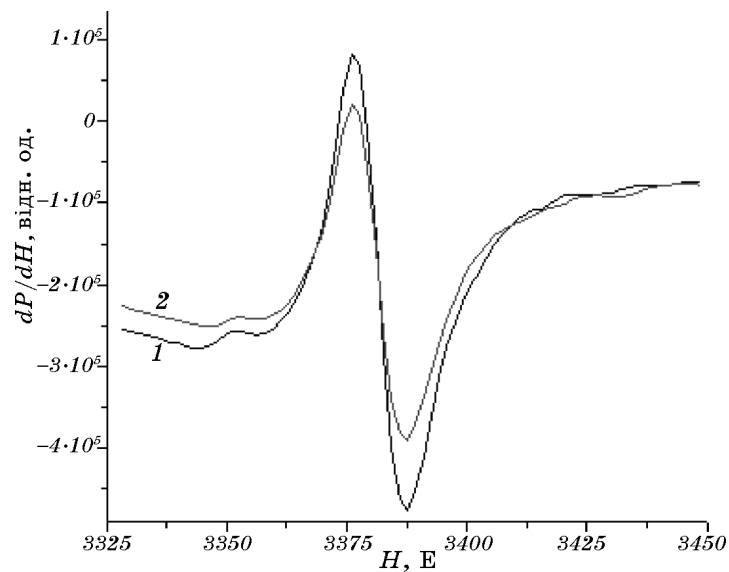


Рис. 1. ЕПР-спектер zdeформованого зразка Si, зареєстрований при різних кутах положення зразка відносно сталого магнетного поля: $\theta = 0^\circ$ (1), $\theta = 90^\circ$ (2). Режим деформації: $T = 600^\circ\text{C}$, $\sigma = 112,4$ МПа, $t = 30$ хв.

званих, зразків-«свідків», так і зразків Si, які деформувались при різних температурах. При цьому спектри ЕПР зразків-«свідків» фіксувались на зразках, які не деформувались, а лише відпалювались при ідентичних до деформованих зразків температурах. Нами реєструвались кутові залежності положень ліній в спектрах. Зазначені залежності фіксувались у двох положеннях кута θ між сталим магнетним полем (тобто, вектором його індукції B_0) і площиною зразка кремнію: $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 90^\circ$.

Типовий приклад ЕПР-спектру проілюстровано на рис. 1.

Аналогічні до наведених на рис. 1 залежності були одержані для зразків Si, які зазнали високотемпературного деформування при $T = 800^\circ\text{C}$, $T = 900^\circ\text{C}$ та $T = 1000^\circ\text{C}$.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержана в даній роботі і представлена на рис. 2 залежність Z демонструє різницю магнетних моментів, притаманних термообробленим кристалам кремнію за відсутності деформування (залежність 1) та за наявності пластичної деформації (залежність 2). На нашу думку, різниця у величині магнетних моментів ΔM є тим внеском у магнетну сприйнятливність, який з'являється внаслідок пластичної деформації.

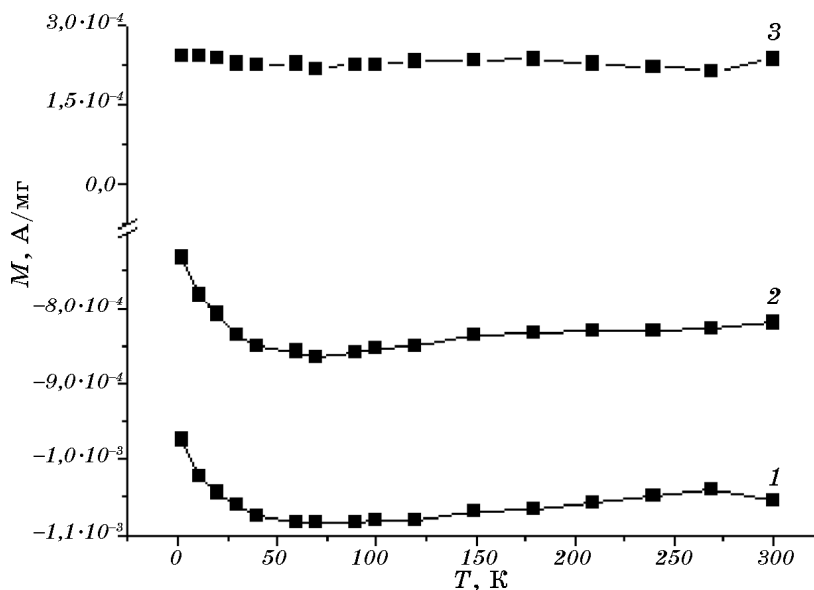


Рис. 2. Температурна залежність магнетного моменту зразків Si: 1 — зразок Si, відпалений при 700°C за відсутності деформівного напруження ($\sigma = 0$ МПа), час відпалу $t = 30$ хв.; 2 — зразок Si, деформований при 700°C при дії напруження $\sigma = 79,4$ МПа, час деформування $t = 30$ хв.; 3 — внесок в магнетний момент, який утворився внаслідок пластичної деформації.

