

ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНО-СТИМУЛЬОВАНИХ ЗМІН ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ КРИСТАЛІВ *p*-Si ПІСЛЯ ДІЇ МАГНІТНОГО ПОЛЯ

Б.В. Павлик, Р.М. Лис, Й.А. Шикоряк, Д.П. Слободзян, М.О. Кушлик,
І.М. Матвіїшин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна*

bohdan.pavlyk@lnu.edu.ua

В роботі досліджені механо-стимульовані зміни опору ($R/R_0 = f(\sigma)$) монокристалічних зразків кремнію *p*-типу провідності, які пройшли тривалу (~ 600 діб) магнітну обробку. Індукція постійного магнітного поля становила $B = 0.354$ Тл. Встановлено, що дія магнітного поля призводить до появи на початковій стадії одновісної пружної деформації характерного максимуму на кривих $R/R_0 = f(\sigma)$. Аналогічний ефект спостерігався і після малих доз X -опромінення ($D = 312$ Гр).

Виявлено, що, положення та величина характерного максимуму на кривих $R/R_0 = f(\sigma)$ суттєво залежить від часу, який пройшов від попереднього циклу деформації (стиск-розтиск). Зокрема, показано, що характерний максимум не спостерігається, якщо цей час не перевищує 20 годин. Також виявлено, що за умови збільшення часу (який пройшов від попереднього циклу деформації), величина максимуму збільшується, а його положення зсувається в сторону більших механічних напружень σ .

Підтверджено, що тривала дія постійного магнітного поля на експериментальні кристали *p*-Si, призводить до розпаду дефектів, таких як водневомісткі та кисневомісткі комплекси (Si–O–Si, Si–H₂, O–Si–O, Si–O–C, Si–CH₃, H–OH, H₂O, Si–OH тощо). У результаті такого розпаду утворений водень може мігрувати у полях пружних напружень приповерхневого шару, пасивуючи акцепторні зв'язки. Це, відповідно, призводить до зменшення поверхневої електропровідності експериментальних зразків.

Ключові слова: кремній, магнітне поле, дислокації, одновісна пружна деформація.

Вступ. Кремній є важливим матеріалом для виготовлення електронних пристроїв різного призначення. Тому за останні декілька десятиліть накопичилось значна кількість наукових публікацій присвячених дослідженню його властивостей. Технологічні операції виготовлення електронних пристроїв [1-3], експлуатація в екстремальних зовнішніх полях [4-6] можуть стимулювати створення внутрішніх дефектних комплексів на онові власних точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів кремнію) [7] та їх подальшу взаємодію та кластеризацію [8].

Вплив зовнішніх чинників може стимулювати перебудовчі процеси наявних нанорозмірних комплексів та їх кластерів у напівпровідникових структурах. В основному, це пов'язано із збудженням електронної підсистеми дефектів, наявних на поверхні кремнію та на межі SiO₂-Si [9, 10]. Зокрема, малі дози іонізаційного опромінення спричиняють генерацію нерівноважних електронів та дірок, котрі можуть захоплюватися дефектними

комплексами [9, 10]. Слабке магнітне поле (МП) може стимулювати переорієнтацію спіна електрона атомів самих дефектів [9]. Тому обробка такими полями може бути використана як додаткова технологічна операція для покращення характеристик кремнієвих структур.

Відомо [11], що магнітне оброблення немагнітних кристалів (в тім числі і кремнію) призводить до декількох ефектів, зокрема, до збільшення швидкості руху дислокацій; структурної перебудови; до активації поверхні і до посилення перебігу процесів адсорбції та гетерування. Проадсорбовані магнітоактивованою поверхнею із навколишньої атмосфери кисень, вуглець та інші домішкові атоми та їх групи, зокрема, гідроксильні групи, можуть вступати в стимульовані магнітним полем міждефектні реакції, наприклад, у реакції з присутніми на поверхні зарядженими центрами за рахунок чого їх зарядовий стан повинен нейтралізуватись. Ймовірно, адсорбційні процеси, з одного боку, нейтралізують заряджені центри на поверхні, а з іншого боку, збільшують її зарядовий стан, створюючи за рахунок проадсорбованих частинок додаткові донорні та акцепторні рівні.

Сьогодні відносно невеликою є кількість досліджень магнітозалежних явищ у кристалах кремнію у порівнянні із іншими слабомагнітними матеріалами, крім того більшість статей присвячені впливу пластичних деформацій на кремній *n*-типу провідності [12]. Тому актуальними залишаються дослідження по вивченні слабких пружних деформацій та магнітного поля на властивості кристалів *p*-Si [13, 14].

