

Магнитоэластический эффект в кремнии: поиск новых методов управления структурно-чувствительными свойствами элементарных полупроводников

© А.А. Скворцов, А.М. Орлов, А.А. Соловьев, Д.И. Белов

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: scvor@list.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 апреля 2009 г.)

Рассматривается влияние постоянных магнитных полей (индукцией до 1 Т) на состояние примесных точечных дефектов и подвижность поверхностных дислокационных сегментов в легированном кремнии ($0.01-1 \Omega \cdot \text{cm}$). Обнаружены долгоживущие ($\sim 100 \text{ h}$) изменения в состоянии точечных дефектов, детектируемые по подвижности дислокаций, вводимых после магнитной обработки.

Изучена концентрационная зависимость магнитоэластического эффекта в кремнии *p*-типа. Зафиксирована пороговая концентрация примеси (10^{15} cm^{-3}), ниже которой магнитоэластический эффект не фиксируется.

Рассмотрено влияние предварительного воздействия магнитного поля на времена ожидания дислокаций до открепления и на активационные барьеры открепления дислокаций от стопоров, а также влияние предварительных термических отжигов на магнитоэластичность в Si.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 09-08-97011-р_поволжье_a) и гранта Президента РФ для молодых ученых — докторов наук МД-2675.2007.8.

PACS: 61.72.Hh, 75.80.+q

Влияние магнитного поля (МП) на различные свойства диамагнитных кристаллов (в том числе и полупроводников) достоверно установлено и неоднократно проверялось независимыми группами исследователей. Была подтверждена магнитоэластичность в монокристаллах NaCl и обнаружены подобные эффекты в других материалах (LiF, KCl, KBr, CsI, Al, Zn, NaNO₂, C₆₀, полимерах и др.) [1–3]. Для этого использовались различные виды МП и экспериментальные методики (анализ микроструктуры и физико-химических свойств при различных возмущающих полях: механических, электрических, тепловых, электромагнитных и т.д.) [1–3]. Более того, на основе этих экспериментов предсказан магнитный изотопный эффект [4].

Что же касается элементарных полупроводников, то работ по магнитоэластическому эффекту (МПЭ) в них значительно меньше [1–3], хотя о влиянии постоянного МП на динамику дислокационной структуры в Si известно достаточно давно [5]. При этом до сих пор остается малоизученным вопрос о состоянии и динамике парамагнитных комплексов в кристаллах элементарных полупроводников после воздействия постоянного МП.

Поэтому целью настоящей работы является дальнейшее изучение роли примеси в МПЭ, влияния предварительного отжига на пробег дислокаций после воздействия постоянных МП.

Хорошо известно, что при анализе магнитостимулированной пластичности кристаллов необходимо учитывать протекание большого числа реакций, в том числе с участием комплексообразующих точечных дефектов (ТД) и линейных дефектов — дислокаций (ЛД) [1–3].

Для разделения этих реакций и анализа состояния точечных дефектов (либо комплексов на их основе) необходимо использовать изначально бездислокационные монокристаллы полупроводника, подвергая их магнитной экспозиции. А изменение состояния парамагнитных комплексов можно фиксировать по пробегам дислокаций, введенных после магнитной обработки кристалла.¹

Для проведения подобных экспериментов использовали бездислокационные монокристаллы кремния, выращенные методом Чохральского, *p*- и *n*-типа проводимости ($0.01-1 \Omega \cdot \text{cm}$). Как и в [6,7], рассматривалось движение поверхностных дислокационных полупетель.

Для этого на полированную поверхность кремниевой пластины (ориентацией [100] и [111]) размером $30 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$ алмазным индентором при фиксированной нагрузке ($P = 0.8 \text{ N}$) наносилась царапина (концентратор напряжений). Обработка в постоянном однородном МП (до 40 min) с индукцией, не превышающей 1 Т, производилась при комнатной температуре между полюсами электромагнита. Смещение дислокаций вызывалось внешними (50–80 МПа) растягивающими напряжениями путем четырехопорного изгиба в интервале температур 650–750°C. Анализ пробегов дислокационных сегментов осуществлялся методом селективного травления [6,7]. Обработка результатов проводилась путем построения кривых распределения (гистограмм) в координатах величина пробега x — относительное число смещенных дислокаций $\Delta N/N$, где ΔN — число перемещающихся на расстояние x дислокаций, N — полное число зарегистрированных дефектов (рис. 1).

¹ Очевидно, что транспорт линейных дефектов в этом случае должен контролироваться рассматриваемым типом стопоров.

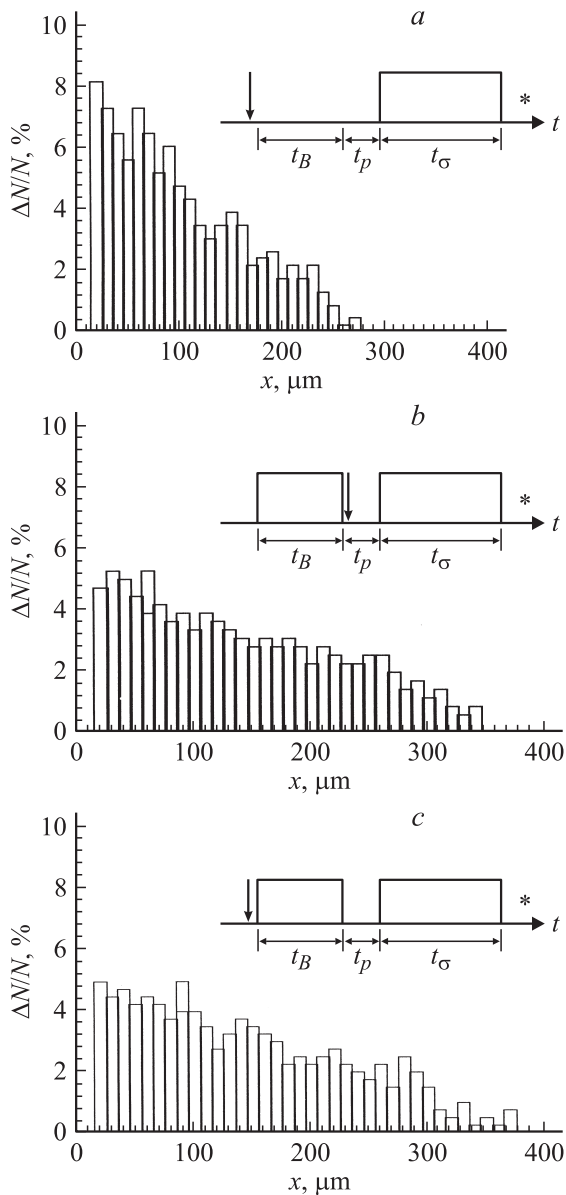


Рис. 1. Гистограммы дислокационных пробегов в кремнии *p*-типа в поле механических напряжений (60 МПа), создаваемых четырехпорным изгибом при 675°C в течение времени $t_\sigma = 1$ h. На вставках приведена последовательность процедур в разных сериях опытов: вертикальной стрелкой обозначено скрайбирование, звездочкой — селективное травление поверхности; $t_B = 0.5$ h — время обработки в постоянном МП с индукцией 1 Т (для всех опытов оставалось неизменным); t_p — продолжительность паузы между обработкой в МП и пластической деформацией материала; t_σ — время отжига пластин под нагрузкой (σ — механическое нагружение). Последовательность обработок: *a* — скрайбирование, выдержка на воздухе в течение $t_B + t_p$, высокотемпературный отжиг в течение t_σ и травление; *b* — выдержка образца в постоянном МП в течение t_B , скрайбирование, выдержка на воздухе в течение t_p , высокотемпературный отжиг в течение t_σ и травление; *c* — скрайбирование, выдержка образца в постоянном МП в течение t_B , на воздухе в течение t_p , высокотемпературный отжиг в течение t_σ и травление. $\bar{x}_a = 98 \mu\text{m}$; $\bar{x}_b = 231 \mu\text{m}$; $\bar{x}_c = 140 \mu\text{m}$ — значения средних статистических пробегов дислокационных сегментов для случаев *a–c* соответственно.