На підставі одержаних даних можна припустити, що пластична деформація призводить до зменшення діамagnetизму та до появи деякого парамагнетного внеску від центрів, які вводяться при деформації. Виявлені зміни в магнетних властивостях поставили питання про природу ПЦ, введених у кристали кремнію при пластичній деформації. Нами було висловлене припущення, що додатковими парамагнетними центрами, введеними при деформації, є активні D-центри (ланцюжки ДОЗ), а також нерівноважні парамагнетні домішки кисню, концентрація яких зростає завдяки гетеруванню кисню ядрами дислокацій.

На рисунку 3 представлено встановлені в роботі температурні залежності інтенсивності ЕПР-сигналу від zdeформованих зразків Si. З цих залежностей можна зробити висновок про наявність анізотропії інтенсивностей при різній орієнтації зразка щодо сталого магнетного поля та про залежність інтенсивності від температури. Виявлена в роботі анізотропія інтенсивностей свідчить про анізотропний характер парамагнетних центрів, які вводяться при пластичній деформації.

Згідно [3, 4], властивості анізотропії в кремнії має p_b — парамагнетний центр, найбільш поширеним моделю якого є обірваний

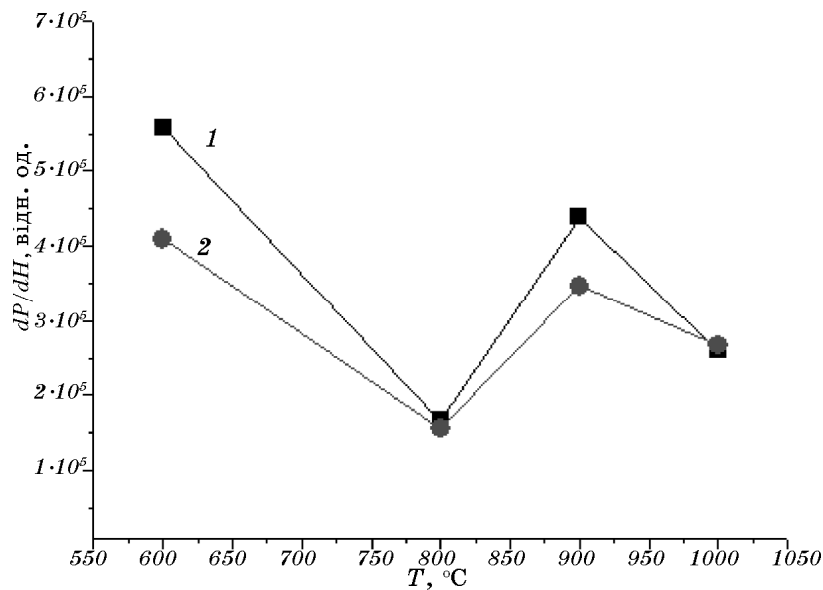


Рис. 3. Залежність інтенсивності ЕПР-сигналу від температури деформування зразків Si: $\theta = 0^\circ$ (1), $\theta = 90^\circ$ (2).

зв'язок. У [3] зазначається, що параметри поверхневих розірваних зв'язків близькі до параметрів розірваних зв'язків в об'ємних дислокаціях кремнію.

Кутові залежності сигналу в ЕПР-спектрах від p_b -центрів, відповідно до [3], пов'язуються з існуванням двох різновидів p_b -центрів: 1) p_{b_0} -центр, який ідентифікується як атом кремнію, зв'язаний з трьома сусідніми атомами ${}_3\text{Si} \equiv \text{Si}^\bullet$, 2) p_{b_1} -центр, який ідентифікується як трикоординований атом Si, зв'язаний з двома сусідніми атомами кисню ${}_2\text{OSi} \equiv \text{Si}^\bullet$.

На нашу думку, залежності 1 та 2 на рис. 3 свідчать про наявність у наших експериментальних умовах двох різновидів p_b -центрів на дислокаційних обірваних зв'язках. Залежність 1 відповідає p_{b_0} -центру, а, саме, трикоординованому атому кремнію (${}_3\text{Si} \equiv \text{Si}^\bullet$), а залежність 2 відповідає p_{b_1} -центру (${}_2\text{OSi} \equiv \text{Si}^\bullet$), який, по-суті, можна ідентифікувати як немістковий кисень (радикал кисню або зв'язок, ненасичений кремнієм) [4]. Як видно з рисунка 3, при підвищенні температури T інтенсивності ліній ЕПР зменшуються. Причому особливо істотне зменшення інтенсивності ліній виявляється при температурі $T = 800^\circ\text{C}$. При цьому, ЕПР-сигнали від p_{b_0} -центрів та від p_{b_1} -центрів при $T = 800^\circ\text{C}$ фактично збігаються.

