

## Магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния

Ю. А. Осипьян, Р. Б. Моргунов<sup>1)</sup>, А. А. Баскаков, А. М. Орлов<sup>+</sup>, А. А. Скворцов<sup>+</sup>,  
Е. Н. Инкина<sup>+</sup>, Й. Танимото<sup>\*2)</sup>

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>+</sup> Ульяновский государственный университет, 432970 Ульяновск, Россия

<sup>\*</sup> Institute for Molecular Science, 444-8585, Okazaki, Japan

Поступила в редакцию 16 декабря 2003 г.

После переработки 5 января 2004 г.

Обнаружено резонансное влияние постоянного и скрещенного с ним переменного сверхвысокочастотного магнитных полей на подвижность дислокаций в монокристаллах кремния *p*-типа. Частота переменного и индукция постоянного магнитных полей, при которых наблюдается максимальное упрочнение кристаллов, удовлетворяют условию возбуждения электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в дефектах структуры. Это свидетельствует о том, что первичные элементарные процессы обнаруженных ранее магнитопластических эффектов (влияние постоянного магнитного поля на пластичность) являются спин-зависимыми в кристаллах кремния. Обнаружена анизотропия спектра ЭПР, детектируемого по изменению пробега дислокаций.

PACS: 61.72.Nh

Исследование влияния магнитного поля (МП) на механические свойства ионных кристаллов [1–10] привело к обнаружению пластификации кристаллов, вызываемой возбуждением электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в дефектах структуры в скрещенных постоянном и сверхвысокочастотном (СВЧ) магнитных полях [11]. Это новое физическое явление было предсказано в [10]. В дальнейшем результаты экспериментов по магниторезонансной пластификации кристаллов были подтверждены и использованы в качестве новой методики для исследования спин-зависимых стадий пластичности и косвенного детектирования ЭПР в процессе пластической деформации [12–16]. Установлено, что в ионных кристаллах средний пробег дислокаций [11, 12], микротвердость [13–15] и коэффициент деформационного упрочнения [16] зависят от взаимной ориентации спинов в парах дефектов, определяющей эффективность преодоления локальных препятствий (стопоров) дислокациями. Возможность наблюдения резонансной пластификации кристаллов при температурах, близких к комнатной, обусловлена тем, что длительность жизни короткоживущих состояний дефектов оказывается меньше времени спин-решеточной релаксации [11–16]. Поэтому МП с индукцией  $\sim 1$  Тл способны влиять как на кинетику агрегирования па-

рамагнитной примеси, от которой зависит появление тех или иных типов дислокационных стопоров [17–20], так и на процесс установления или разрыва ковалентных связей между парамагнитным центром на линии дислокации и локальным препятствием в объеме ионного кристалла [1–10].

До настоящего времени ЭПР, стимулирующий изменение пластичности, наблюдали только в ионных кристаллах. Неизвестно, можно ли повлиять на пластичность других типов твердых тел, например, с ковалентным типом связи, возбуждая в них электронный спиновый резонанс. Ответ на этот вопрос имеет принципиальное значение, поскольку возможность селективного частотно-настроенного управления пластической деформацией кристаллов, характеризующихся различными механизмами движения дислокаций и электронной структурой, свидетельствовала бы об универсальном характере участия спинов в формировании механических свойств кристаллов.

Подвижность дислокаций в монокристаллах Si (самом распространенном элементарном полупроводнике) определяется не только локальными стопорами, но и потенциальным рельефом Пайерлса [21]. Имеется несколько сообщений о разупрочнении легированных кристаллов Si с дислокациями после воздействия постоянного МП с индукцией  $\sim 1$  Тл [22–26]. Однако само по себе наличие магнитопластического эффекта в постоянном магнитном поле еще не

<sup>1)</sup> e-mail: morgunov@issp.ac.ru

<sup>2)</sup> Y. Tanimoto.

