

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КРЕМНЕЗЕМА

УДК 548.4; 548.0:539.3.8

**В.А. Макара¹, Л.П. Стебленко¹, В.Ф. Горбань², І.В. Короташ³,
Е.М. Руденко³, О.В. Коплак¹, А.М. Курилюк¹, Ю.Л. Кобзар¹,
С.М. Науменко¹**

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
пр-т Академіка Глушкова, 2, м. Київ, 03680, Україна

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ, 03680, Україна

³ Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України
пр-т Академіка Вернадського, 36, м. Київ, 03680, Україна

ЗМІНА НАНОСТРУКТУРИ ТА ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ ПІД ДІЄЮ СЛАБКОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ

Ключові слова: монокристалічний кремній, магнітне поле, нанокласти структурних дефектів, мікротвердість, мікрохвильові втрати, ЕПР, релаксація структурних дефектів

У роботі вивчається можливість модифікації наноструктури кремнію під впливом слабкого постійного магнітного поля. Показано, що структура та структурно-залежні властивості Si (мікромеханічні й електрофізичні) внаслідок дії магнітного поля зазнають істотних змін. Установлено, що релаксація досліджуваних експериментальних характеристик (ЕПР-спектри, мікротвердість, коефіцієнти пружності й пластичності, мікрохвильові втрати) після магнітної обробки корелює з релаксацією метастабільних станів нанокластерів структурних дефектів і відновленням вихідної структури.

Вступ

Вплив постійних магнітних полів, особливо слабких (з індукцією $B \leq 1$ Тл), на мікромеханіку, міцність і пластичність, а також на електрофізичні та оптичні характеристики діамантних кристалів — явище незвичне. Це явище надійно встановлено експериментально [1–10], але не належить до категорії фізично просто передбачуваних. Незвичність його очевидна: енергія взаємодії діамантних кристалів та його атомних елементів із магнітним полем (МП) надзвичайно мала, й тому її внесок у високоенергетичні процеси, зокрема у процеси, відповідальні за мікромеханіку, мізерний. Так, величина енергії, яку може бути передано таким магнітним полем одному парамагніт-

© В.А. МАКАРА, Л.П. СТЕБЛЕНКО,
В.Ф. ГОРБАНЬ, І.В. КОРОТАШ,
Е.М. РУДЕНКО, О.В. КОПЛАК,
А.М. КУРИЛЮК, Ю.Л. КОБЗАР,
С.М. НАУМЕНКО, 2009

ному центрові, на три порядки менша, ніж теплова енергія kT при 300 К. Припускають [11–13], що при такій малій енергії магнітного поля існування магніточутливих ефектів пов'язано не з енергією МП, а з електронним спіном, який керується магнітним полем. Автори робіт [11–13] обґрунтовують фізичні принципи, згідно з якими основою для зміни властивостей діамagnetних кристалів під дією слабкого магнітного поля є спінова конверсія в нанокластерах — комплексах точкових дефектів (КТД). Наслідком спінової конверсії є послаблення та розпад хімічних зв'язків у нанокластерах точкових дефектів, які властиві наноструктурі реального кристала.

Таким чином, проведені в останні роки експериментальні й теоретичні дослідження доводять цілком реальну можливість модифікації підсистеми структурних дефектів у немагнітних кристалах і відповідно до цього можливість зміни структурно-залежних фізичних властивостей різноманітних немагнітних кристалів під дією слабкого зовнішнього магнітного поля.

Слід зазначити, що в літературі описано дослідження впливу слабких МП на структуру та структурно-залежні властивості немагнітних твердих тіл різної природи (іонних, ковалентних, молекулярних, металевих, полімерів і т. ін.). Воднораз питома вага зазначених наукових досліджень на ковалентних кристалах, зокрема на кристалах кремнію, порівняно мала. З огляду на це описані в даній роботі наукові дослідження, які передбачали одержання нових доказів і знань про роль магнітного впливу при зміні механічних та електрофізичних властивостей кремнію, безумовно, є актуальними.

Метою роботи було вивчення еволюції поверхневої наноструктури й пов'язаних із нею змін мікромеханічних та електрофізичних характеристик монокристалічного кремнію при дії на них слабкого постійного магнітного поля.