Останнє, вірогідно, відбувається внаслідок реконструкції ядер дислокацій, яка супроводжується попарним змиканням дислокаційних обірваних зв'язків у стан $\text{Si} = \text{O}$ [5].

Процес змикання зв'язків при високотемпературному деформуванні, ймовірно, проходить не лише при $T = 800^\circ\text{C}$, але й при $T = 900^\circ\text{C}$ та $T = 1000^\circ\text{C}$. Однак, при цих температурах він не такий значний, як при 800°C . Можливо, це пов'язане з тією обставиною, що при температурах 900°C та 1000°C були створені більш істотні режими пластичного деформування, які дозволяли ввести більшу густину дислокацій (так, при 800°C густина дислокацій складала величину $\rho \cong 10^7 \text{ см}^{-3}$, при 900°C — $\rho \cong 10^8 \text{ см}^{-3}$, при 1000°C — $\rho \cong 10^9 \text{ см}^{-3}$).

Як видно з рисунка 3, при $T = 800^\circ\text{C}$ і $T = 1000^\circ\text{C}$ практично відсутня анізотропія в інтенсивностях сигналу при $\theta = 0^\circ$ і $\theta = 90^\circ$. Це опосередковано вказує на зменшення впливу дислокацій та кисню як ізольованих парамагнетних центрів і прояв їх як об'єднаного «замкненого об'єкту».

Нами було висловлено припущення, що внаслідок взаємодії кремнію з киснем при підвищених температурах деформування повинні утворюватись оксидні преципітати, на процес утворення яких витрачається певна кількість атомів кремнію.

Ці припущення були підтверджені експериментально. Зображення поверхні зразка Si, який зазнав високотемпературного деформування при 800°C , одержане за допомогою метод металогрії та растрової електронної мікроскопії (РЕМ) свідчить про появу на поверхні характерних фігур щавлення (рис. 4).

Виявлені на поверхні фігури щавлення ототожнюються нами з утворенням комплексів оксидних преципітатів.

Характерно, що на поверхні зразків Si, zdeформованих при $T = 650^\circ\text{C}$ подібні преципітатні утворення не виявлялись. Більш детальне дослідження дефектно-домішкового складу зразків Si, що

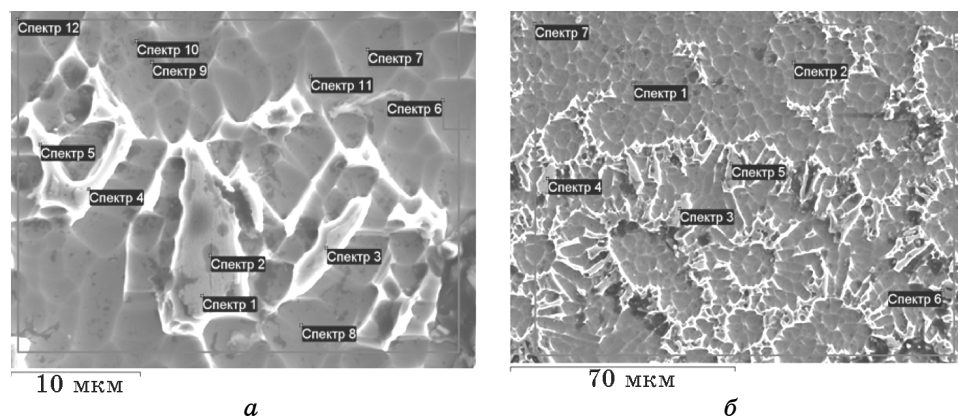


Рис. 4. РЕМ-зображення поверхні зразка кремнію, zdeформованого при $T = 800^\circ\text{C}$; (а), (б) — зображення різного масштабу.

зазнали високотемпературного деформування при $T = 650^\circ\text{C}$ і $T = 800^\circ\text{C}$, виконане за допомогою рентгеноспектральної аналізи, виявило істотну зміну в результаті такого деформування концентрації деяких домішок.

Так, в порівнянні з недеформованим зразком кремнію, в здеформованому при $T = 800^\circ\text{C}$ зразку Si в області, яка прилягає до зони дислокацій, концентрація вуглецю в околі дислокацій зростала приблизно в 18 разів, концентрація кисню поблизу зони дислокацій — в 40 разів. У порівнянні зі зразком кремнію, здеформованим при $T = 800^\circ\text{C}$ у кремнії, який деформувався при більш низьких температурах ($T = 650^\circ\text{C}$) концентрація вуглецю і кисню зростала менш істотно (концентрація вуглецю збільшувалась приблизно в 5 разів, концентрація кисню — в 11 разів). Отже, як було з'ясовано при аналізі результатів, одержаних рентгеноспектральною методою, високотемпературне деформування призводить до зміни дефектно-домішкового складу Si.

