

УДК 548 : [537.611.43 : 539.124]

## ВЛИЯНИЕ ТРЕЩИН И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

В. М. Цмоць, В. С. Штым

Впервые исследовано влияние трещин (скола) и высокотемпературного отжига (ВТО) на магнитные свойства пластически деформированных кристаллов кремния. Подтверждено, что пластическая деформация кристаллов приводит к появлению зависимости магнитной восприимчивости (МВ) от  $H$  и к уменьшению диамагнетизма. Обнаруженное резкое уменьшение ферромагнитной и парамагнитной составляющих МВ в кристаллах, в которых в процессе пластической деформации образовались трещины или скол и во всех пластически деформированных кристаллах после их ВТО, является сильным аргументом в пользу дислокационной природы наблюдаемых явлений.

Среди обширного семейства различных дефектов в полупроводниках дислокации занимают особое место в связи с их одномерностью. Применительно к кристаллам с ковалентными связями в ядрах дислокаций с краевыми компонентами могут существовать группы атомов с разорванными валентными связями — цепочки неспаренных электронов дислокационных оборванных связей (ДОС) [1-4]. Электроны, находящиеся в неспаренном состоянии, приводят к появлению нескомпенсированных электронных спинов.

С целью обнаружения и изучения парамагнитных центров, возникающих в ковалентных кристаллах при введении дислокаций, в работах [2, 3] методом электронного парамагнитного резонанса были исследованы пластически деформированные монокристаллы кремния. Установлено наличие ЭПР-активных нескомпенсированных электронных спинов, названных Д-центрами. В [4] показано, что Д-центры могут быть ассоциированы с конечными квазиодномерными спиновыми цепочками ДОС в ядрах дислокаций. Теоретические исследования [5, 6] привели к предположению о возможности обменных взаимодействий между соседними спинами ДОС. В [7] экспериментально показано, что пластическая деформация кристаллов германия и кремния приводит к появлению зависимости магнитной восприимчивости (МВ) образцов от напряженности магнитного поля  $\chi(H)$  и к уменьшению диамагнетизма. Последнее несомненно связано с введением в кристаллы в процессе их пластической деформации дислокаций, а зависимости  $\chi(H)$  — с ферромагнитным упорядочением некоторых групп спинов в образцах. Для того чтобы сделать заключения о природе этих групп обменно-связанных спинов, представляет интерес исследовать зависимость ферромагнитной и парамагнитной составляющих МВ от степени деформации кристаллов, их анизотропию, а также влияние трещин (скола) и высокотемпературного отжига (ВТО) на эти составляющие.

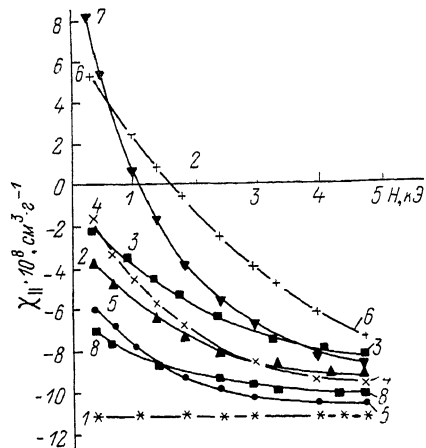
### 1. Образцы и методика эксперимента]

Исследовалась магнитная восприимчивость кристаллов  $p$ -кремния ( $\rho=10^4$  Ом·см) при разной степени деформации ( $\epsilon$ , %), а также образцов, в которых в процессе пластической деформации образовались трещины