Методика експерименту. Для досліджень використовувалися зразки *p*-Si ($\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$). Їхні розміри становили $3.6 \times 4 \times 7.6 \text{ мм}$. Після механічного та хімічного полірування поверхонь (111) на них термічним розпиленням наносились Al-плівки товщиною 250 нм . Електричний контакт забезпечувався привареними золотими дротинами, товщиною 50 мкм . При підготовці поверхні кремнію до нанесення металевих контактів використовувалося лише хімічне травлення. Тому між металом та напівпровідником міститься шар природнього окису SiO_2 .

Вимірювання електричного опору за дії пружної деформації проводилися в унікальній спеціально сконструйованій установці. Індукція постійного магнітного поля становила $B = 0.354 \text{ Тл}$, силові лінії магнітного поля проходили через бічні грані зразка паралельно поверхням (111), на яких були створені омічні Al-контакти. Одновісний пружний стиск проводився вздовж напрямку $[11\bar{2}]$ із швидкістю 0.41 кг/хв із змінною періодичністю циклів деформації.

Експериментальні результати та їх аналіз. У попередніх наших [15] роботах ми дослідили залежність зміни опору кристалів кремнію *p*-типу провідності від величини пружної механічної деформації. Було показано, що на початковій стадії ($\sim 0.6 \text{ МПа}$) деформації, величина опору практично не зазнає змін. Подальше одновісне стискання супроводжується механо-стимульованим зменшенням величини опору.

На рис. 1 показані криві механо-стимульованої залежності зміни електропровідності монокристалу *p*-Si (який перебував у магнітному полі 606 діб) від кількості циклів пружної деформації.

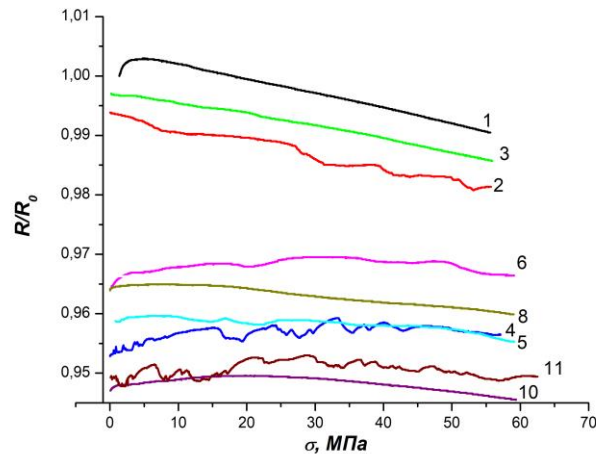


Рис. 1 – Механо-стимульована зміна електропровідності одночасно пружно деформованих кристалів, які попередньо були піддані дії магнітного поля ($B = 0.354$ Тл, 606 діб). Цифрами позначено порядковий номер деформації.

Відмінності у зміні опору від механічного навантаження $R/R_0 = f(\sigma)$, у порівнянні із вихідними кристалами, полягають у тому, що на початковій стадії одночасної пружної деформації опір збільшується (характерний максимум на кривих $R/R_0 = f(\sigma)$). Аналогічний ефект нами спостерігався і після малих доз X-опромінення ($D = 312$ Гр) [15].

Відомо [9, 16-17], що витримка в МП кристалів кремнію посилює процеси дегідратації та розкладу молекул гідроксилу, які входять в структуру природної окисної плівки, і, можливо, інших молекул, наприклад, молекул SiOH, SiH, SiO, наявних у приповерхневих шарах кристалів. В результаті дії МП збільшується концентрація вільних ненасичених зв'язків, що повинно сприяти протіканню адсорбційних процесів на поверхні. Останнє призводить до того, що поверхня Si (111) пасивується киснево-водневими комплексами в МП на повітрі.

Як показано у роботі [9, 18] при дії МП відбувається спін-залежний процес розриву хімічних зв'язків в нанокластерах структурних дефектів (Si-H, Si-OH, тощо). Утворені після розпаду хімічних зв'язків іони водню дифундують по кристалу і пасивують акцепторні і донорні зв'язки. Також дія МП може приводити до динамічної поляризації ядер атомів ізотопу кремнію Si^{29} та до поляризації спінів електронів кремнію та спінів електронів фонові домішки (кисню), зумовленої надтонкою взаємодією з поляризованими ядрами. Зміна орієнтації спіна електрона, який приймає участь у формуванні напружених зв'язків Si-Si та зв'язків в оксидних преципітатах SiO_2 на границі Si-SiO₂, приводить до заповнення антив'язуючих орбіталей і розпаду хімічного зв'язку. В результаті утворюється атом кремнію, який зв'язаний з трьома атомами кисню і який має один електрон на валентній орбіталі. Цей комплекс може захоплювати іон водню, утворюючи структуру O₃-Si-H.