Методика експерименту

У роботі використано зразки монокристалічного кремнію n-типу, вирощені за методом

Чохральського, які пройшли заводське хіміко-механічне полірування та легування фосфором до питомого опору $\rho = 4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (КЕФ-4,5). Магнітна обробка (МО), яка полягала у витримці зразків кремнію в постійному слабкому (з індукцією $B \approx 0,2 \text{ Тл}$) магнітному полі, здійснювалася за кімнатної температури в часовому інтервалі $t_{\text{МО}} = 7\div 8$ діб. Реакцією на вплив магнітного поля були зміни мікротвердості як мікромеханічної характеристики та рівня мікрохвильових утрат як характеристики електрофізичних властивостей. Обидві характеристики безпосередньо вимірювалися експериментально.

При дослідженні змін мікротвердості, які стимулюються дією магнітного поля, в роботі було використано метод безперервного втискування індентора. Мікроіндентування здійснювали на установці “Мікрон-гамма” (лазерному приладі для вимірювання мікротвердості різноманітних матеріалів із безперервним записом та комп'ютерною обробкою даних експерименту) за кімнатної температури (навантаження в межах до $P = 1 \text{ Н}$) алмазною пірамідкою Берковича ($\alpha = 65^\circ$) із навантаженням і розвантаженням, яке виконується автоматично, а також записом діаграм навантаження, витримки й розвантаження в координатах $P-h$ (навантаження — глибина занурення індентора). Похибка визначення навантаження P становила $\pm 10^{-3} \text{ Н}$, глибини занурення h індентора — $\pm 2,5 \text{ нм}$. Значення мікромеханічних характеристик визначалися, розраховувалися та фіксувалися автоматично з використанням формул за стандартом ISO-14577. Зазначений метод дає змогу вимірювати твердість на рівні мікроіндентування з похибкою $\sim 0,05\%$. Після завершення магнітної обробки (МО) монокристалічного кремнію було визначено такі мікромеханічні характеристики, як мікротвердість (H_c) та коефіцієнт пружності (η_{IT}):

$$\eta_{IT} = \frac{W_{\text{пружності}}}{W_{\text{загальна}}} \cdot 100, \quad (1)$$

де $W_{\text{пружності}}$ — робота внеску сил пружності; а $W_{\text{загальна}}$ — загальна робота, здійснювана при індентуванні.

Мікротвердість і коефіцієнт пружності визначалися також на контрольних зразках монокристалічного кремнію, які не зазнали впливу магнітного поля.

Зміна поверхневої структури нанокластерів дефектів монокристалів Si під дією МП має спричинити зміну електрофізичних характеристик поверхні. Тому для дослідження цієї зміни було використано високочутливу мікрохвильову діагностику. Експериментальні дослідження було здійснено на автоматичному вимірювачі мікрохвильового згасання P2-52/3 в діапазоні частот 1,5–2,0 ГГц за стандартною схемою вимірювання згасання в чотириполюсниках [14]. Робота P2-52/3 базується на принципі рефлектометра — роздільного виділення та порівняння сигналів, пропорційних потужності падаючого сигналу від генератора мікрохвильового сигналу, та потужності сигналу, що пройшов або відбився від вимірюваного чотириполюсника. Величина мікрохвильових утрат у досліджуваних зразках монокристалів Si нормувалася відносно втрат у мідному еталоні. Для цього в процесі досліджень у мікрохвильовий тракт спочатку було включено мідний еталон і здійснено вимірювання згасання. Потім мідний еталон замінювали зразками монокристалів Si й також вимірювали мікрохвильове згасання. Відмінності в електрофізичних характеристиках, пов'язаних зі зміною структури нанокластерів дефектів у поверхневих шарах монокристалів Si, які зазнавали дії магнітного поля, та контрольних зразків Si, що такої дії не зазнавали, визначали відмінності в характеристиках мікрохвильових сигналів, отриманих після взаємодії мікрохвильового випромінювання з цими зразками.