№ образца на рис. 1.2	$\epsilon, \%$	$\chi_{\parallel}^{\text{вез}} \cdot 10^8$	$\chi_{\parallel}^{\text{фм}} (0.3) \cdot 10^8$	$\chi_{\parallel}^{\text{пар}} \cdot 10^8$	$\chi_{\parallel} \cdot 10^8$
		до ВТО			после ВТО
1 (контрольный)	—	$-11.1 \pm 0.1$	0	—	Не отжигался
2	0.1	$-9.0 \pm 0.2$	$5.1 \pm 0.3$	$2.1 \pm 0.3$	$-11.1 \pm 0.1$
3	0.4	$-8.5 \pm 0.2$	$6.3 \pm 0.3$	$2.6 \pm 0.3$	$-11.0 \pm 0.1$
4	1.4	$-9.2 \pm 0.2$	$7.5 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.3$	$-11.2 \pm 0.1$
5 (имеет трещины)	2.1	$-10.5 \pm 0.2$	$4.6 \pm 0.3$	$0.6 \pm 0.3$	$-11.0 \pm 0.1$
6	3.4	$-8.2 \pm 0.3$	$13.2 \pm 0.4$	$2.9 \pm 0.4$	$-11.1 \pm 0.1$
7	4.2	$-8.6 \pm 0.3$	$15.1 \pm 0.4$	$2.5 \pm 0.4$	$-11.1 \pm 0.1$
8 (имеет скол)	5.0	$-10.5 \pm 0.2$	$3.6 \pm 0.3$	$0.6 \pm 0.3$	$-11.1 \pm 0.1$

Примечание. Значения МВ получены при температуре 77 К.

и скол. Исходная плотность ростовых дислокаций в кристаллах не превышала  $10^3 \text{ см}^{-2}$ . Образцы вырезались в виде прямоугольных призм с ориентацией сторон (110), (111), (112) и размерами  $10 \times 4 \times 3.5$  мм соответственно. После механической и химической полировки ( $1\text{HF} : 7\text{HNO}_3$ ) образцы деформировались сжатием вдоль длинного ребра (направления [110]). Деформация проводилась в температурном интервале  $670\text{--}700^\circ\text{C}$ . Степень деформации определялась по относительному сжатию кристаллов. Контрольный недеформированный образец 1 (см. таблицу) проходил ту же



деформировались сжатием вдоль длинного ребра (направления [110]). Деформация проводилась в температурном интервале  $670\text{--}700^\circ\text{C}$ . Степень деформации определялась по относительному сжатию кристаллов. Контрольный недеформированный образец 1 (см. таблицу) проходил ту же

Рис. 1. Зависимость магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля пластически деформированных кристаллов, содержащих трещины (скол) при  $T=77$  К. 1 — контрольный, 2—8 — пластически деформированные (5 — содержат трещины, 8 — скол).

термическую и механико-химическую обработку, что и пластически деформированные; в образцах 5 и 8 в процессе пластической деформации образовались визуально наблюдаемые трещины и явный скол соответственно.

Измерение магнитной восприимчивости проводилось на установке [8], основанной на методе Фарадея (крутильные весы). Ее чувствительность составляет  $5 \cdot 10^{15}$  магнетонов Бора, относительная погрешность не превышает 1%. Восприимчивость измерялась при двух ориентациях кристаллов относительно внешнего магнитного поля  $H$ : вдоль направления [111] ( $\chi_{\parallel}$ ) и перпендикулярно к нему ( $\chi_{\perp}$ ), т. е. вдоль кристаллографической оси [112]. Измерения проводились при температурах 77 и 300 К.

После измерения  $\chi(H)$  проводился ВТО всех пластически деформированных кристаллов ( $T=790^\circ\text{C}$ ,  $t=15$  мин), приводящий к исчезновению парамагнитных Д-центров, по данным [9, 10], и затем повторное измерение  $\chi_{\parallel}(H)$  и  $\chi_{\perp}(H)$  при 77 и 300 К.

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены зависимости  $\chi_{\parallel}(H)$  всех исследованных кристаллов при 77 К до их ВТО. Аналогичные зависимости получены для  $\chi_{\perp}$  от  $H$  при 300 К и для  $\chi_{\perp}(H)$  при 77 и 300 К.

1) Пластическая деформация кристаллов кремния приводит к появлению зависимости магнитной восприимчивости от  $H$  и к уменьшению диамагнетизма (рис. 1).

2) Имеет место анизотропия МВ относительно направлений  $[1\bar{1}1]$  и  $[\bar{1}12]$ . При этом для всех исследованных пластически деформированных кристаллов, не имеющих видимых трещин,  $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$  (рис. 2, а).

3) Наличие трещин (образец 5) или скола (образец 8) сильно уменьшает  $\chi(H)$  (рис. 1). Особенно значительное уменьшение  $\chi(H)$  имеет место в случае, когда направление магнитного поля лежит в плоскости трещины (скола). Для образца 5 это относится к  $\chi_{\perp}$ , а для образца 8 — к  $\chi_{\parallel}$  (рис. 2, б).