означает, что МП влияет на подвижность дислокаций путем переориентации спинов дефектов в Si. Влияние магнитного поля на спин-зависимые процессы в ядрах дислокаций в кремнии было обнаружено ранее [27, 28], однако возможность управления механическими свойствами кремния путем “переключения” взаимной ориентации спинов дефектов в магнитном поле до сих пор не исследована. Цель настоящей работы заключается в исследовании подвижности дислокаций в монокристаллах Si *p*-типа после одновременного воздействия скрещенных постоянного и микроволнового магнитных полей при таком соотношении частоты СВЧ поля  $\nu$  и индукции постоянного МП  $B_0$ , когда выполняется условие ЭПР:  $g\mu_B B_0 = h\nu$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $h$  – постоянная Планка,  $g \sim 2$  –  $g$ -фактор.

В экспериментах использовали легированные бором полированные пластины кремния диаметром 100 мм, выращенного по методу Чохральского, с удельным сопротивлением 1 Ом·см. После выращивания и полировки пластины в течение нескольких лет не подвергались внешним воздействиям. Из них перпендикулярно основному базовому срезу вырезали образцы размером  $32 \times 10 \times 0.48$  мм, ориентированные таким образом, чтобы большая грань соответствовала плоскости (100). Эту грань использовали для нанесения царапины вдоль длинной стороны кристалла, параллельной направлению [011] (рис.1). После этой процедуры образец помещали в прямо-

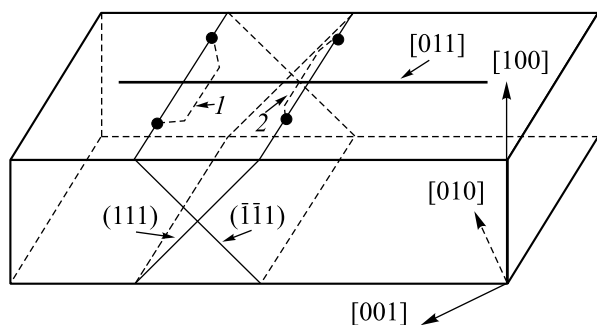


Рис.1. Схема, иллюстрирующая дислокационные полупетли в монокристаллах кремния вблизи поверхности (100) при нагружении четырехточечным изгибом вокруг направления  $[0\bar{1}1]$ . 1 и 2 – дислокационные полупетли, расположенные в плоскостях скольжения (111) и  $(1\bar{1}\bar{1})$ , соответственно. Толстой сплошной линией показана царапина, нанесенная вдоль направления [011]. Выходы полупетель дислокаций на поверхность (100), выявляемые химическим травлением, показаны черными точками

угольный резонатор, который был согласован с магнетроном на постоянной частоте  $\nu = 9.6$  ГГц и на-

ходился между полюсами электромагнита. Аттенуатор позволял регулировать СВЧ мощность в резонаторе в диапазоне  $P \sim 0.3$ –15 Вт. После экспозиции в МП в течение 30 мин, всегда производимой при комнатной температуре, образцы извлекали из резонатора и спустя 3 мин деформировали четырехточечным изгибом вокруг направления  $[0\bar{1}1]$  при температуре  $675^\circ\text{C}$ . Контрольные образцы, не подвергавшиеся действию магнитных полей, также выдерживали в течение 33 мин между введением дислокаций и деформированием. При деформировании поверхность (100) подвергалась действию растягивающего механического напряжения 58 МПа, постоянного вдоль исследуемой части кристалла и одинакового во всех опытах. При этом, согласно [29], активировались четыре системы скольжения дислокаций: (111)  $[1\bar{1}0]$ , (111)  $[10\bar{1}]$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$   $[\bar{1}0\bar{1}]$ ,  $(1\bar{1}\bar{1})$   $[110]$ . В результате нагружения образца при температуре  $675^\circ\text{C}$  в его приповерхностном слое возникали дислокационные полупетли, состоящие из двух 60-градусных сегментов и фрагмента винтовой дислокации, расположенного параллельно поверхности (100) (рис.1).