Як було зазначено в [11–13], підґрунтям для зміни властивостей діаманітних кристалів під дією слабкого магнітного поля є спінова конверсія в нанокластерах структурних дефектів. Тому для вивчення еволюції спінових станів у структурах нанокластерів дефектів монокристалів Si під дією магнітного поля нами було застосовано метод електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

Експериментальні результати та обговорення їх

Як уже зазначалося, слабке ($B < 1$ Тл) МП через надзвичайно малі величини магнітної енергії не може безпосередньо вплинути на енергетику процесів, пов'язаних зі структурною релаксацією в немагнітних кристалах. Відповідно до сучасних уявлень слабке МП може керувати спіновим станом нанокластерів через квантові спінові заборони. У наших попередніх роботах [15, 16] завдяки методу Оже-електронної спектроскопії та вторинної іонної мас-спектроскопії було показано, що витримка дефектних кристалів монокристалічного Si під дією слабкого ($B \approx 0,2$ Тл) постійного МП супроводжується структурно-хімічною еволюцією дефектів. Зокрема нами було встановлено, що слабкий ($B \approx 0,2$ Тл) магнітний вплив призводить до розпаду хімічних зв'язків у кисневмісних нанокластерах структурних дефектів, поміж яких домінують SiO_x -преципітати та кисневі квазімолекули Si-O-Si .

На рис. 1 наведено одержані нами спектри ЕПР зразка кремнію, який пройшов МО, та контрольного зразка Si, який не зазнавав МО. Аналіз спектрів ЕПР свідчить про появу нових парамагнітних центрів у кристалах Si після магнітної обробки їх.

Так, у спектрах ЕПР кристалів Si після МО ми зафіксували максимальний сигнал ЕПР при полі $H = 3070$ Ое, який відповідає вакансійно-кисневим комплексам O–V (так званим A-подібним дефектам [3]). Спостерігався також сигнал при полі $H = 3630$ Ое, який відповідає комплексам міжвузлового кремнію з вузловим вуглецем (комплекси типу $\text{C}_s\text{-Si}_i\text{-C}_s$). Слід зазначити, що в контрольних зразках Si основний максимальний сигнал ЕПР до МО (рис. 1а), який спостерігається при $H = 3200$ Ое, відповідає SiO_x -преципітатам.

Одержані результати дають змогу зробити висновок про те, що за рахунок стимульованих магнітним полем міждефектних реакцій замість “старих” комплексів типу SiO_x та Si-O-Si утворюються “нові”, а саме вакансійно-кисневі та кремній-вуглецеві КТД.

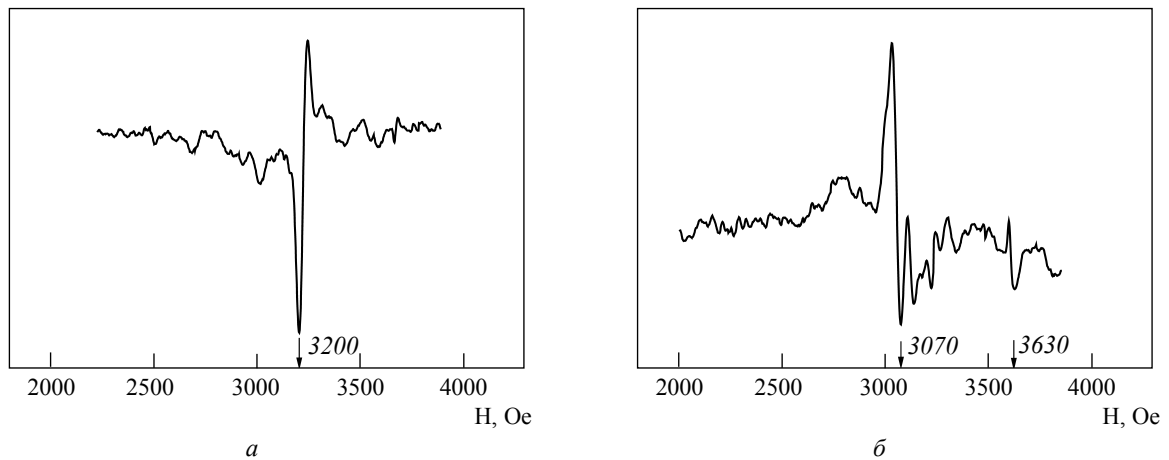


Рис. 1. Спектри ЕПР монокристалічного кремнію до (а) та після (б) магнітної обробки