Дослідження ІЧ-спектрів поглинання експериментальних зразків підтвердило той факт, що в основі магніто-стимульованих ефектів є розпад дефектів, зумовлений процесом спінової переорієнтації їхніх компонент в постійному магнітному полі. До таких дефектів можна віднести водневомісткі та кисневомісткі комплекси (Si–O–Si, Si–Si, Si–H₂, Si–C, O–Si–O, Si–O–C, Si–CH₃, H–OH, H₂O, Si–OH). У результаті їхнього розпаду утворений водень може мігрувати у полях пружних напружень приповерхневого шару, пасивуючи акцепторні зв'язки. Як наслідок – зменшення поверхневої електропровідності експериментальних зразків кремнію *p*-типу провідності.

Після дії магнітного поля, положення та величина характерного максимуму на кривих $R/R_0 = f(\sigma)$ залежить від часу, що пройшов від попереднього циклу деформації (рис. 2, 3). Отже, в деформованих кристалах мають місце певні релаксаційні процеси. Якщо цей час не перевищує 20 годин, то характерний максимум на кривій $R/R_0 = f(\sigma)$ не спостерігається (другий та третій стиск). Також встановлено, що чим більший час (що пройшов від попереднього циклу деформації), тим амплітуда максимуму швидше зростає, а його положення зсувається в сторону більших механічних напруг. Разом з тим, величина залишкового опору на початку наступного циклу деформації також зменшується.

Отже, можна бачити, що релаксаційні процеси, які супроводжуються зміною величини залишкового опору кристалу не мають чіткої часової періодичності, однак є чітка тенденція до його зростання по величині.

Щоб пояснити описані результати досліджень потрібно враховувати дефектність експериментального зразка. Нами було показано [19], що під електроконтактною алюмінієвою плівкою, нанесеною на сторони зразка з орієнтацією (111) формується область товщиною 1 *мкм* із підвищеною концентрацією дефектів. В такому приповерхневому шарі локалізуються домішкові атоми, вакансії кристалічної ґратки, міжвузлові атоми Si та їхні кластери. Під дією полів механічних та електричних напружень вони концентруються біля петлеподібних дислокацій (що виникли за рахунок неузгодженості параметрів ґратки кремнію та алюмінію), у вигляді хмаринок Коттрела. З тієї ж причини весь дефектний шар під плівкою Al відіграє роль гетера для неконтрольованих домішок, які дифундують з глибших частин монокристалу Si. Необхідно врахувати також, що у дефектному шарі існують пастки, які можуть як накопичувати так і віддавати носії струму, наприклад, за дії поля механічних напружень.

У пружно деформованій кристалічній ґратці виникають сили, які спричиняють рух дефектів, їхню коагуляцію в кластери та конденсацію на дислокаціях [20]. Названі дефекти, коагулюючи у більші кластери, у вигляді мікропор, скупчень міжвузлового кремнію та домішок, дифундуючи захоплюють основні носії заряду. Накопичення таких дефектів у кристалічній ґратці спричиняє зменшення її провідності, що добре корелює із літературними даними [21-23].

Також відомо, що одновісна деформація стиску супроводжується зменшенням опору зразка кремнію *p*-типу провідності, що пов'язано із зменшенням поздовжньої ефективної маси важких дірок [15-17] та відповідним збільшенням їхньої рухливості за стиску. За зупинки процесу одновісного стиску опір зразка з часом збільшується, тому що поступово зменшується кількість залишкових в процесі деформації електронних носіїв. Релаксаційні процеси також супроводжуються зменшенням механічного напруження в ґратці кремнію.

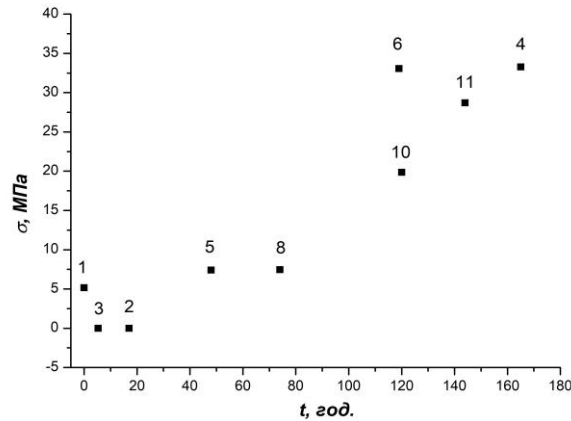


Рис. 2 – Залежність величини механічного навантаження (за якого опір досягає максимального значення) від часу, що пройшов від попереднього стиску. Цифрами позначено порядковий номер деформації.