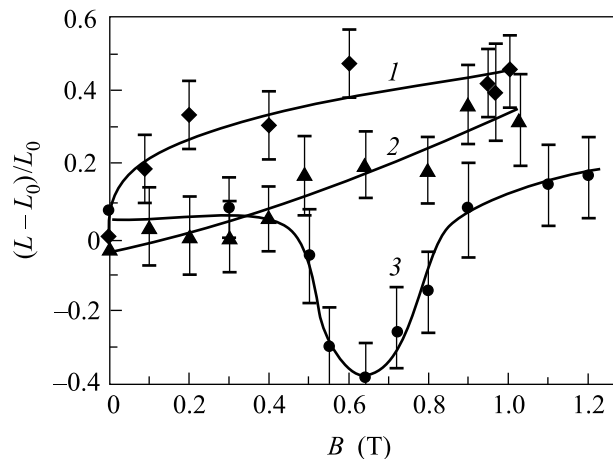


Рис.2. Зависимости относительного пробега дислокаций под действием механической нагрузки от индукции постоянного магнитного поля  $B_0$ , прикладываемого перед нагружением: 1 – в отсутствие СВЧ поля, 2 – при совместном действии постоянного и СВЧ магнитных полей в ориентации  $B_0 \parallel B_1$ , 3 – при совместном действии постоянного и СВЧ магнитных полей в ориентации  $B_0 \perp B_1$ . Мощность СВЧ в резонаторе  $\sim 0.3$  Вт. Во всех опытах  $B_0 \parallel [100]$

После деформирования кристалла его охлаждали до комнатной температуры и производили селективное химическое травление, выявляющее положения выходов линий дислокаций на поверхность, с помощью стандартного набора реактивов [22–25]. Изме-

рение пробегов 60-градусных участков фронтальных дислокаций было выполнено с помощью оптического микроскопа. Поскольку амплитуда СВЧ магнитного поля в резонаторе не была одинаковой вдоль длины образца, для получения каждой точки на зависимостях среднего пробега дислокаций  $L$  от  $B_0$  использовался небольшой участок кристалла размером не более 5 мм, расположенный в пучности СВЧ магнитного поля. Использование 3–4 образцов, подвергнутых действию МП в одинаковых условиях, позволяло для каждой точки на графиках накопить статистику пробегов дислокаций ( $\sim 200$  измерений), обеспечивающую разброс  $L$ , не превышающий 15%. Таким образом, методика измерений была сходна со стандартной процедурой получения спектров ЭПР, за исключением того, что в качестве отклика на резонанс использовалась не поглощенная образцом СВЧ мощность, а пробеги дислокаций, а вместо непрерывной развертки постоянного МП производили дискретную последовательность измерений на разных образцах с шагом  $\sim 0.1$  Тл.

Средний пробег дислокаций в кристаллах, не подвергавшихся действию МП, по данным, полученным усреднением по нескольким образцам, составлял  $L_0 = 300 \pm 15$  мкм и использовался в качестве начала отчета для измерения прибавки пробегов после экспозиции кристаллов в МП. В качестве меры воздействия МП на пластичность использовали величину  $(L - L_0)/L_0$ , где  $L$  – средний пробег фронтальных дислокаций после экспозиции кристаллов в МП.

В отсутствие СВЧ поля рост постоянного МП, направленного вдоль  $[100]$ , вызывал монотонное увеличение  $(L - L_0)/L_0$  (рис.2, зависимость 1). То есть после экспозиции кристаллов в одном только постоянном МП наблюдается разупрочнение кристаллов, сходное с тем, о котором сообщалось ранее в [22–26]. Присутствие СВЧ магнитного поля мощностью  $P \sim 0.3$  Вт радикально изменяет зависимость  $L(B_0)$ . Если магнитная компонента СВЧ поля  $\mathbf{V}_1$  направлена перпендикулярно вектору индукции постоянного МП  $\mathbf{V}_0 \parallel [100]$ , зависимость величины  $(L - L_0)/L_0$  от  $B_0$  становится немонотонной. При  $B_0 = 0.6$  Тл наблюдается ее резкое (двукратное) уменьшение по сравнению с опытами без СВЧ поля (рис.2., зависимость 3) На рис.3 приведены фотографии контрольного образца и подвергнутого действию СВЧ и постоянного МП в условиях, соответствующих минимуму зависимости 3, приведенной на рис.2. Если  $\mathbf{V}_1 \parallel \mathbf{V}_0$ , зависимость относительного изменения пробега дислокаций от  $B_0$  снова становится монотонной (рис.2, зависимость 2), однако она лежит немного ниже зависимости, полученной в отсутствие СВЧ поля.

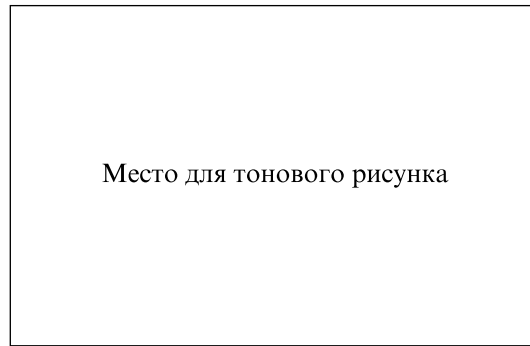


Рис.3. Фотографии поверхностей (100) кристаллов Si, подвергнутых механическому нагружению и химическому травлению: слева – контрольный образец, не подвергавшийся действию МП, справа – после совместного действия постоянного МП  $B_0 = 0.6$  Тл и СВЧ магнитного поля в ориентации  $\mathbf{V}_0 \perp \mathbf{V}_1$ . Во всех опытах  $\mathbf{V}_0 \parallel [100]$ , мощность СВЧ в резонаторе  $\sim 0.3$  Вт

Если установить фиксированное значение  $B_0 = 0.6$  Тл и измерять зависимость  $(L - L_0)/L_0$  от положения исследуемого участка кристалла в резонаторе, то обнаруживается, что максимальное упрочнение кристалла в скрещенных постоянном и СВЧ магнитных полях достигается в пучности магнитного поля.

Цель следующего типа опытов заключалась в исследовании анизотропии эффекта резонансного упрочнения кристаллов. Для одновременного исследования роли СВЧ мощности ее значение было выбрано  $\sim 15$  Вт. Постоянное и СВЧ магнитные поля были перпендикулярны друг другу. Изменилась лишь ориентация кристалла в резонаторе. В ориентации  $\mathbf{V}_0 \parallel [100]$  наблюдается минимум величины  $(L - L_0)/L_0$  вблизи  $B_0 = 0.5–0.6$  Тл, причем увеличение мощности в 50 раз почти не изменило пробегов дислокаций (рис.4). Однако в ориентации  $\mathbf{V}_0 \parallel [0\bar{1}1]$  минимум относительного изменения пробегов дислокаций обнаруживается при  $B_0 = 0.3$  Тл (рис.4).

Одно из главных отличий полученных результатов от экспериментов с ионными кристаллами [11–16] заключается в том, что в наших опытах наблюдается уменьшение пробегов дислокаций под действием постоянного и микроволнового МП, а не их увеличение. Исчезновение резонансного упрочнения кристаллов при параллельной ориентации векторов  $\mathbf{V}_1$  и  $\mathbf{V}_0$  и наличие упрочнения при  $\mathbf{V}_1 \perp \mathbf{V}_0$  однозначно свидетельствуют о том, что причиной изменения подвижности дислокаций является возбуждение электронного парамагнитного резонанса и спиновых переходов в дефектах структуры. В проверочных опытах

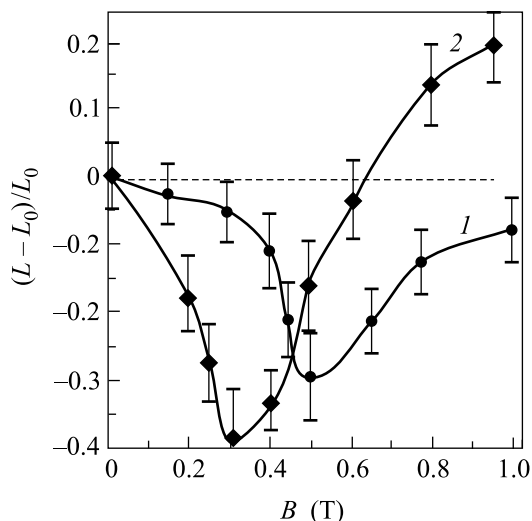


Рис.4. Зависимости среднего пробега дислокаций под действием механической нагрузки от индукции постоянного магнитного поля  $\mathbf{B}_0 \perp \mathbf{B}_1$ , прикладываемого перед нагружением: 1 – в направлении  $[100]$ ; 2 – в направлении  $[0\bar{1}1]$ . Мощность СВЧ в резонаторе  $\sim 15$  Вт

было установлено, что сам по себе нагрев кристалла на  $5\text{--}10^\circ\text{C}$ , созданный вместо обработки кристалла в МП, не приводит к изменению пробегов дислокаций при последующем нагружении. Возможный нагрев образца в СВЧ поле не превышал  $0.1^\circ\text{C}$ . Таким образом, обнаруженный нами эффект при  $P \sim 0.3$  Вт не сводится к тривиальному нагреву кристаллов, а для его интерпретации необходимо привлекать представления о спин-зависимых переходах в короткоживущих парах дефектов.