Характерно, що зміни наноструктури, які спостерігалися одразу після завершення МО в спектрах ЕПР, через певний час (12 діб) зникали. Останнє дає змогу припустити, що нові комплекси точкових дефектів є метастабільними, тому після завершення магнітної дії та під час витримки зразків Si на повітрі за кімнатної температури відбувається процес спінової релаксації в нанокластерах дефектів, який призводить до структурної релаксації та відновлення вихідної структури кристалів Si.

Це припущення підтверджують результати наших робіт [15, 16], де методом Оже-електронної спектроскопії було встановлено, що розірвані внаслідок дії слабого магнітного поля хімічні зв'язки Si–O згодом (через ~8 діб) відновлюються. Таким чином, збуджена МП наноструктура кремнію релаксувала й через певний час поверталася до вихідного стану.

Стимульоване магнітним полем утворення нових кластерів структурних дефектів, яке фіксувалося методом ЕПР, за нашими припущеннями, мало вносити вклад у зміну мікротвердості та інших механічних структурно-чутливих характеристик. Справді, в наших дослідженнях, проведених у цій роботі за допомогою методу безперервного втискування індентора, було виявлено, що в перші години після завершення МО спостерігається зменшення мікротвердості та коефіцієнта пружності (η_{IT}), а отже

збільшення відповідно коефіцієнта пластичності $K_{\text{пласт}}$ (рис. 2, а, б). Коефіцієнт пластичності визначає відносну частку пластичної деформації, що відбувається під індентором при дії високих локальних механічних напружень у приповерхневих шарах Si. Слід зазначити, що стимульоване магнітним полем зменшення мікротвердості добре корелює зі зростанням частки пластичного складника в загальному процесі пружно-пластичної деформації під індентором. Зміна мікромеханічних характеристик кристалів кремнію після магнітної обробки їх свідчить про появу магнітомеханічного ефекту (ММЕ) в досліджуваних кристалах.

Відповідно до літературних даних [3, 11–13], а також до одержаних у цій роботі та в наших попередніх роботах [15, 16] експериментальних доказів дія МП на зразки Si призводить до розпаду хімічних зв'язків Si–O та до утворення “нових” комплексів точкових дефектів, а саме киснево-вакансійних (O–V) комплексів. Вакансії, що існують у кремнії, зв'язуються в “нові” КТД (O–V). Це спричиняє суттєве зменшення концентрації вакансій у приповерхневих шарах Si та зменшення внутрішніх напружень стиснення, пов'язаних з існуванням та рухом вакансій. Останнє й призводить до відповідного зменшення мікротвердості, а отже до появи магнітомеханічного ефекту.

