

С.І. Мудрий¹, Р.О. Кулик¹, Л.П. Стебленко², О.В. Коплак², С.М. Науменко²,
Ю.Л. Кобзар², А.М. Курилюк²

Зміни внутрішніх напружень та параметру ґратки кристалів кремнію, стимульовані комбінованою дією рентгенівського опромінення та магнітного поля

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет,
проспект Академіка Глушкова 2, корпус 1, 03680 Київ, Україна,
e-mail: Yu.L.Kolchenko@univ.kiev.ua, Kurylyuk_a@univ.kiev.ua

В роботі виявлені стимульовані комбінованою дією слабоінтенсивного рентгенівського опромінення та магнітного поля зміни внутрішніх напружень та параметру ґратки в кристалах кремнію. Зафіксовані зміни можуть бути пов'язані з протіканням процесів структурної релаксації.

Ключові слова: кремній, магнітне поле, рентгенівське опромінення, внутрішні напруження, параметр ґратки, структурні дефекти.

Стаття постуила до редакції 15.04.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Впродовж багатьох років постійний інтерес викликає модифікація структури та властивостей кремнію за допомогою малодозового радіаційного, зокрема, рентгенівського впливу [1 - 4]. В останні роки інтенсивно досліджуються також зміни в структурі та у властивостях кремнію при дії слабких магнітних полів [5 - 10]. Більшість радіаційних дефектів кремнію є парамагнітними дефектами. Метою даної роботи є вивчення явищ, які виникають в кристалах кремнію при комбінуванні рентгенівського опромінення та магнітного поля. Ці явища представляють науковий інтерес, проте фактично не досліджені в літературі. Вивчення комбінованого рентгенівського та магнітного впливу на кристали Si є актуальним не лише з наукової, але й з практичної точки зору, оскільки дає можливість досить чітко прогнозувати поведінку фізичних характеристик кристалів кремнію в умовах дії магнітного поля та опромінення, тобто в екстремальних умовах, в яких часто експлуатуються виготовлені на основі кремнію напівпровідникові прилади.

I. Методика експерименту

В роботі вивчались зразки кремнію, вирощені по методу Чохральського, які мали n-тип провідності і були леговані фосфором до питомого опору $\rho = 4,5$ Ом·см. В дослідженнях були використані дві групи зразків Si. Зразки з першої групи піддавались дії слабоінтенсивного рентгенівського опромінення PO ($D \approx 10^4$ Р) до початку магнітної обробки (МО), тобто комбінована обробка здійснювалась в послідовності «PO + МО». Зразки другої групи опромінювались рентгенівськими променями після проведення МО і, таким чином, комбінована обробка проводилась у зворотній послідовності, а саме у послідовності типу «МО + PO». Магнітна обробка полягала в тривалій ($t = 7$ діб) витримці зразків Si в слабкому постійному магнітному полі (МП) з індукцією $B = 0,17$ Тл. Слід зазначити, що поверхня кремнію в обох групах зразків містила шар природного окислу (окисну плівку SiO₂) товщиною 5 нм. Фактично, зразки представляли собою структуру типу Si-SiO₂. Досліджувані в роботі зразки Si, які пройшли комбіновані обробки, піддавались вимірам параметра ґратки. Постійна ґратки a вимірювалась рентгенографічним методом (на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3) по відбиттю від площин (111), (222), (333) CuK _{α} - випромінювання. Для

реєстрації інтенсивності дифракційної картини в дифрактометрі ДРОН-3 використовувався електронно-обчислювальний комплекс УЕВУ - М2, спряжений з ЕОМ на основі персонального комп'ютера IBM - 486. Система автоматичного управління забезпечує роботу дифрактометра як в неперервному режимі з визначеною швидкістю обертання лічильника, так і в дискретному режимі з покроковим скануванням та визначеним часом експозиції в кожній точці вибраного кутового інтервалу. Апаратурна похибка вимірювання кутів дифракції не перевищувала $0,005^\circ$, ціна поділки відліку на цифровому табло блока автоматичного управління БАУ-3 становить $0,01^\circ$.

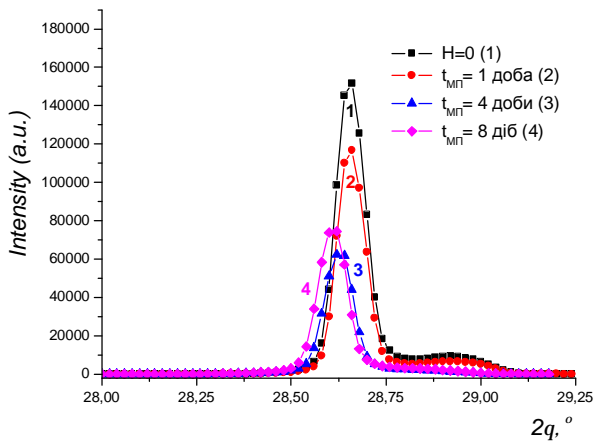


Рис. 1. Крива дифракційного відбиття від площини (111) для вихідних зразків кремнію та зразків Si, які пройшли магнітну обробку після рентгенівської обробки. 1 – вихідний зразок Si; 2, 3, 4 – зразки Si після комбінованої обробки «РО+МО»: час магнітної обробки $t_{MO} = 1$ доба (залежність 2); $t_{MO} = 4$ доби (залежність 3); $t_{MO} = 8$ діб (залежність 4).

II. Результати експерименту та їх обговорення

На рис.1 представлена ілюстрація однієї з одержаних в роботі кривих дифракційного відбиття. Після запису рентгенографічних спектрів розраховувався параметр ґратки для кожного з досліджуваних відбиттів (111), (222), (333). На основі цих розрахунків будувалась залежність $a \sim f(\cos q \cdot ctg q)$ (рис.2). Саме по апроксимації цієї залежності на вісь ординат і визначалось уточнене і найбільш достовірне значення параметра ґратки.

Проведені дослідження засвідчили, що комбінування обробок у будь-якій послідовності приводить до зменшення внутрішніх мікронапружень. Було встановлено також, що комбіновані обробки викликають зміну не тільки пружнонапруженого стану, але й зміну параметру

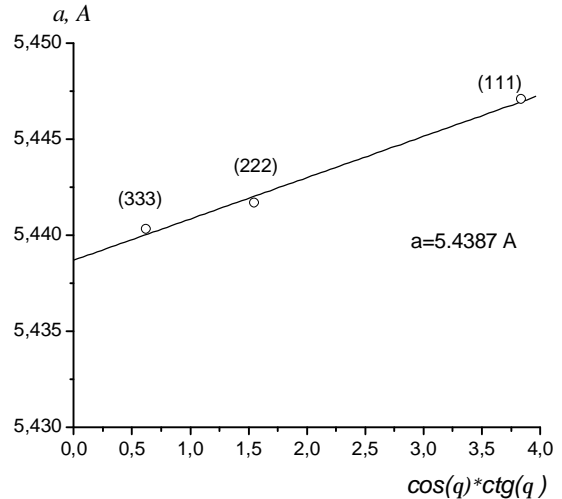


Рис. 2. Залежність, що використовувалась для розрахунку параметра ґратки зразків кремнію, які пройшли комбіновану обробку «РО+МО».

ґратки. При цьому зміни параметра ґратки мали місце лише у тому випадку, коли рентгенівська обробка передувала магнітній обробці, тобто, при комбінуванні обробок у послідовності «РО+МО». Параметр ґратки, який до комбінованої обробки складав величину $a = 5,4266$, після подвійної обробки «РО+МО» зростав до значення $a = 5,4387$. В той же час, у випадку, коли магнітна обробка передувала рентгенівській обробці, тобто при обробці, яка проводилась у послідовності «МО+РО» змінювались лише внутрішні напруження, а змін у величині параметра ґратки не спостерігалось.

Ефект зменшення (релаксації) пружних напружень при обох типах комбінованих обробок і ефект збільшення параметра ґратки при обробці «РО+МО», на наш погляд, пов'язаний з процесами, які протікають як в монокристалічній матриці, так і в природній окисній плівці, притаманній поверхні кремнію.

Розглянемо ці процеси для випадку комбінованої обробки «МО + РО». Згідно з існуючими модельними уявленнями [11, 12], магнітна обробка в слабкому МП може приводити до розпаду хімічних зв'язків у комплексах точкових дефектів, зокрема, в квазімолекулах Si-O-Si та в оксидних комплексах (SiO_x -преципітатах). Тим самим, МП приводить до дисоціації поверхневої природної окисної плівки та до зменшення пов'язаних з наявністю плівки напружень у поверхневих шарах Si. Отже, при обробці «МО+РО» попередня дія МО руйнує плівку і приводить до релаксації мікронапружень. На наш погляд, релаксація напружень відбувається не лише за рахунок руйнування джерела мікронапружень – окисної плівки, але й за рахунок викликаної МО модифікації реальної структури Si. Відомо [6], що магнітне поле стимулює міждефектні реакції, в результаті яких протікає процес зв'язування утворених при розпаді SiO_x -преципітатів ізольованих вакансій та міжвузлових атомів кисню у «нові» комплекси, а саме киснево-вакансійні комплекси

типу O-V, які одержали назву A-подібних дефектів. Стимульований магнітною дією перехід ізольованих вакансій у зв'язаний у комплекси стан приводить до зменшення зон стиснення, існування яких обумовлене процесом утворення та руху вакансій. Зазначений процес структурних перетворень, які викликані дією магнітного поля, приводить до зменшення внутрішніх мікронапружень в кристалах кремнію. Перелічені процеси, стимульовані магнітною обробкою, приводять до нівелювання мікронапружень існуючих як на границі структури Si-SiO₂, так і мікронапружень, існуючих в монокристалічній кремнієвій матриці. На наш погляд, дія послідовного після МО рентгенівського опромінення на кристали Si, подібно до магнітної дії також повинна приводити до зменшення внутрішніх напружень. Дійсно, як відомо, РО викликає появу первинних та вторинних радіаційних дефектів (РД), зокрема, А- та Е-дефектів, тобто комплексів типу «кисень-вакансія» (O - V), «фосфор-вакансія» (P - V). Цілком імовірно, що утворення вторинних РД та зв'язування вакансій у комплекси P - VO, O - V в результаті дії рентгенівського опромінення на кремній супроводжується зниженням в цих кристалах внутрішніх напружень. Отже, обумовлена дією рентгенівського опромінення релаксація внутрішніх напружень в кремнії також пов'язана з структурною релаксацією (появою вторинних радіаційних дефектів).

Не виключено, що у випадку, коли подвійна (комбінована) обробка здійснюється у послідовності «МО+РО», послідовно після МО РО лише стабілізує структуру, яка утворилася при дії МП, зокрема, стабілізує метастабільні А-подібні дефекти (O - V комплекси). Міждефектні реакції між А-подібними дефектами і вакансіями та реакції між А-подібними дефектами і міжвузловими атомами кисню, які, як і вакансії, є первинними РД, приводять до утворення більш стабільних комплексів типу O - V₂, O - V₃, O₂ - V, O₃ - V і т.п. Можна припустити, що дані комплекси є потужними структурними утвореннями, які спричиняють появу напружень стиснення. Напруження стиснення компенсують напруження розтягу, які обумовлені процесом переходу ізольованих вакансій у зв'язаний стан і утворенням комплексів. Компенсація мікронапружень і є причиною того, що при обробці типу «РО+МО» зміна параметра ґратки не спостерігається.

Можна припустити також, що при обробці «РО+МО» певна частина первинних РД, а саме частина вакансій і міжвузлових атомів анігілює в процесі рекомбінації між собою та в процесі їх взаємодії з магнітоактивованою поверхнею Si. В силу цієї обставини при обробці «МО + РО» за рахунок інтенсифікації міждефектних реакцій між первинними РД і А-подібними дефектами, а також між первинними РД і поверхнею, вторинні РД не встигають утворюватись, або ж їх кількість настільки мала, що вона не позначається на зміні параметра ґратки.

Протилежна ситуація виникає у випадку обробки «РО + МО». Як уже зазначалось, комбінування

обробок у послідовності «РО + МО» викликає не лише зміну мікронапружень, але й зміну параметра ґратки в протигагу комбінуванню обробки у послідовності «МО + РО». Розглянемо механізм впливу комбінованої обробки «РО + МО» трохи детальніше. Відомо [13], що комплекси точкових дефектів (вторинні РД), які з'являються в кристалах Si в результаті дії радіації, формують стани з магнітним впорядкуванням кооперативного типу. Магнітне впорядкування вторинних РД в кремнії може приводити до наступних наслідків. В наших експериментальних умовах, тобто в умовах комбінованої обробки типу «РО + МО», МО, яка здійснюється після РО, не викликає спін-залежного послаблення і розпаду хімічних зв'язків у магнітовпорядкованих комплексах РД. Отже, МО, що проводиться після РО, приводить до дисоціації плівки SiO₂, але не здатна привести ні до розпаду хімічних зв'язків в комплексах РД, ні до міждефектних реакцій між РД і А-подібними дефектами. В силу цього при подвійній обробці типу «РО + МО» встигають утворитись вторинні РД (O - V, P - V), які, власне, і домінують в кристалах Si. Можна припустити, що наслідком утворення вторинних РД є досить істотне зменшення концентрації ізольованих вакансій і, відповідно, інтенсивна релаксація внутрішніх мікронапружень. Істотне зменшення внутрішніх мікронапружень при обробці «РО + МО» і викликає зміну (зростання) параметра ґратки. Не виключено, що, в протигагу до обробки типу «РО + МО», при обробці «МО + РО» концентрація вакансій зменшується не так суттєво.

Таким чином, при обох варіантах комбінованих обробок має місце зменшення мікронапружень, яке відбувається, по-перше, за рахунок руйнації природної окисної плівки в МП, по-друге, за рахунок зміни структури кристалів Si. При цьому, у випадку комбінованої обробки «МО + РО» в структурі домінують стабільні комплекси O - V₂, O - V₃, O₂ - V, O₃ - V, які не впливають на параметр ґратки. У випадку подвійної обробки «РО+МО» домінують вторинні РД, саме А- та Е-дефекти, тобто комплекси O - V, P - V, які і приводять до зміни параметру ґратки.

На останок зазначимо наступне. Відомо, що найкоротша міжатомна віддаль (d) або довжина валентного зв'язку, пов'язана з енергією решітки (теплотою атомізації) ($\Delta H^0_{\text{атом}}$) обернено пропорційним зв'язком:

$$\Delta H^0_{\text{атом}} = \frac{k}{d^m} = \frac{330}{d^{1,485}} \text{ (для C, Si, Ge)}, \quad (1)$$

де d – найкоротша міжатомна відстань (або довжина валентного зв'язку); k, m – константи.

Виходячи з одержаних в нашій роботі результатів, що стосуються зміни параметра ґратки при комбінуванні обробок у послідовності «РО + МО», можна припустити, що в такому варіанті комбінованих обробок енергія решітки кремнію зменшується у порівнянні з вихідним (контрольним) значенням енергії решітки. В протигагу до зазначеного варіанту, при комбінуванні обробок у

послідовності «МО + РО» енергія решітки залишається незмінною по відношенню до вихідних значень.

інтенсивного рентгенівського опромінення та слабого магнітного поля спричинює зміну внутрішніх мікро напружень та параметру ґратки кристалів кремнію.

2. Встановлено залежність виявлених змін від послідовності комбінування обробок.

Висновки

1. Виявлено, що комбінована дія слабо

- [1] *Springer handbook of nanotechnology*, Ed. V.Bhushan. Springer, 1222p. (2004)
- [2] В.А. Макара, Н. Н. Новиков. Об эффектах упрочнения и разупрочнения щелочно-галлоидных кристаллов при γ - и рентгеновском облучении // *Физика и химия обработки материалов*, (6), сс.137-141 (1973).
- [3] В.И. Альшиц, Е. В. Даринская, О. Л. Козакова. Магнитопластический эффект в облученных кристаллах NaCl и LiF // *ЖЭТФ*, **111** (2), сс.615-626 (1997).
- [4] Н.П. Кулиш, П.А. Максимюк, Н.А. Мельникова, А.П. Онанко, А.М. Струтинский. Влияние рентгеновского облучения на внутреннее трение в кремнии // *ФТТ*, **40** (7), сс.1257-1258 (1998).
- [5] В.Н. О.И. Бузыкин, Дацко, С.Н. Постников. Процессы долговременной релаксации реальной структуры кремния после ее обработки импульсным магнитным полем // *Электронная обработка материалов*, (2), сс. 16-19 (1993).
- [6] М.Н. Левин, Б. А. Зон. Воздействие импульсных магнитных полей на кристаллы Cz-Si // *ЖЭТФ*, **111** (4), сс.1373-1397 (1997).
- [7] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Н.Я. Горидько, В.Н. Кравченко, А.Н. Коломиец. О влиянии постоянного магнитного поля на электропластический эффект в кристаллах кремния // *ФТТ*, **43** (3), сс.462-465 (2001).
- [8] В.А. Гражулис, Ю.А.Осипьян. ЭПР в пластически деформированном кремнии // *ЖЭТФ*, **58** (4), с.1259-1264 (1970).
- [9] Ю.А. Осипьян, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, А.М. Орлов Магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния // *Письма в ЖЭТФ*, **79** (3), сс.158-162 (2004).
- [10] В.А. Макара, А.С. Драненко, Ю.Л. Кольченко, Л.П. Стебленко. Влияние магнитного поля на удельное поверхностное сопротивление кристаллов кремния. // *Металлофизика и новейшие технологии*, **26** (4), сс.509-516 (2004).
- [11] В.А. Макара, М.А. Васильев, Л.П. Стебленко, О.В. Коплак, А.Н. Курилюк, Ю.Л. Кобзарь, С.Н. Науменко. Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состояния и микротвердости кристаллов кремния. // *ФТП*, **42** (9), сс.1061-1064 (2008).
- [12] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // *УФН*, **155** (1), сс.3-45 (1988).
- [13] М.И. Молоцкий. Отрицательный магнитопластический эффект в немагнитных кристаллах // *ФТТ*, **35** (11), сс.11 - 14 (1993).
- [14] В.Б. Неймаш. Процеси трансформації станів домішки кисню в монокристалах кремнію при високоенергетичному опроміненні та термообробках // Дис. докт. фіз.-мат. наук. К. (2007).

S.I. Mudriy¹, Yu.O. Kulyk¹, L.P.Steblenko², O.V. Koplak², S.M. Naumenko²,
Yu.L. Kobzar², A.M. Kuryliuk²

Change of Internal Stress and Lattice Parameter of Silicon Crystals, Stimulated by the Combined Influence of X-ray Irradiation and a Magnetic Field

¹Ivan Franko National University of L'viv, Department of Physics, Dragomanova St., 50, 79005 L'viv, Ukraine

²Taras Shevchenko Kyiv National University, Physics Faculty, Prospekt Glushkova 2, Building 1, 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: Yu.L.Kolchenko@univ.kiev.ua, Kuryliuk_a@univ.kiev.ua

Change of internal pressure and lattice parameter in silicon crystals stimulated by the combined action of X-ray and a magnetic field are revealed. The fixed changes can be connected with course of structural relaxation processes.

Key words: silicon, magnetic field, X-rays, internal pressure, lattice parameter, structural defects.