Значение  $B_0 \sim 0.6$  Тл, при котором наблюдается резонансное упрочнение в ориентации  $\mathbf{B}_0 \parallel [100]$  при  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$ , позволяет оценить величину эффективного  $g$ -фактора  $g_{[100]} \sim 1.1$ , пользуясь условием ЭПР:  $g\mu_B B_0 = h\nu$ , где  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $h$  – постоянная Планка. В отличие от ионных кристаллов [12–16], в наших опытах наблюдается только один резонансный пик. Это может означать, что электронные спины дефектов-компонент магниточувствительной пары равны  $S_e = 1/2$ . Эффективный  $g$ -фактор в ориентации  $\mathbf{B}_0 \parallel [0\bar{1}1]$  при  $\mathbf{B}_1 \perp \mathbf{B}_0$  составляет  $g_{[0\bar{1}1]} \sim 2.3$ . Различие величины эффективных  $g$ -факторов в  $\sim 2$  раза ( $g_{[100]} = 1.21$  и  $g_{[0\bar{1}1]} = 2.43$ ) наблюдалось ранее [30] при исследовании классического ЭПР, детектируемого по поглощению СВЧ мощности, в кремнии  $p$ -типа, легированным атомами бора. Совпадение  $g$ -факторов, полученных авторами [30] из измерений классического сигнала ЭПР, со значениями  $g$ -факторов, полученных нами в данной работе, свидетельствует о том, что атомы бора входят в со-

став магниточувствительных дефектов, а первичными процессами, вызывающими магниторезонансное упрочнение, являются инициируемые СВЧ спиновые переходы в этих дефектах.

В настоящее время трудно ответить на вопрос о природе исследуемых магниточувствительных дефектов в Si. Поскольку в [25] магнитоэластический эффект был обнаружен только в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, и отсутствовал в кристаллах Si, выращенных методом бестигельной зонной плавки, можно предположить, что помимо атомов акцептора в состав исследуемых комплексов могут входить неравновесные комплексы кислорода. Вероятнее всего, переход в неравновесное состояние в наших опытах мог произойти на стадии нанесения царапины и локального разрушения материала. Хорошо известно, что этот процесс при комнатной температуре в атмосфере кислорода приводит к появлению многочисленных парамагнитных центров в окрестности царапины [31].

Расчет энергий связи различных комплексов бора, которые могут образовывать химическую связь с межузельными атомами кремния, показывает [32], что имеется резкая зависимость энергии связи этих комплексов от зарядового состояния атомов бора. При изменении зарядового состояния атома бора (захват электрона или дырки) комплекс атомарно трансформируется в более стабильное энергетически выгодное состояние [32]. От атомарной структуры комплексов, образовавшихся после структурной релаксации, чувствительной к МП, может сильно зависеть эффективность их преодоления, стартовые напряжения и, в конечном итоге, пробег фронтальных дислокаций.

Магниточувствительные комплексы могут образовываться не только в объеме кристалла вблизи царапины, но и в ядрах дислокаций, образующихся при нанесении царапины, а также в аморфном кремнии вблизи поверхности кристалла. Зарождение дислокационных полупетель при нанесении царапины на поверхность (100) кремния  $p$ -типа при комнатной температуре было экспериментально обнаружено с помощью атомно-силовой микроскопии в работе [33].

Таким образом, обнаружено магниторезонансное упрочнение монокристаллов кремния  $p$ -типа в скрещенных постоянном и СВЧ магнитных полях. Это показывает, что структурная релаксация магниточувствительных комплексов, ответственных за магнитоэластический эффект в кристаллах Si, является спин-зависимым процессом. Обнаружена анизотропия резонансного влияния МП на пластичность кристаллов, характеризующая локальную симметрию маг-

ниточувствительных центров, определение атомарного строения которых требует дальнейших исследований.