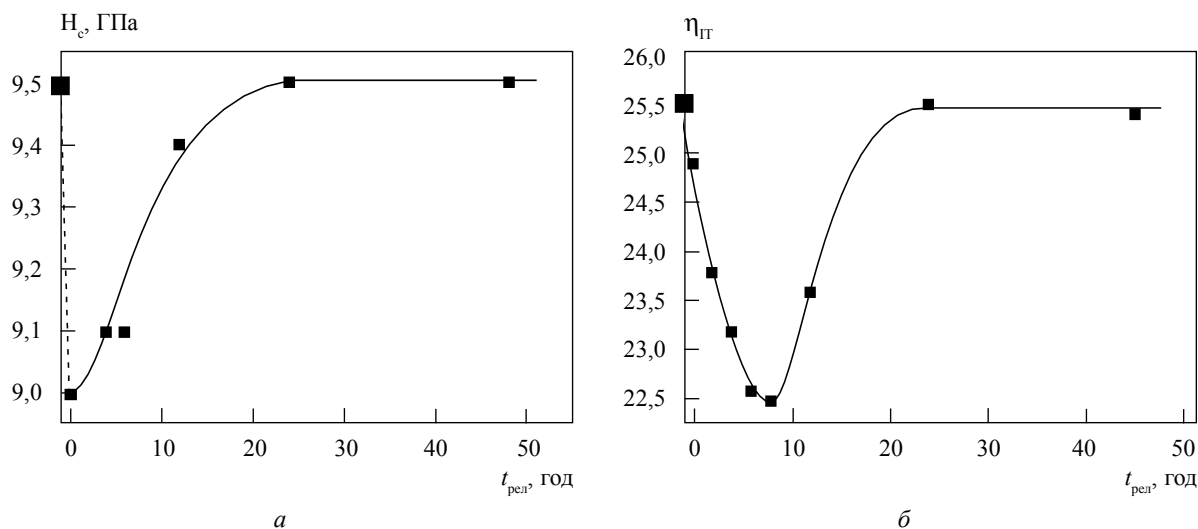


Рис. 2. Залежність механічних характеристик зразків монокристалічного Si від часу, що минув після завершення магнітної обробки: зміни мікротвердості (а); зміни коефіцієнта пружності (б). ■ – вихідне значення досліджуваних характеристик. Навантаження на індентор $P_{\text{інд}} = 100$ г

Як видно з рис. 2, досліджувані в цій роботі мікромеханічні характеристики протягом часу, що минув після завершення МО, поступово релаксують і згодом набувають початкових (вихідних) значень. Це добре корелює з результатами досліджень ЕПР-спектрів, які свідчать про те, що структура, котра виникає внаслідок магнітної дії, є метастабільною. Метастабільність структури й призводить до її релаксації через 12 діб після завершення МО.

Таким чином, у роботі виявлено, що завдяки дії слабого магнітного поля модифікується реальна структура кристалів кремнію й змінюються такі структурно-залежні механічні характеристики приповерхневих шарів Si, як мікротвердість, коефіцієнти пружності та пластичності.

Окрім зміни мікромеханічних властивостей, у нашій роботі також було виявлено зумовлену дією магнітного поля зміну електрофізичних властивостей монокристалічного Si. Ми досліджували зміни мікрохвильових утрат, які пов'язано зі зміною поверхневого імпедансу та які виникали за рахунок зміни поверхневої наноструктури кристалів Si при тривалій дії слабого постійного МП. На рис. 3 наведено залежність величини мікрохвильових утрат від

часу витримки зразків Si в магнітному полі та подальшу зміну мікрохвильових (МХ) втрат після завершення дії МП. Величину МХ-втрат (А) нормовано до величини МХ-втрат до початку дії МП (A_0).

Як видно з рис. 3, протягом кількох перших діб дії МП спостерігається відносна стабільність величини МХ-втрат. Далі (через 4–5 діб) відбувається досить різке (до 20%) зростання величини МХ-втрат із наступним плавним зростанням і стабілізацією на рівні 23–24%. Після завершення дії МП на зразок Si впродовж наступних 4–5 діб спостерігається збереження величини МХ-втрат із подальшим зменшенням до початкового рівня ($A/A_0 = 1$) через 9–11 діб.

На основі модельних уявлень та експериментальних результатів, наведених у літературі [2, 3, 11–13] та в наших роботах [15, 16], можна припустити такий механізм, який лежить в основі ефекту зміни поверхневого імпедансу при дії слабого магнітного поля. МП не лише викликає дисоціацію кремній-кисневих нанокластерів Si–O, що вже зазначено вище, але й спричиняє послаблення та розпад хімічних зв'язків у групах Si–OH, котрі, як відомо, присутні в монокристалах кремнію. Імовірно, що МП призводить до розриву зв'язку O–H з утво-