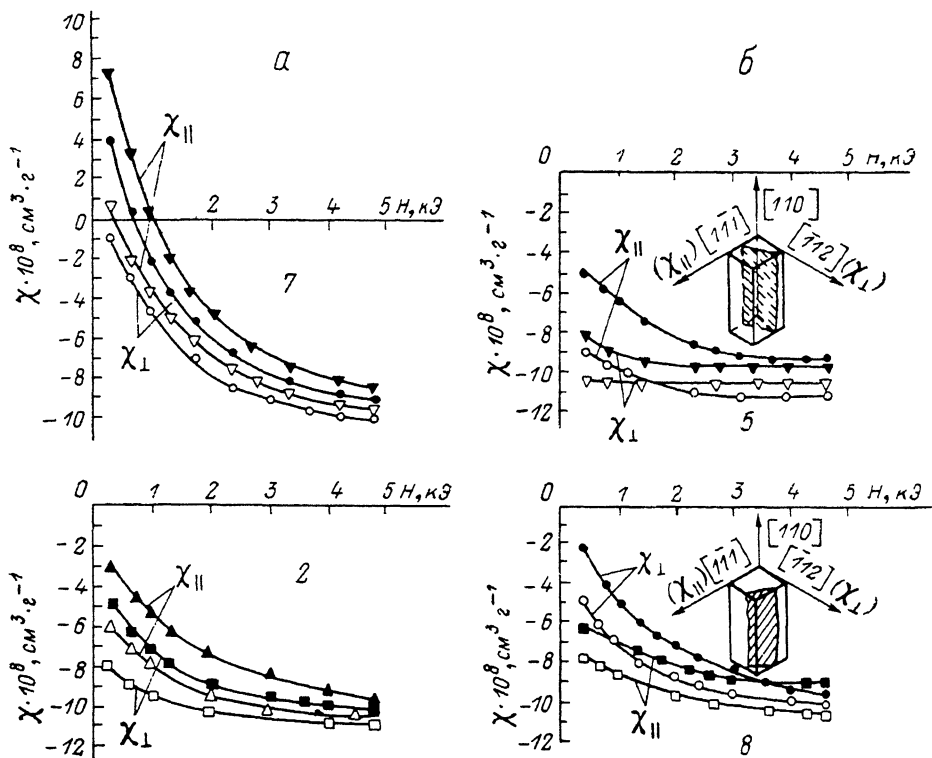


Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля пластически деформированных кристаллов 2, 7 (а) и кристаллов 5, 8, содержащих трещины и скол (б).

Светлые точки  $T=300$ , темные — 77 К.

Измерение магнитной восприимчивости пластически деформированных кристаллов после их ВТО показало отсутствие ранее наблюдавшихся полевых зависимостей и анизотропии, а также увеличение диамагнетизма. В результате значения восприимчивостей всех пластически деформированных кристаллов после их ВТО группируется около МВ контрольного образца (см. таблицу).

### 3. Обсуждение результатов

Экспериментальные  $\chi(H)$  для каждого образца (рис. 1) можно разделить на зависимые  $\chi^{\text{фм}}(H)$  и независимые  $\chi^{\text{нез}}$  от напряженности магнитного поля составляющие

$$\chi(H) = \chi^{\text{фм}}(H) + \chi^{\text{нез}}. \quad (1)$$

Первые связаны с ферромагнитно-упорядоченными группами спинов, вторые включают восприимчивость решетки  $\chi^{\text{реш}}$  и восприимчивость парамагнитных Д-центров  $\chi^{\text{пар}}$ , появляющихся в кристаллах в процессе их деформации

$$\chi^{\text{нез}} = \chi^{\text{реп}} + \chi^{\text{нар}}. \quad (2)$$

За  $\chi^{\text{реп}}$  принята восприимчивость контрольного образца  $I$ , численно равная среднему значению от МВ всех исследованных недеформированных кристаллов. Выделение  $\chi^{\text{нез}}$  и  $\chi(H)$  проводилось экстраполяцией зависимостей  $\chi(H)$  к большим магнитным полям. Парамагнитные и ферромагнитные составляющие МВ каждого из исследованных кристаллов определялись по формулам

$$\chi_n^{\text{нар}} = \chi_n^{\text{нез}} - \chi_1, \quad \chi_n^{\text{фм}}(H) = \chi_n(H) - \chi_n^{\text{нез}}, \quad (3), (4)$$