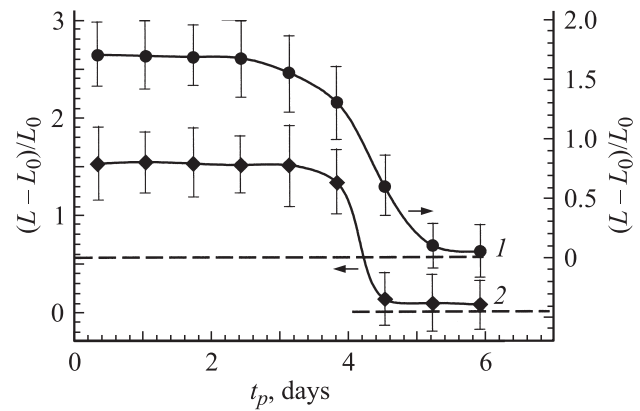


Рис. 2. Зависимость относительного пробега дислокаций от времени выдержки t_p после скрайбирования и магнитной обработки (1 Т, $t_B = 20$ min) на воздухе при комнатной температуре. 1 — *p*-Si ($L_0 = 150 \mu\text{m}$), 2 — *n*-Si ($L_0 = 100 \mu\text{m}$).

Типичные результаты первой серии опытов приведены на гистограммах *a* и *b* (рис. 1). Нетрудно видеть, что по сравнению с контрольными образцами (рис. 1, *a*) обработка пластинок Si в постоянном МП до царапания (рис. 1, *b*) приводит к росту пробегов ЛД, которые образуются при изотермическом отжиге механически нагруженных кристаллов кремния.² Влияние МП в этих опытах испытывают лишь точечные дефекты, впоследствии играющие роль стопоров при движении линейных дефектов.

Измерение значений пробегов фронтальных дислокаций L , а также среднего статистического пробега \bar{x}_c наблюдалось и в случае, когда образцы помещались в МП после скрайбирования (рис. 1, *c*). Это может быть связано как с влиянием на состояние дефектов постоянного МП в присутствии концентратора напряжений, так и с особенностями локального разрушения магнитомодифицированного материала. Известно [9], что подобные процессы при комнатной температуре в присутствии кислорода приводят к появлению долгоживущих парамагнитных центров в окрестности царапины. Поэтому выдержка образцов при комнатной температуре, приводящая к изменению состояния комплексов, должна четко отражаться на дислокационной динамике.

Действительно, эволюция стопоров наглядно проявляется при варьировании времени t_p . В этом случае на основе анализа дислокационных пробегов можно судить не только об изменении состояния ТД, но и о характерных временах магнитоиндуцированных изменений, достигающих в рассматриваемых кристаллах ~ 100 h (рис. 2).

Кроме того, такая система должна чутко реагировать на изменение концентрации стопоров для дислокаций.

² Ранее было показано [6,8], что скрайбирование лишь формирует концентратор напряжения (царапину), образование и последующая динамика дислокаций происходят в процессе высокотемпературного отжига монокристаллов.

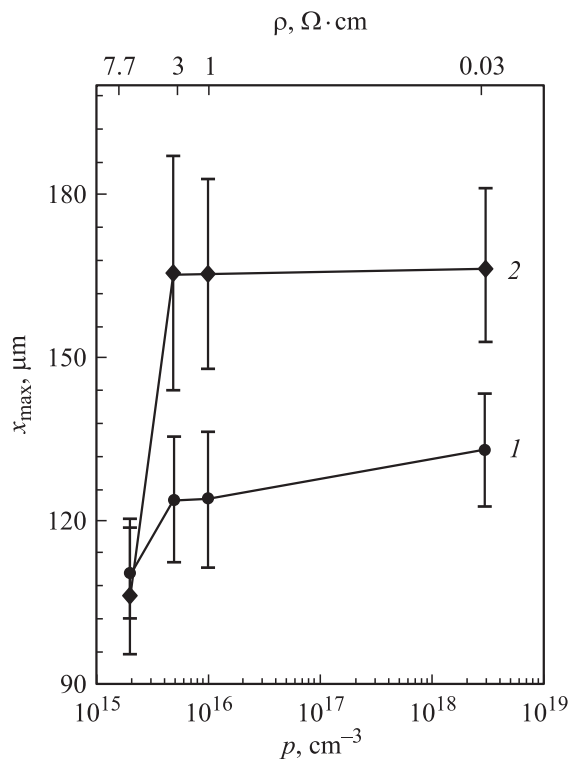


Рис. 3. Зависимость пробега головных дислокаций от уровня легирования кремния p -типа. 1 — без обработки в МП; 2 — обработка в течение 20 min в постоянном МП с индукцией 1 Т перед деформированием. Пластическая деформация образцов осуществлялась растягивающими напряжениями (60 МПа), создаваемыми четырехпопным изгибом, при температуре 950 К.

Экспериментальное моделирование подобной ситуации осуществлялось на кристаллах кремния p -типа с различным уровнем легирования. Типичные результаты этих исследований приведены на рис. 3.

Наблюдаемое увеличение пробега с ростом концентрации легирующей примеси (бор) в контрольных образцах кремния (кривая 1 на рис. 3) согласуется с известными литературными данными [10]. Что касается влияния постоянного МП, то в рассматриваемых экспериментальных условиях наблюдается пороговый характер зависимости МПЭ от концентрации: последствие магнитного поля проявляется только при концентрации акцепторов более $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (кривая 2 на рис. 3). Как и в ионных кристаллах [1–3], это указывает на ключевую роль легирующей примеси в формировании магниточувствительных свойств.

Таким образом, в первой серии опытов объектами влияния МП служили комплексы точечных дефектов с участием электрически активной примеси. От атомарной структуры формирующихся комплексов с участием легирующей примеси сильно зависит кинетика их преодоления движущейся вдали от царапины дислокацией, а также вероятность зарождения и аннигиляция перегибов

и другие микромеханизмы, влияющие на пластические свойства Si [1,2].

Вторая серия опытов посвящена исследованию состояния ТД в непосредственной близости (до $100 \mu\text{m}$) от концентратора напряжений (максимальные пробеги дислокаций, измеряемые от края царапины, в этой серии экспериментов составляли до $400 \mu\text{m}$). Необходимая информация может быть получена из анализа концентрационных профилей ямок травления на поверхности полупроводника³ после обработки образцов в постоянном МП.

Для этого, как и ранее [6], учтем, что движение ЛД в непосредственной близости от царапины лимитируется дислокациями леса с учетом остаточных внутренних напряжений кристалла и напряжений, создаваемых царапиной. Концентрация этих стопоров может быть определена как

$$C = \gamma \sqrt{N_d} \cos \alpha \cos \beta, \quad (1)$$

где γ — число плоскостей скольжения; α и β — углы между плоскостями скольжения и векторами Бюргерса взаимодействующих дислокаций соответственно. Тогда скорость и, следовательно, пробеги x дислокаций в области высоких N_d должны подчиняться закону [6]

$$x = V t_\sigma = \frac{t_\alpha}{C \tau} = \frac{t_\sigma}{\tau \gamma \sqrt{N_d} \cos \alpha \cos \beta} \quad (2)$$

и при малых значениях $C \tau$ неограниченно возрастает, уступая контроль над транспортом другим типам стопоров.⁴

Определение времен ожидания дислокации до открепления τ (в том числе и после обработки в МП) осуществлялось путем анализа полученных экспериментальных зависимостей распределения дислокационных ямок травления (рис. 4), перестроенных в соответствующих координатах $x = f\left(\frac{1}{\sqrt{N_d}}\right)$. По экспериментальным данным определяли искомое значение времен τ . Значения α , β и γ в выражении (2) определяли с учетом геометрических особенностей вводимых дислокаций.⁵

Типичные экспериментальные результаты представлены на рис. 4, 5. Как видно из рис. 5, времена ожидания дислокации до открепления на указанном типе стопоров уменьшаются после магнитной обработки кристалла.

³ Под концентрационным профилем понимается концентрационное перераспределение ямок травления на поверхности полупроводника после его пластической деформации.

⁴ Действительно, фронтальные дислокации быстро покидают эту область, их транспорт определяется легирующей примесью и решеточным барьером (который в рассматриваемой схеме является постоянной составляющей) [6].

⁵ Основываясь на известных данных [10,11], мы полагаем, что основным типом линейных дефектов, вводимых в кристалл указанным выше способом, являются 60° дислокации, вектором Бюргерса которых в структуре алмаза является $a/2\langle 110 \rangle$, а плоскостью скольжения $\{111\}$. Тогда наблюдаемое в наших исследованиях число плоскостей скольжения $\gamma = 4$. Это благоприятно расположенные плоскости (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ или параллельные им плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(1\bar{1}\bar{1})$, определяющие соответственно $\sin \alpha$ и $\cos \alpha$, равные $0, \pm \sqrt{2/3}$. Так что в (2) произведение $\gamma \cos \alpha \cos \beta = 8/3$.

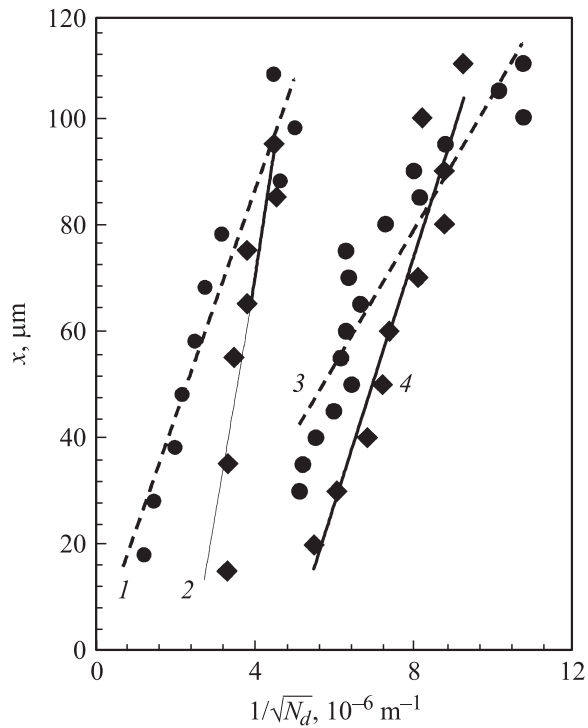


Рис. 4. Зависимость дислокационных пробегов x от величины $1/\sqrt{N_d}$, определяющей среднее расстояние между дислокациями вблизи концентратора напряжений. Использовались образцы легированного фосфором кремния ($0.01 \Omega \cdot \text{cm}$). Пластическая деформация осуществлялась при растягивающих напряжениях 74 МПа и различных температурах. T , °C: 1, 2 — 650, 3, 4 — 600. 1, 3 — образцы предварительно обрабатывались в постоянном МП (1 Т, 20 мин) перед пластификацией.

Вычисленные значения энергии активации процесса открепления дислокаций от рассматриваемого типа стопоров составляют $0.78 \pm 0.1 \text{ eV}$ для не обработанных в МП кристаллов и $0.38 \pm 0.1 \text{ eV}$ для обработанных. Видно, что, как и ранее [6], предварительная обработка образцов в постоянном МП понижает энергетический порог открепления дислокаций. Поскольку МП не могло действовать на ЛД, эти изменения, очевидно, связаны с комплексами ТД, влияющих на открепление дислокаций от стопоров в области с более высоким уровнем внутренних напряжений.

Очевидно, что изменение структуры и состояния комплексов (например, после изотермического отжига образцов) также должно отразиться на динамике дислокационных сегментов.

Поэтому в заключительной части работы нами рассмотрено влияние предварительной термической обработки на проявление МПЭ в кремнии.

Как и ранее, в качестве объектов исследования выступали пластины монокристаллического кремния ($p\text{-Si}$) ($1 \Omega \cdot \text{cm}$, бор). Отличие экспериментов от описанных ранее заключалось в промежуточном изотермическом отжиге пластин Si перед нанесением на поверхность концентраторов напряжений.

Результаты исследований показали, что предварительный отжиг пластин на воздухе влияет на магнитостимулированный пробег головных дислокационных полупетель (рис. 6). Причем отжиг в температурном интервале $500\text{--}700^\circ\text{C}$ приводит к возврату пробегов дислокаций не обработанных в МП пластин. В образцах после предварительного воздействия МП ($B = 0.8 \text{ T}$) сохраняется повышенная подвижность линейных дефектов, что свидетельствует о стабилизации магниточувствительных комплексов при предварительных термообработках и, следовательно, самого МПЭ в монокристаллах кремния.

Таким образом, в работе предпринята попытка экспериментального изучения МПЭ в монокристаллическом кремнии. Показано, что обработка образцов в течение 30 мин в постоянном МП с индукцией до 1 Т при комнатных температурах приводит к изменению подвижности линейных дефектов, что связывается авторами с изменением структуры примесных комплексов. Экспериментально доказана концентрационная зависимость МПЭ в кремнии: эффект проявляется при концентрации доноров свыше 10^{15} cm^{-3} . Зафиксированы характерные времена релаксации (до 100 h) магнитостимулированных изменений в кристаллах Si, детектируемые по пробегам поверхностных дислокационных петель после воздействия постоянного МП. Обнаружено влияние предварительного воздействия МП на времена ожида-

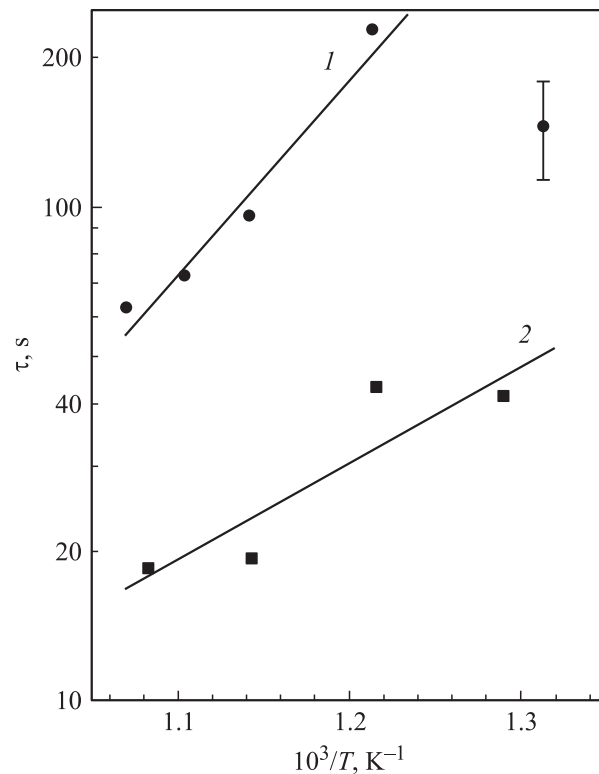


Рис. 5. Температурная зависимость времен ожидания дислокаций до открепления в $n\text{-Si}$ ($0.01 \Omega \cdot \text{cm}$). Пластическая деформация осуществлялась при напряжении 74 МПа в течение 60 мин в диапазоне температур $500\text{--}700^\circ\text{C}$. 1 — $B = 0$; 2 — $B = 1 \text{ T}$, $t_B = 20 \text{ min}$.

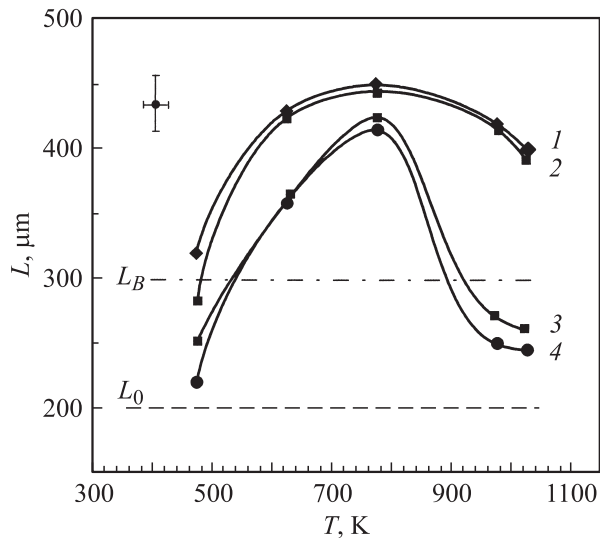


Рис. 6. Зависимость средней длины пробегов головных дислокаций L от температуры предварительной термообработки T монокристаллов кремния. 1 — отжиг в течение 1 h, скрайбирование, обработка в МП (0.8 T, 30 min), деформирование; 2 — отжиг в течение 3 h, скрайбирование, обработка в МП (0.8 T, 30 min), деформирование; 3 — отжиг в течение 1 h, скрайбирование, выдержка на воздухе (30 min), деформирование; 4 — отжиг в течение 3 h, скрайбирование, выдержка на воздухе (30 min), деформирование. L_0 — пробег дислокаций при отсутствии термообработки и внешнего МП; L_B — пробег дислокаций при воздействии постоянного МП и при отсутствии термообработки.

ния дислокаций до открепления и на активационные барьеры открепления дислокаций от сторпопов вблизи концентратора напряжений. Изучено влияние предварительных термических отжигов на МПЭ в Si и показана возможность управления структурно-чувствительными свойствами этого материала путем сочетания тепловых и магнитных возмущений.

Авторы выражают искреннюю признательность Р.Б. Моргунову за неподдельный интерес к работе и стимулирующие дискуссии.

Список литературы

- [1] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петрижик. Кристаллография **48**, 838 (2003).
- [2] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 131 (2004).
- [3] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, С.Е. Жуликов, А.А. Дмитриевский. Письма в ЖЭТФ **68**, 400 (1998).
- [4] А.Л. Бучаченко. Письма в ЖЭТФ **84**, 590 (2006).
- [5] И.И. Солошенко, А.Ф. Золотарев. В сб.: Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах / Под ред. Ф.Н. Тавадзе. Наука, М. (1972). С. 35.
- [6] А.М. Орлов, А.А. Скворцов, А.А. Соловьев. ЖЭТФ **123**, 590 (2003).

- [7] А.А. Скворцов, Л.И. Гончар, А.М. Орлов. ФТТ **45**, 1603 (2003).
- [8] А.М. Орлов, А.А. Соловьев, И.О. Явтушенко, А.А. Скворцов. ФТТ **49**, 1039 (2007).
- [9] М.В. Власова, Н.Г. Каказей. Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах. Наук. думка, Киев (1979). 66 с.
- [10] Т. Судзуки, Х. Есиага, С. Такеути. Динамика дислокаций и пластичность. Мир, М. (1989). 296 с.
- [11] М.В. Межевый, М.Г. Мильвидский, В.Ф. Павлов, В.Я. Резник. ФТТ **43**, 47 (2001).