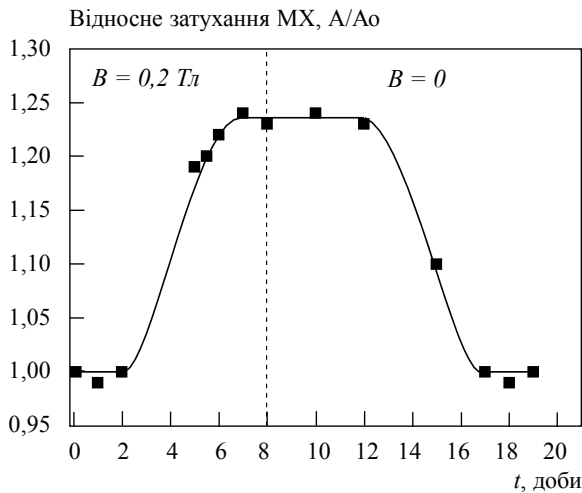
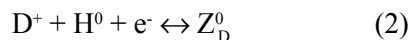


Рис. 3. Залежність мікрохвильових утрат у монокристалічному Si від тривалості дії МП та від часу, що минув після завершення дії МП

ренням дефектів типу $\equiv\text{Si}-\text{O}$. Унаслідок такої дисоціації можливе утворення не місткових кисневих дефектів та водню. Таке руйнування зв'язків водню з атомами O та Si й подальша дифузія атомів водню, яка стимулюється викликаною дією МП дифузійною нестійкістю [3], можуть спричинити пасивацію воднем як акцепторних, так і донорних станів, які завжди наявні в кристалах кремнію у вигляді власних точкових дефектів (зокрема власних міжвузлових атомів) і залишкових домішок металів (Ni, Co, Ti, Mn, Mg, Fe і т. ін.), а також у вигляді обірваних поверхневих електронних станів (ПЕС). Реакції зв'язування нейтральних атомів водню H з електрично активними донорами D й акцепторами A в нейтральні комплекси Z_D та Z_A з огляду на участь у цих реакціях електронів і дірок призводять до утворення нейтрального комплексу:



Ліва частина реакції (2) відповідає двом процесам — дифузійному наближенню атома водню до донора й захопленню електрона. При цьому не виключено пасивацію на поверхні обірваних зв'язків атомів кремнію воднем, унаслідок чого утворюється хімічний зв'язок Si-H у вигляді різних структурних груп (SiH_1 , SiH_2 , SiH_3). Цей процес пасивації спричиняє утворення но-

вих електрично нейтральних дефектних конфігурацій, які включають атоми водню. Це, в свою чергу, призводить до зникнення електронних рівнів різноманітних акцепторних і донорних центрів монокристалічного кремнію, наслідком чого є описаний у роботі ефект зростання під дією магнітного поля поверхневого імпедансу та відповідно зростання мікрохвильових утрат.

Релаксацію виявленого нами ефекту зміни величини мікрохвильових утрат після завершення дії МП може бути пов'язано з тим, що, ймовірно, терми зв'язку кремнію з воднем, які утворено під впливом МП, є метастабільними й ці терми через певний час руйнуються як метастабільні стани. Тобто процес пасивації воднем акцепторних і донорних станів має оборотний характер, що зумовлює оборотний характер виявленого ефекту зміни величини мікрохвильових утрат.

Отже, виявлені в роботі механізми ефектів зміни мікроемеханічних та електрофізичних властивостей монокристалічного кремнію може бути пов'язано із впливом МП на стабільність хімічних зв'язків у нанокластерах структурних дефектів. Цей механізм і забезпечує модифікацію структури та зміну структурно-залежних властивостей монокристалічного кремнію.

Результати, отримані в цій роботі із залученням методу електронного парамагнітного резонансу, методу мікротвердості та методу мікрохвильових утрат, доповнюють висновки наших попередніх досліджень і підтверджують літературні гіпотези, відповідно до яких слабе МП спроможне спричинити істотну модифікацію структури нанокластерів дефектів монокристалічного кремнію.

Автори висловлюють щирю подяку докторові фізико-математичних наук Васильєву М.О. та членові-кореспонденту НАН України Фірстову С.О. за сприяння й допомогу під час проведення експериментальних досліджень.

В работе изучается возможность модификации наноструктуры кремния под влиянием слабого постоянного магнитного поля. Показано, что структура и структурно-зависимые свойства Si (микромеханические и электрофизические) в результате действия магнитного поля претерпевают существенные изменения. Установлено, что релаксация исследуемых экспериментальных ха-

рактических (ЭПР-спектры, микротвердость, коэффициенты упругости и пластичности, микроволновые потери) после магнитной обработки коррелирует с релаксацией метастабильных состояний нанокластеров структурных дефектов и восстановлением исходной структуры.