где  $\chi_1 = \chi^{\text{реп}}$ ;  $\chi_n^{\text{нез}}$  — независимые от  $H$  восприимчивости  $n$ -х образцов. Максимальные экспериментально измеряемые значения ферромагнитной составляющей МВ каждого образца  $\chi_n^{\text{фм}(0.3)}$  определялись из соотношения

$$\chi_n^{\text{фм}(0.3)} = \chi_n^{(0.3)} - \chi_n^{\text{нез}}, \quad (5)$$

где  $\chi_n^{(0.3)}$  — значение восприимчивости  $n$ -го образца в магнитном поле 0.3 кЭ. В соответствии с ранее принятыми обозначениями обсуждаемые составляющие МВ, измеряемые вдоль направления  $[1\bar{1}1]$ , обозначены  $\chi_{\parallel}^{\text{нар}}$  и  $\chi_{\parallel}^{\text{фм}}$ , а вдоль направления  $[\bar{1}12]$  —  $\chi_{\perp}^{\text{нар}}$  и  $\chi_{\perp}^{\text{фм}}$ . Вычисленные значения  $\chi_{\parallel}^{\text{нар}}$  и  $\chi_{\parallel}^{\text{фм}(0.3)}$  всех исследованных кристаллов представлены в таблице. Видно, что при общей закономерности увеличения вклада парамагнитных центров в восприимчивость решеток с увеличением степени деформации (ср. значения  $\chi_{\parallel}^{\text{нар}}$  образцов  $I-3$  и  $6$ ) имеют место некоторые отклонения, что наблюдалось ранее [7]. В обсуждаемом эксперименте это относится к пластически деформированным образцам  $4$  и  $7$  и особенно к образцам  $5$  и  $8$ , содержащим трещины и скол. В кристаллах, содержащих трещины или скол, имеет место также сильное уменьшение  $\chi^{\text{фм}}$ . Обращает на себя внимание еще одна особенность: при деформациях, достигающих 1.4 % и более, рост  $\chi^{\text{нар}}$  и  $\chi^{\text{фм}}$  замедляется (см. таблицу).

Резкое уменьшение  $\chi^{\text{нар}}$  и  $\chi^{\text{фм}}$  в кристаллах, содержащих трещины или скол, позволяет предположить, что весьма вероятной причиной аномального поведения этих составляющих МВ является образование в них в процессе пластической деформации микротрещин. Не исключено, что и наблюдаемая анизотропия МВ в направлениях  $[1\bar{1}1]$  и  $[\bar{1}12]$  связана с образованием микротрещин вдоль определенных плоскостей, что подтверждается зависимостью  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  от ориентации плоскостей трещин (скола) относительно внешнего магнитного поля (рис. 2, б).

Поскольку образование трещин приводит к снижению числа дислокаций в образце при одинаковой степени деформации, уменьшение  $\chi^{\text{нар}}$  и  $\chi^{\text{фм}}$  в образцах с трещинами является сильным аргументом в пользу дислокационной природы наблюдаемых явлений. Уменьшение  $\chi^{\text{нар}}$  и  $\chi^{\text{фм}}$  может быть связано и с преимущественным образованием на новосколотых метастабильных поверхностях в объеме кристалла (вследствие генерации микротрещин) «связей назад», т. е. связей поверхностных атомов с атомами в объеме кристалла. Такие связи, согласно [11, 12], образуются на новосколотых поверхностях кристалла, что приводит к понижению поверхностной энергии. Отметим также, что резкое уменьшение упругих напряжений вследствие образования микротрещин по-видимому, влияет на реальную структуру ядер дислокаций (их дефектность и т. д.), что также может привести к уменьшению  $\chi^{\text{нар}}$  и  $\chi^{\text{фм}}$ .

Для более полного понимания происходящего проанализируем экспериментальные результаты по влиянию ВТО на пластически деформированные кристаллы.