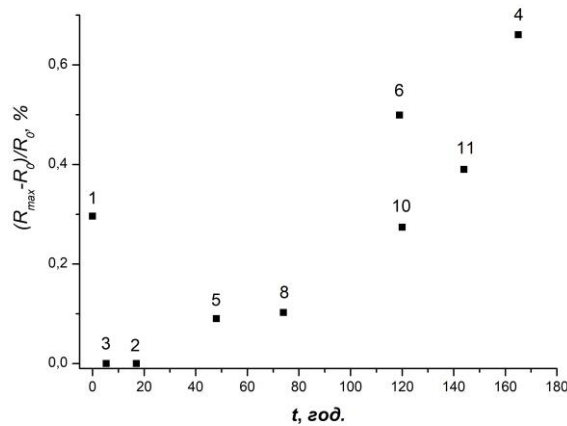


Рис. 3 – Залежність відносної зміни опору (від початкового до максимального значення) від часу, що пройшов від попереднього стиску. Цифрами позначено порядковий номер деформації.

У роботі [24] встановлено, що під дією низькотемпературної (в тім числі, і кімнатної температури) деформації при малих та середніх напруженнях (~ 400 МПа) дислокації в кремнії зароджуються лише у тонких приповерхневих шарах і, на відміну від ростових дислокацій, проявляються у вигляді невеликих ямок травлення. За таких умов основним типом дефектів структури, що створюються під час короткочасної (декілька хвилин) деформації є вакансії та вакансійно-домішкові кластери, а при тривалих випробуваннях (декілька годин, діб) у приповерхневих шарах кристалів також зароджуються дислокації.

Деформаційні дислокації мають гетерогенне походження і виникають на неоднорідностях, які періодично розташовані в «смугах росту», тоді як ростові дислокації не проявляють себе у якості джерел нових дислокацій.

Висновки. Зміна дефектного фону в кристалі за дії навантаження та магнітного поля впливає на концентрацію та рухливість носіїв заряду, з якими пов'язана електропровідність напівпровідника. Характерною особливістю дислокацій в кристалах кремнію є наявність навколо них областей з підвищеною концентрацією точкових дефектів (хмаринки Котрелла).

Зменшення опору кристалів p -Si при стиску в основному зумовлене зменшенням ефективної маси дірок при пружній деформації ґратки. Збільшення величини опору при розтику пов'язане із гетеруванням дефектів поверхнею кремнію, на якій наявні дислокації.

При тривалій дії постійного магнітного поля відбувається розпад водневомістких та кисневомістких дефектів на поверхні (111) кристалів p -Si. У результаті таких розпадів поверхнева електропровідність експериментальних зразків кремнію p -типу провідності зменшується. На початковій стадії одновісної пружної деформації опір збільшується (характерний максимум на початковій стадії деформації). Аналогічний ефект спостерігався і після малих доз X -опромінення ($D = 312 \text{ Гр}$).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] *Watkins G.D.* Intrinsic defects in silicon / G.D. Watkins // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2000. – Vol. 3, No 4. – P. 227–235.
- [2] *Devine R.A.B.* Oxygen gettering and oxide degradation during annealing of Si/SiO₂/Si structures / R.A.B. Devine, W.L. Warren, J.B. Xu [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Vol. 77, No 1. – P. 175–186.
- [3] *Fleetwood D.M.* Total-ionizing-dose effects, border traps, and 1/f noise in emerging MOS technologies / D.M. Fleetwood // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2020. – Vol. 67, No 7. – P. 1216–1240.
- [4] *Srour J.R.* Displacement damage effects in irradiated semiconductor devices / J.R. Srour, J.W. Palko // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. – 2013. – Vol. 60, No 3. – P. 1740–1766.
- [5] *Wang R.* Cut-off degradation of output current induced by high fluence neutron radiation in high-voltage silicon-on-insulator lateral double-diffused MOSFET / R. Wang, M. Qiao, Y. Wang [et al.] // *IEEE Electron Device Letters*. – 2022. – Vol. 43, No 1. – P. 108–111.
- [6] *Claeys C.* Basic radiation damage mechanisms in semiconductor materials and devices / C. Claeys, E. Simoen // *Radiation Effects in Advanced Semiconductor Materials and Devices*. – 2022. – P. 9–52.
- [7] *Ceponis T.* Study of radiation-induced defects in p -type Si_{1-x}Ge_x diodes before and after annealing / T. Ceponis, S. Lastovskii, L. Makarenko [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 13. – P. 5684 (1-10).
- [8] *Yeritsyan H.N.* Clusters of radiation defects in silicon crystals / H.N. Yeritsyan, A.A. Sahakyan, N.E. Grigoryan [et al.] // *Journal of Modern Physics*. – 2015. – Vol. 6. – P. 1270–1276.