Істотне зростання в здеформованих зразках парамагнетних домішок кисню призводить до появи в них додаткових парамагнетних центрів. Останнє, як показали наші експериментальні дослідження, спричинює появу додаткового внеску у величину магнетного моменту, а отже і у величину магнетної сприйнятливості. З нашої точки зору, окрім кисню на магнетних властивостях деформованого кремнію позначається і суттєве зростання в околі дислокацій при деформуванні концентрації вуглецю.

Як було показано в нашій роботі [6], на міжвузловинних атомах C у кристалічному Si існує некомпенсований магнетний момент, величина якого становить $1,88\mu_B$ на надкомірку, що містить один домішковий атом C. Не виключено, що при деформуванні кристалів кремнію, в них зростає концентрація вуглецю і, відповідно до цього, зростає сумарний магнетний момент (рис. 1).

У даній роботі було досліджено вплив не тільки пластичного деформування на стан ПЦ у кристалах кремнію, але й еволюцію в підсистемі магнеточутливих домішок, пов'язану з дією інших зовнішніх факторів, зокрема, еволюцію, спричинену впливом магнетного поля. Додаткові дослідження виявили, що, при дії слабкого ($B = 0,33$ Тл) магнетного поля на пластично деформовані кристали Si, інтенсивність ЕПР-сигналу для лінії з g -фактором $g = 1,999$ зменшується приблизно в 1,5 рази в порівнянні з контрольними зразками кремнію, які не зазнали магнетного впливу (рис. 5).

Дана лінія відповідає p_{b1} -парамагнетним центрам, які згідно [4], співвідносяться з немістковим киснем. Зменшення інтенсивності ЕПР-сигналу вказує на те, що концентрація p_{b1} -парамагнетних центрів після магнетного оброблення дислокаційних зразків зменшується. Останнє може бути пов'язане з захопленням p_{b1} -парамагнетних центрів на дислокаційні обірвані зв'язки. Таким

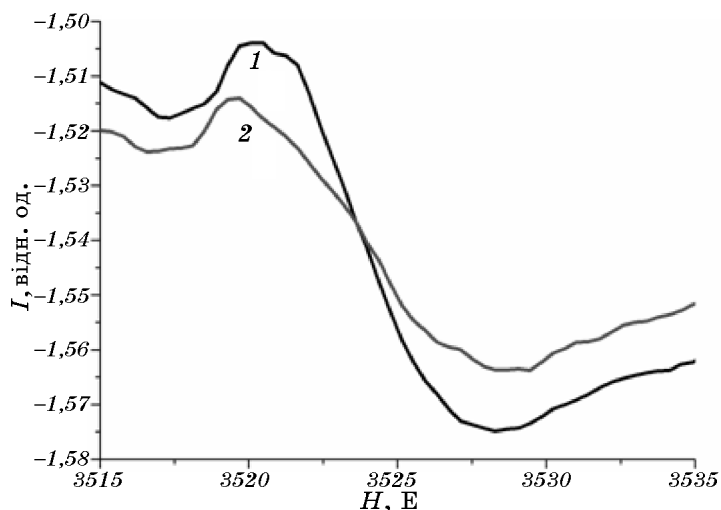


Рис. 5. ЕПР-спектри zdeформованих зразків Si: 1 — контрольні зразки; 2 — зразки, які піддавались дії магнетного поля ($B = 0,33$ Тл).

чином, і вплив магнетного поля на ДОЗ, подібно до впливу високо-температурного деформування, вказує на зменшення значення кисню як «ізолюваного ПЦ» і прояв його як «замкненого ПЦ» в системі «ДОЗ + домішкова атмосфера».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. М. Новіков, В. М. Цмоць, З. Ф. Івасів та ін., *УФЖ*, **41**, № 11–12: 1127 (1996).
2. В. М. Цмоць, В. С. Янишевский, Я. Л. Заяц и др., *Ферромагнитное упорядочение электронных спинов на дислокационных структурах в пластически деформированных ковалентных кристаллах* (Львов: 1993) (Препр./ИФКС НАН Украины, 1993).
3. В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, Б. Н. Мукашев, *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (Москва: Наука: 1990).
4. А. Б. Ройцин, В. М. Маевский, *УФН*, **159**, № 2: 297 (1998).
5. М. Н. Золотухин, В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян и др., *ФТТ*, **26**, № 5: 1412 (1984).
6. В. А. Макара, Л. П. Стебленко, І. В. Плющай та ін., *V Международная научная конференция «Современные достижения в науке и образовании» (28 сентября–5 октября 2011)* (Нетания: 2011), с. 36.