Работа выполнена в рамках Президентской программы государственной поддержки ведущих научных школ (проект # 00-15-96703) и исследований молодых ученых-докторов наук (проект # MD-332.2003.02), а также гранта ФЦП "Интеграция" (мероприятие 1.2, # 33418).

Авторы выражают благодарность проф. В. В. Кведеру за плодотворные дискуссии и доктору физ.-математ. наук С. З. Шмураку за помощь в проведении экспериментов.

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская, ФТТ **29**, 467 (1987).
2. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, О. Л. Казакова, ЖЭТФ **111**, 615 (1997).
3. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Письма в ЖЭТФ **61**, 583 (1995).
4. В. И. Альшиц, Н. Н. Беккауэр, А. Е. Смирнов, А. А. Урусовская, ЖЭТФ **115**, 951 (1999).
5. Н. А. Тяпунина, В. Л. Красников, Э. П. Белозерова, ФТТ **6**, 1035 (1999).
6. Б. И. Смирнов, Н. Н. Песчанская, В. И. Николаев, ФТТ **43**, 2154 (2001).
7. Н. В. Загоруйко, Кристаллография **10**, 81 (1965).
8. П. Ф. Биаджи, Н. И. Гершензон, Д. О. Зилпимиани и др., ФТТ **32**, 2328 (1990).
9. Е. В. Коровкин, Письма в ЖЭТФ **35**, 481 (1982).
10. M. Molotskii and V. Fleurov, Phil. Mag. Lett. **73**, 11 (1996).
11. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, ЖЭТФ **115**, 605 (1999).
12. Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков, Й. Танимото, ЖЭТФ **119**, 354 (2003).
13. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, И. Н. Трофимова, Д. В. Якунин, ФТТ **45**, 257 (2003).
14. Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and A. A. Dmitrievskii, Mat. Sci. Eng. **115**, 345 (2000).
15. Yu. I. Golovin, R. B. Morgunov, and A. A. Baskakov, Molecular Physics **100**, 1291 (2002).
16. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, В. Е. Иванов, А. А. Дмитриевский, ЖЭТФ **116**, 1080 (2000).
17. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, ФТТ **43**, 1632 (2001).
18. Р. Б. Моргунов, С. З. Шмурак, А. А. Баскаков и др., Письма в ЖЭТФ **76**, 366 (2002).
19. Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, ФТТ **45**, 91 (2003).
20. R. B. Morgunov, S. Z. Shmurak, A. A. Baskakov, and Y. Tanimoto, Phys. Stat. Sol. (b) **135**, 276 (2004).
21. В. И. Никитенко, Ю. А. Осипьян, Проблемы современной кристаллографии, сб. статей, М.: Наука, 1975, с. 239.
22. И. И. Солошенко, А. Ф. Золотарев, в кн. Механизмы внутреннего трения в полупроводниковых и металлических материалах, М.: Наука, 1972, с. 35.
23. В. А. Макара, Л. П. Стебленко, Н. Я. Горидько и др., ФТТ **43**, 462 (2001).
24. А. М. Орлов, А. А. Скворцов, А. А. Соловьев, ЖЭТФ **122**, 123 (2003).
25. А. А. Скворцов, А. М. Орлов, Л. И. Гончар, ЖЭТФ **120**, 134 (2001).
26. М. В. Бадылевич, Ю. Л. Иунин, В. В. Кведер и др., ЖЭТФ **124**, 664 (2003).
27. В. В. Кведер, Ю. А. Осипьян, ЖЭТФ **53**, 618 (1981).
28. Ю. А. Осипьян, С. И. Бредихин, В. В. Кведер и др., Электронные свойства дислокаций в полупроводниках, М.: Эдиториал УРСС, 2000.
29. М. В. Меженный, М. Г. Мильвидский, В. Я. Резник, ФТТ **44**, 1224 (2002).
30. Дж. Феер, Дж. Хенсел, Е. Герэ, в кн. Электронный спиновый резонанс в полупроводниках, М.: Изд. Иностранной литературы, 1962, с. 111.
31. М. В. Власова, Н. Г. Каказей, Электронный парамагнитный резонанс в механически разрушенных твердых телах, Киев: Наукова думка, 1979, с. 66.
32. J. Jeong and A. Oshiyama, Phys. Rev. **64B**, 235204 (2001).
33. J. Rabier, R. Cordier, T. Tondellier et al., J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1059 (2000).