- [9] Макара В.А. Стимулированное воздействием рентгеновского излучения и магнитного поля изменение физических характеристик кристаллов кремния / В.А. Макара, Л.П. Стебленко, А.Н. Крит [и др.] // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, Вып. 7. – С. 1356–1360.
- [10] Yao P. First-principles calculations of silicon interstitial defects at the amorphous-SiO₂/Si interface / P. Yao, Y. Song, X. Zuo // The Journal of Physical Chemistry. – 2021. – Vol. 125. – P. 15044–15051.
- [11] Павлик Б.В. Вплив магнетного поля на електрофізичні характеристики поверхнево-бар'єрних структур Ві-Si-Al / Б.В. Павлик, Л.П. Стебленко, О.В. Коплак [та ін.] // Металлофізические новейшие технологии. – 2009. – Т.31, № 9. – С. 1169-1178.
- [12] Федосов А.В. Вплив одновісної деформації на заповнення рівня, пов'язаного з А-центром у кристалах n-Si / А.В. Федосов, С.В. Луньов, С.А. Федосов // Український фізичний журнал. – 2011. – Т. 56, № 1. – С. 70–74.
- [13] Koplak O.V. Kinetics of oxidation of subsurface layers of ²⁹Si-enriched silicon in a magnetic field / O.V. Koplak, A.I. Dmitriev, R.B. Morgunov // Physics of the solid state. – 2014. – Vol. 56. – P. 1443–1448.
- [14] Skvortsov A.A. Effect of constant magnetic field on dislocation anharmonicity in silicon / A.A. Skvortsov, A.V. Karizin, L.V. Volkova, M.V. Koryachko // Physics of the solid state. – 2015. – Vol. 57, No 5 – P. 914–918.
- [15] Павлик Б.В. Особливості механо-стимульованих змін електропровідності X-опромінених кристалів p-Si / Б.В. Павлик, Р.М. Лис, Р.І. Дідик [та ін.] // Електроніка та інформаційні технології. – 2020 – Вип.14 – С. 88–94.
- [16] Lys R. Features of changes in the electrical resistance of p-Si crystals under the action of an elastic one-axial mechanical load and a magnetic field / R. Lys, B. Pavlyk, R. Didyk [et al.] // Applied Nanoscience. – 2019. – Vol.9, No8. – P. 1775 – 1779.
- [17] Lys R. Effect of elastic deformation and the magnetic field on the electrical conductivity of p-Si crystals / R. Lys, B. Pavlyk, R. Didyk [et al.] // Applied Nanoscience. – 2018. – Vol.8, No4. – P. 885- 890.
- [18] Zhang X. Effect of magnetic field on the nanohardness of monocrystalline silicon and its mechanism / X. Zhang, Z.P. Cai // JETP Letters. – 2018. – Vol.108. – P. 23-29.
- [19] Павлик Б. Вплив пружної деформації на електропровідність зразків p-Si з різною концентрацією дислокацій / Б. Павлик, Р. Дідик, Р. Лис, Й. Шикоряк // Електроніка та інформаційні технології. – 2016. – Вип. 6. – С. 39-44.
- [20] Косевич А. М. Теория кристаллической решётки / А.М. Косевич. – К.: Наукова думка, 1988. – 304 с.
- [21] Стебленко Л.П. Зміна мікротвердості кристалів кремнію, індукована слабо інтенсивним рентгенівським випромінюванням / Л.П. Стебленко, С.М. Науменко, О.М. Крит [та ін.] // Вісник Київського університету. Серія: фізико-математичні науки. – 2009. – № 3. – С. 44–48.
- [22] Красильников В.В. Особенности самоорганизации дислокационно-вакансионного ансамбля в облученных деформируемых материалах / В.В. Красильников, В.Ф. Клепиков, С.Е. Савотченко А.А. Пархоменко // Вопросы атомной науки и тех-

- ники. Серия: физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2005. – № 5. – С. 26–32.
- [23] *Островский И.В.* