

Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состава и микротвердости приповерхностных слоев кристаллов кремния

© В.А. Макара, М.А. Васильев, Л.П. Стебленко, О.В. Коплак, А.Н. Курилюк, Ю.Л. Кобзарь, С.Н. Науменко

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03127 Киев, Украина

(Получена 18 июня 2007 г. Принята к печати 12 октября 2007 г.)

Обнаружены вызванные действием магнитного поля эффекты изменения микротвердости и примесного состава приповерхностных слоев кристаллов кремния. Предполагается, что механизм длительной структурной релаксации в кристаллах кремния, лежащий в основе магнитомеханического эффекта (эффекта изменения микротвердости), связан с усилением адсорбционной функции кремния в результате его магнитной обработки.

PACS: 68.35.Dv, 68.35.Gy, 75.80.+q

1. Введение

Существующие в литературе данные [1–5], а также наши предыдущие исследования [6–10] показали, что магниточувствительные эффекты, проявляющиеся в немагнитных кристаллах, в том числе магнитоэластический эффект (изменение подвижности дислокаций при действии магнитного поля) и магнитомеханический эффект, индикатором которого является стимулированное магнитным влиянием изменение микротвердости, не проявляются в совершенных кристаллах, в которых отсутствуют растворенные примесные атомы. В обзорной работе [5] отмечается, что большинство авторов именно наличием примесей объясняют связь между влиянием магнитного поля на кристаллы и появлением в них магниточувствительных эффектов. Для понимания сущности магниточувствительных эффектов необходимо установить механизм вызванной действием магнитного поля модификации дефектно-примесной подсистемы кристаллов. По некоторым моделям [2] вся совокупность физических закономерностей, характеризующих магнитозависимые эффекты в немагнитных кристаллах, объясняется в рамках понятия спин-зависимых электронных переходов во время и после магнитной обработки. Как отмечается в работах [2,5], спин-зависимый переход приводит к существенному изменению спиновой конфигурации в нанокластерах структурных дефектов. Предполагается, что магнитное поле порождает эволюцию спиновой подсистемы в нанокластерах, образованных комплексами точечных дефектов, взаимодействующими парами дислокация–(парамагнитный центр), примесь–дефект и т.п., которая заканчивается снятием спинового запрета на определенный спиновый переход. Очевидно, что для понимания физической природы магнитозависимых эффектов в немагнитных кристаллах важно иметь информацию в наборе присутствующих в кристалле примесей, в том числе парамагнитных.

В связи со сказанным цель работы состояла в установлении вызванных действием слабого постоянного магнитного поля изменений состава примесей в кри-

сталлах кремния и обусловленных этими изменениями особенностей магнитомеханического эффекта.

2. Методика

Объектом исследований были выращенные по методу Чохральского бездислокационные кристаллы кремния *p*-типа проводимости, легированные бором до удельного сопротивления $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Методика исследования микромеханических свойств основана на измерении микротвердости по Виккерсу кристаллов кремния, не подвергавшихся магнитному влиянию (так называемых контрольных образцов), и образцов Si после их магнитной обработки (МО). Магнитная обработка заключалась в выдержке кристаллов кремния в постоянном магнитном поле с индукцией $B = 0.17 \text{ Тл}$ на протяжении 7 или 300 суток. После извлечения образцов Si из магнитного поля на них проводились измерения микротвердости (H). Аналогичные измерения микротвердости (H_0) осуществлялись и на контрольных образцах кремния, не испытывающих магнитного действия, после чего рассчитывалась величина относительного изменения микротвердости $\Delta H = (H_0 - H)/H_0$, которая идентифицировалась как магнитомеханический эффект (ММЭ). Микротвердость измерялась на микротвердомере ПМТ-3 с точностью 4%.

Для установления модифицированного магнитным действием состава примесей в работе использовался метод вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), позволяющий с высокой чувствительностью (10^{-3} – $10^{-6}\%$) оценить состав и концентрацию примесей в приповерхностных слоях. Характеристика метода: анализируемый диапазон масс 1–250 а.е.м., тип первичных ионов In^+ . Первым этапом анализа с помощью ВИМС была расшифровка масс-спектра, т.е. идентификация пиков, соответствующих одноатомным ионам, ионам кластеров и ионам химических соединений. Гистограммы распределения вторичных ионов снимались сразу после завершения магнитной обработки и

размещения образцов в вакуумной камере ВИМС. Кроме того, регистрировались изменения в спектрах ВИМС при выдержке образцов в вакууме на протяжении 7 суток. Таким образом, исследуемые образцы прошли магнитную обработку и своеобразную дополнительную вакуумную обработку (ВО). Поскольку концентрации присутствующих в образце примесей слишком малы, полученные по масс-спектрам данные химического анализа имеют полуколичественный характер.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов, проведенных нами ранее [6,7], было выявлено, что магнитное поле вызывает появление в кристаллах кремния магнитомеханического эффекта. Установлено, что на величину ММЭ влияет прежде всего время выдержки образцов в магнитном поле. В данной работе нами была обнаружена характерная особенность ММЭ, заключающаяся в том, что в случае относительно малых времен магнитной обработки ($t_M = 7$ суток) после ее завершения эффект постепенно релаксирует до нуля (см. рисунок, кривая 1). При этом время полной релаксации ММЭ, т.е. время возвращения микротвердости к исходным значениям, составляющее ~ 72 ч, существенно меньше времени достижения максимального значения эффекта, которое составляет 7 суток (~ 170 ч). Принимая во внимание доказательства, приведенные в литературе [1,3,4], в предыдущих исследованиях мы сделали предположения относительно механизмов, лежащих в основе ММЭ. Согласно этим предположениям, стимулированный магнитным полем разрыв химических связей в кислородных квазимолекулах Si—O—Si и в SiO_x-преципитатах, а также потеря при действии магнитного поля диффузионной устойчивости кристалла кремния приводят к протеканию междефектных реакций, следствием которых является образование А-подобных

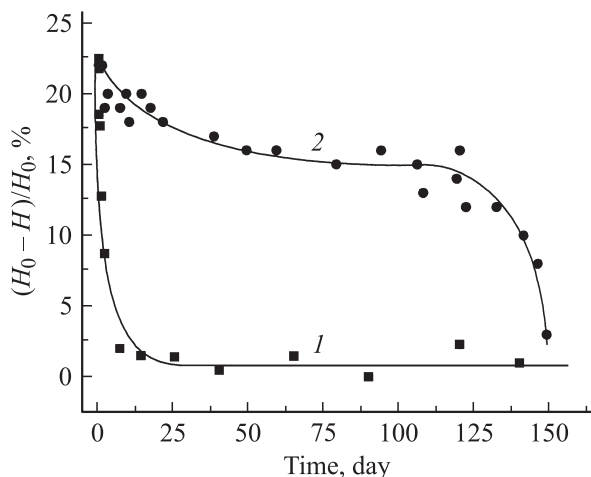
дефектов, т.е. кислородсодержащих комплексов точечных дефектов типа кислород—вакансия (O—V) и типа Si_xV_yO_z. За счет этого процесса в приповерхностных слоях снижается концентрация вакансий и компенсируются упругие напряжения сжатия, возникающие благодаря процессам образования и движения вакансий. Нивелирование упругих напряжений в приповерхностных слоях образцов Si и приводит к снижению микротвердости, т.е. к появлению ММЭ. Вероятно, релаксация ММЭ после извлечения образцов из магнитного поля связана с распадом А-подобных дефектов, являющихся метастабильными, и восстановлением исходной структуры.

При выполнении данной работы были выявлены новые особенности магнитомеханического эффекта в кристаллах кремния, связанные с продолжительностью магнитной обработки кристаллов Si. Было установлено, что при увеличении времени выдержки образцов Si в магнитном поле с 7 суток до 10 месяцев (~ 300 суток) ММЭ релаксирует до нуля на протяжении продолжительного времени (~ 150 суток) (рис. 1, кривая 2).

Следует заметить, что увеличение времени магнитной обработки практически не сказалось на величине ММЭ, которая регистрировалась нами сразу после завершения МО, а привело к увеличению времени существования эффекта, т.е. повлияло фактически на характер релаксации эффекта.

На наш взгляд, причина наблюдаемой экспериментально замедленной релаксации ММЭ заключается в следующем. В работах [4,11] указывается на то, что магнитная обработка может приводить к росту химической активности поверхностных слоев Si и к интенсификации междефектных твердотельных реакций в приповерхностных слоях Si. Рост химической активности и адсорбционной способности приповерхностных слоев Si после МО отмечался как в [4,11], так и в наших предыдущих экспериментах [10].

Не исключено, что использованные в данной работе экспериментальные условия, а именно большие времена выдержки образцов Si в магнитном поле (~ 300 суток), вызвали сильное повышение химической активности поверхностных слоев. Это приводит к двум следствиям. Во-первых, поверхность кремния адсорбирует из окружающей атмосферы гидроксильные группы, гидратированные ионы, а во-вторых, адсорбированные поверхностные химические элементы и группы элементов вступают в реакции с А-подобными дефектами, образование которых, как уже отмечалось, связано с действием магнитного поля. Согласно нашим предположениям, процесс релаксации ММЭ можно затормозить благодаря связыванию метастабильных А-подобных дефектов гидроксильными группами OH, гидратированными ионами и ионами других химических примесей, адсорбированными поверхностью образца кремния во время его продолжительной магнитной обработки из окружающей атмосферы или из объема образца. Упомянутые процессы, приводящие к структурной перестройке примесной подсистемы, вызывают, по нашему мнению,



Релаксация магнитомеханического эффекта в образцах Si. Режим магнитной обработки: $B = 0.17$ Тл; время выдержки $t_M = 7$ (1) и 300 суток (2).

Ток вторичных ионов, регистрируемый ВИМС-спектрометром

Масса (элемент)	Ион	Ток вторичных ионов, отн. ед.				
		Контрольные образцы	Образы после обработки			
			МО	МО+ВО, $t_V = 1$ сутки	МО+ВО, $t_V = 3$ суток	МО+ВО, $t_V = 7$ суток
14	Si ⁺⁺	144	180	210	190	250
23	Na ⁺	270	1016	2010	2350	1850
27	Al ⁺	55	230	40	45	50
28	Si ⁺	1000	760	1050	850	1150
29	Si ⁺	175	100	80	65	120
30	Si ⁺	40	34	40	30	40
31	P ⁺	10	10	5	2	4
39	K ⁺	1035	2000	2400	2500	2450
40	Ca ⁺	70	200	400	380	260
41	K ⁺	85	190	410	285	380
44	Si ⁺	76	94	75	25	61
45	SiOH ⁺	17	65	46	29	72
56	Si ₂ ⁺	142	125	240	200	220
72	Si ₂ O ⁺	30	35	33	22	43

Примечание. t_V — длительность ВО. Время МО $t_M = 7$ суток.

появление ММЭ, который не релаксирует до нуля на протяжении длительного времени (~ 150 суток).

Для подтверждения высказанных гипотез и выяснения механизмов, лежащих в основе ММЭ, в работе с помощью метода ВИМС были проведены исследования модифицированного магнитным полем состава примесей.

В таблице приведены значения тока вторичных ионов, регистрируемые прибором для каждой из исследуемых масс до и после магнитной обработки. Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице, позволяет сделать следующие выводы. Как видно из сравнения данных для контрольных образцов и выдержанных в магнитном поле 7 суток, в приповерхностных слоях после магнитной обработки в 2–4 раза возрастает концентрация ионов щелочных металлов (K⁺, Na⁺, Ca⁺) и концентрация ионов алюминия.

Методом вторично-ионной масс-спектрометрии установлено наличие в исследуемых образцах гидроактивных комплексов SiOH⁺, концентрация которых после МО возрастает, а также наличие изотопов Si (²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si) и комплексов Si₂⁺, SiO⁺, концентрация которых уменьшается после магнитной обработки. Уменьшение концентрации изотопов Si после МО может быть связано с тем, что эти изотопы, в соответствии с нашей гипотезой, принимают непосредственное участие в обусловленном магнитным действием процессе модификации реальной структуры. Следствием процесса модификации является образование при участии атомов Si комплексов точечных дефектов Si_xO_yV_z. Экспериментальный факт, связанный с ростом и накоплением вблизи поверхности образцов Si, прошедших магнитную обработку, щелочных примесей, алюминия и групп SiOH⁺, можно интерпретировать следующим образом. Согласно [12], электронные процессы, протекающие в полупроводнике, связаны с химическими процессами, которые проходят

на его поверхности. Так, например, при адсорбции поверхность полупроводника заряжается. Известно также, что процесс адсорбции чувствителен к структуре поверхности. Как отмечается в [12], структурные дефекты поверхности часто выступают в роли активных центров адсорбции и катализа. Автор [12] отмечает также, что при адсорбции акцепторов поверхность заряжается отрицательно, а при адсорбции доноров положительно. Следует заметить, что, согласно литературным источникам [13], действие магнитного поля на структуру металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) приводит к генерации поверхностных состояний (ПС) и возникновению отрицательного заряда в окисной пленке, входящей в состав МДП структуры. В связи с упомянутым можно предположить, что в наших экспериментальных условиях, а именно в процессе насыщения поверхностных оборванных валентных связей, стимулированная магнитным полем выборочная адсорбция кислорода (как наиболее активного компонента) при сильной акцепторной связи его с поверхностью приводит к появлению локальных отрицательно заряженных участков поверхности. Существование же локального электрического поля, которое создается отрицательным зарядом, может быть причиной геттерирования поверхностью положительных ионов щелочных металлов и алюминия, которые поступают из объема. Особая активность поверхностных состояний при протекании процессов адсорбции проявляется в геттерировании ими примесей как из объема кристалла, так и из окружающей среды. Вероятно, что гидроактивные комплексы SiOH⁺ возникают в приповерхностных слоях благодаря адсорбции оборванными поверхностными состояниями Si гидроксильных групп из окружающей среды. Основываясь на выводах, сделанных авторами [12], можно предположить, что адсорбционную способность поверхности кремния усиливает

также действие такого фактора, как выдержка образцов в вакууме. Следует сказать, что данное предположение было проверено и подтверждено в соответствующих экспериментальных наблюдениях. Полученные результаты позволяют прийти к заключению о том, что на активированной сначала магнитным полем, а потом во время ВО поверхности процессы адсорбции еще более интенсифицируются. Как показали результаты проведенных нами дополнительных исследований, относительная концентрация щелочных металлов в приповерхностных слоях особенно заметно изменяется после двойной обработки МО+ВО (см. таблицу). В частности, концентрация Na после МО возросла в 3.8 раза, после МО+ВО (время ВО составляло ~ 1 сутки) концентрация Na изменилась (выросла) в ~ 7.4 раза; концентрация ^{41}K после МО выросла в ~ 2.2 раза, а после МО+ВО концентрация K выросла в ~ 4.8 раза; концентрация Са после МО выросла в ~ 3 раза, а после МО+ВО выросла в ~ 5.7 раза. Итак, установлено, что концентрация примесей в активированных магнитным полем и вакуумной обработкой приповерхностных слоев кремния возрастает.

В завершение следует отметить следующее обстоятельство. Как сказано в [12], в процессах адсорбции важную роль играет зарядовое состояние адсорбирующего центра (дефекта) на поверхности, так как прочность адсорбционной связи оказывается разной на заряженном и нейтральном дефектах. Характерно, что при этом электрон или дырка, которые захватываются, привлекаются к участию в хемосорбционной связи. Установлено, что форма адсорбции с участием отрицательного или положительного заряда является более прочной формой хемосорбции по сравнению с нейтральной формой.

В связи с вышеупомянутым можно предположить следующее. Вероятно, малые времена магнитной обработки ($t_M \leq 7$ суток), которые использовались в наших экспериментах, приводят к образованию на поверхности Si неустойчивой формы адсорбции, которая через определенное время релаксирует за счет протекания процессов десорбции. Последнее и приводит к быстрой релаксации ММЭ (рис. 1, кривая 1). Другие экспериментальные условия, а именно большие времена МО ($t_M \approx 300$ суток), приводят к образованию практически необратимых форм адсорбции. Именно эти формы адсорбции и служат причиной длительного ММЭ (рис. 1, кривая 2).

4. Заключение

Таким образом, исследования методом ВИМС показали, что магнитное поле вызывает изменение концентрации примесей в приповерхностных слоях Si. Тем самым получено некоторое экспериментальное подтверждение влияния магнитного поля на модификацию подсистемы структурных дефектов и на соответствующее этой модификации изменение такого структурно-чувствительного свойства, как микротвердость.

Список литературы

- [1] В.П. Масловский, С.Н. Постников. С сб.: *Обработка импульсным магнитным полем (метод и техника)* [Матер. 4-го научно-технического семинара с международным участием по нетрадиционным технологиям в машиностроении (София–Горький, 1989)].
- [2] Р.Б. Моргунов. УФН, **174** (2), 131 (2004).
- [3] М.Н. Левин, Б.А. Зон. ЖЭТФ, **111** (4), 1373 (1997).
- [4] М.Н. Левин, А.В. Татаринцев, О.А. Косцов, А.М. Косцов. ЖТФ, **73** (10), 85 (2003).
- [5] Ю.И. Головин. ФТТ, **46** (5), 769 (2004).
- [6] V.A. Makara, L.P. Steblenko, Yu.L. Kolchenko, S.M. Naumenko, O.A. Patran, V.M. Kravchenko, O.S. Dranenko. Sol. St. Phenomena, **108–109**, 339 (2005).
- [7] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Ю.Л. Кольченко, С.М. Науменко, О.А. Патран. Металлофизика и новейшие технологии, **27** (4), 527 (2005).
- [8] В.А. Макара, А.С. Драненко, Ю.Л. Кольченко, Л.П. Стебленко. Металлофизика и новейшие технологии, **26** (4), 509 (2004).
- [9] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Н.Я. Горидько, В.Н. Кравченко, А.Н. Коломиец. ФТТ, **43** (3), 462 (2001).
- [10] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Ю.Л. Кольченко, С.М. Науменко, Т.В. Волкова, О.И. Стельмах. Физика и химия твердого тела, **7** (1), 131 (2006).
- [11] А.М. Косцов, О.М. Косцова, М.Н. Левин. Вестн. ВГУ. Сер. физика, математика, № 2, 21 (2001).
- [12] В.Г. Бару, Ф.Ф. Волькенштейн. *Влияние облучения на поверхностные свойства полупроводников* (М., Наука, 1978).
- [13] А.Г. Кадменский, С.Г. Кадменский, М.Н. Левин, В.М. Масловский, В.Э. Чернышев. Письма ЖТФ, **19** (3), 41 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

Caused by magnetic field changes of impurity composition and microhardness of silicon crystals

V.A. Makara, M.A. Vasiliev, L.P. Steblenko, O.V. Kolpak, A.N. Kurilyuk, Yu.L. Kobzar, S.N. Naumenko

T. Shevchenko National University of Kiev, 03022 Kiev, Ukraine

Abstract In the work, effects of change of microhardness and impurity ensemble of silicon crystal surface layers caused by magnetic field are revealed. It is proposed that the mechanism of a long structural relaxation in silicon crystals underlying the magnetomechanical effect (effect of microhardness changes) is connected with amplification of adsorption functions of silicon as a results of its magnetic treatment.