Ключевые слова: монокристаллический кремний, магнитное поле, нанокластеры структурных дефектов, микротвердость, микроволновые потери, ЭПР, релаксация структурных дефектов

The possibility of silicon nanostructure modification by influence of a weak constant magnetic field is studied. It has been shown that structure and structurally-dependent properties of Si (micromechanical and electrophysical) undergo essential changes due to the action of a magnetic field. It has been found that relaxation of investigated experimental characteristics (EPR-spectra, microhardness, coefficient of elasticity and plasticity, microwave losses) after magnetic treatment correlates with a relaxation of metastable states of nanoclusters which consist of structural defects and restoration of initial structure.

Key words: monocrystalline silicon, magnetic field, nanoclusters of structural defects, microhardness, microwave losses, EPR, relaxation of structural defects

1. *О движении дислокаций в кристаллах NaCl под действием постоянного магнитного поля / Альшиц В.И., Даринская Е.В., Перекалина Т.М., Урусовская А.А. // ФТТ. — 1987. — 29, № 2 — С. 467–471.*
2. *Бузыкин В.Н., Дацко О.И., Постников С.Н. Процессы долговременной релаксации реальной структуры кремния после ее обработки импульсным магнитным полем // Электронная обработка материалов. — 1993. — № 2. — С. 16–19.*
3. *Левин М.Н., Зон Б.А. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы Cz-Si // ЖЭТФ. — 1997. — 111, № 4. — С. 1373–1397.*
4. *О влиянии постоянного магнитного поля на электропластический эффект в кристаллах кремния / Макара В.А., Стебленко Л.П., Горидько Н.Я. и др. // ФТТ. — 2001. — 43, № 3. — С. 462–465.*
5. *Эффекты магнитного воздействия на механические свойства и реальную структуру немагнитных кристаллов / Урусовская А.А., Альшиц В.И., Смирнов А.Е., Беккауер Н.Н. // Кристаллография. — 2003. — 48, № 5. — С. 855–872.*
6. *Влияние магнитного поля на стартовые напряжения и подвижность индивидуальных дислокаций в кремнии / Бадылевич М.В., Иунин Ю.Л., Кведер В.В. и др. // ЖЭТФ. — 2003. — 124, № 3. — С. 664–669.*
7. *Магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния / Осипьян Ю.А., Моргунов Р.Б., Баскаков А.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. — 2004. — 79, № 3–4. — С. 158–162.*
8. *Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел // ФТТ. — 2004. — 46, № 5. — С. 769–803.*
9. *Моргунов Р.Б. Спиновая микромеханика в физике пластичности // УФН. — 2004. — 174, № 2. — С. 131–153.*
10. *Magnetic-field-induced modification of properties of silicon lattice defects / Makara V.A., Steblenko L.P., Kolchenko Yu.L. et al. // Solid State Phenomena. — 2005. — 108–109. — P. 339–344.*
11. *Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // УФН. — 1988. — 155, № 1. — С. 3–45.*
12. *Молоцкий М.И. Отрицательный магнитопластический эффект в немагнитных кристаллах // ФТТ. — 1993. — 35, № 11. — С. 11–14.*
13. *Бучаченко А.Л. Магнитопластичность диамагнитных кристаллов в микроволновых полях // ЖЭТФ. — 2007. — 132, № 3. — С. 673–679.*
14. *Чернушенко А.М., Майбородин А.В. Измерение параметров электронных приборов дециметрового и сантиметрового диапазонов волн. — М.: Радио и связь, 1986. — 255 с.*
15. *Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состояния и микротвердости кристаллов кремния / Макара В.А., Васильев М.А., Стебленко Л.П. и др. // ФТП (принято до друку).*
16. *Вплив магнітної обробки на мікротвердість та структуру приповерхневих шарів кристалів кремнію / Макара В.А., Васильєв М.О., Стебленко Л.П. та ін. // Фізика і хімія твердого тіла (принято до друку).*