ВТО проводился по методике, описанной в работе [9], поскольку преследовалась цель исследовать его влияние на пара- и ферромагнитные составляющие МВ и сравнить с кинетикой отжига сигнала ЭПР Д-центров. Из таблицы видно, что после его проведения значения МВ всех отожженных пластически деформированных кристаллов в пределах погрешности измерения совпадают с МВ исходного образца  $I$ . Таким образом, в отожжен-

ных образцах значения  $\chi^{\text{нар}}$  и  $\chi^{\text{фм}}$  резко уменьшаются, что является сильным аргументом в пользу того, что эти составляющие не связаны с диффузией примесей (например, Fe) к дислокациям, а обусловлены оборванными связями самих атомов кремния в ядрах дислокаций (или в сложных конгломератах собственных дефектов вблизи от дислокации). В подтверждение сказанного отметим, что, согласно [9, 10], ВТО пластически деформированных кристаллов кремния приводит к исчезновению сигнала ЭПР Д-центров и связанных с ними донорных и акцепторных уровней в запрещенной зоне. Высказывается предположение [13], что одной из возможных причин этого является реконструкция ядер дислокаций, сопровождающаяся попарным замыканием оборванных связей в состоянии  $S=0$ .

В заключение перечислим основные выводы.

1. Пластическая деформация кристаллов Si приводит к появлению зависимости МВ от  $H$  и к уменьшению диамагнетизма. Первое может быть объяснено ферромагнитным упорядочением групп обменно-связанных электронных спинов, имеющихся на дислокациях после низкотемпературной деформации. Резкое уменьшение ферромагнитной и парамагнитной составляющих МВ в пластически деформированных кристаллах, содержащих трещины (скол) и во всех кристаллах после их ВТО, свидетельствует в пользу дислокационной природы эффекта.

2. Сильное уменьшение  $\chi^{\text{фм}}$  и  $\chi^{\text{нар}}$  в кристаллах, содержащих трещины (скол), позволяет предположить, что обнаруженные выбросы в поведении  $\chi^{\text{нар}}$  и  $\chi^{\text{фм}}$  в некоторых образцах можно связать с образованием в них микротрещин при пластической деформации.

3. Исчезновение ферромагнитной и парамагнитной составляющих МВ в пластически деформированных кристаллах при образовании трещин (скола) или в процессе их ВТО отчасти может быть связано с замыканием оборванных связей. Остается неясным механизм этого процесса. Наиболее приемлемым, на наш взгляд, является предположение, что снятие механических напряжений в кристаллах приводит к перестройке ядер дислокаций и связанному с ней смещению атомов в ядрах дислокаций таким образом, что становится энергетически выгодным замыкание оборванных связей друг с другом.

Из имеющейся в настоящий момент совокупности результатов следует, что на дислокациях имеется несколько типов оборванных связей, часть из которых парамагнитна, часть — ферромагнитна, а часть, вероятно, антиферромагнитна. Однако в настоящее время отсутствует понимание отличия Д-центров, ответственных за  $\chi^{\text{нар}}$ , от обменно-связанных спинов, определяющих их магнитное упорядочение при тех же температурах.

Основываясь на теоретических работах [5, 6], а также на экспериментальных результатах и расчетах [7, 14-16], мы отдаем предпочтение модели ферромагнитного упорядочения электронных спинов ДОС. Предположение о возможности ферромагнитного упорядочения оборванных связей на дислокациях высказывается также в работах [17-20]. Имеются, однако, исследования, авторы которых основываются на антиферромагнитном упорядочении электронных спинов ДОС, например [21-25]. Что касается парамагнитной составляющей МВ, то, кроме сказанного в начале работы, целесообразно отметить [26]. Согласно этой работе, в случае произвольных криволинейных дислокаций в кристалле имеют место «изолированные» связи, которые в принципе не могут спариваться и которые являются парамагнитными точечными центрами, вносящими также свой вклад в  $\chi^{\text{нар}}$ .

Таким образом, в настоящее время отсутствует единое мнение относительно однозначного разделения дислокационных электронных спинов, вносящих вклад в  $\chi^{\text{нар}}$  от обменно-связанных групп спинов на дислокациях, определяющих их магнитное упорядочение, а также относительно характера обменного взаимодействия между спинами ДОС.

Авторы выражают благодарность В. В. Кведеру и А. И. Шалынину за предоставленные образцы и постоянный интерес к работе, М. И. Клинтгеру за обсуждения результатов.

Список литературы

- [1] Матаре Г. Электроника дефектов в полупроводниках. М.: Мир, 1974. 463 с.
- [2] Гражулис В. А., Осипьян Ю. А. // ЖЭТФ. 1970. Т. 58. № 4. С. 1259—1264; 1971. Т. 60. № 3. С. 1150—1161.
- [3] Wohler F. D., Alexander H., Sander W. J. // Phys. and Chem. of Solids. 1970. V. 31. N 6. P. 1381—1387.
- [4] Кведер В. В., Осипьян Ю. А. // ФТП. 1982. Т. 16. № 11. С. 1930—1933.
- [5] Косевич А. М., Шкловский В. А. // ЖЭТФ 1968. Т. 55. № 39. С. 1131—1141.
- [6] Gouyet J. F. // J. de Phys. 1979. V. 40. N 6. P. C6—107—109.
- [7] Цмоць В. М., Иванов-Омский В. И., Новиков Н. Н., Штым В. С., Кутковский Б. В. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 8. С. 2446—2448.
- [8] Цмоць В. М., Войтусик М. Ю., Мельник В. М., Штым В. С. // А. с. № 1383240. Бюллетень изобретений и открытий, № 11, 185. 1988.
- [9] Aristov V. V., Zolotukhin M. N., Kveder V. V., Osipyan Yu. A., Snighireva I. I., Kodos I. I. // Phys. St. Sol. (a). 1983. V. 76. N 2. P. 485—491.
- [10] Золотухин М. Н., Кведер В. В., Осипьян Ю. А. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. № 1 (7). С. 299—307.
- [11] Phillips J. C. // Surf. Sci. 1974. V. 44. N 1. P. 290—292.
- [12] Phillips J. C. // Phys. Semicond. Proc. 13th Int. Conf. Rome, 1976. P. 12—20.
- [13] Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
- [14] Цмоць В. М., Шаховцов В. И., Шиндич В. Л., Шпинар Л. И., Ясковец И. И. // ДАН УССР, сер. А. 1984. № 5. С. 67—70.
- [15] Tsmots V. M., Shakhovtsov V. I., Shindich V. L., Shpinar L. I., Shubak M. I., Shtym V. S., Jaskovets I. I. // Sol. St. Comm. 1987. V. 63. N 1. P. 1—3.
- [16] Бойчук В. И., Цмоць В. М., Янишин Б. В. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 10. С. 1515—1519.
- [17] Жорин В. А., Махоткин В. Е., Фрадков В. А., Ениколопан Н. С. // ДАН СССР. 1987. Т. 297. № 6. С. 1404—1406.
- [18] Цапин А. И., Жорин В. А., Ениколопан Н. С. // ДАН СССР. 1988. Т. 298. № 4. С. 924—925.
- [19] Taylor R. H. // Adv. Phys. 1975. V. 24. N 6. P. 681—791.
- [20] Schmidt U., Weber E., Alexander H., Sander W. // Sol. St. Comm. 1974. V. 14. N 8. P. 735—739.
- [21] Di Salvo F. T., Bagley B. G., Clark A. H. // Bull. Am. Phys. Soc. 1974. V. 19. N 2. P. 316—320.
- [22] Di Salvo F. T., Bagley B. G., Hutton R. S., Clark A. H. // Sol. St. Comm. 1976. V. 19. N 2. P. 97—100.
- [23] White R. M., Gouyet J. F. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 8. P. 3596—3602.
- [24] Hudgens S. T. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 4. P. 1547—1556.
- [25] Молоцкий М. И. // ФММ. 1982. Т. 54. № 1. С. 28—32.
- [26] Grazhulis V. A., Kveder V. V., Osipyan Yu. A. // Phys. St. Sol. (b). 1981. V. 103. N 2. P. 519—528.

Дрогобычский государственный  
педагогический институт им. И. Франко  
Дрогобыч

Поступило в Редакцию  
8 декабря 1988 г.  
В окончательной редакции  
1 марта 1989 г.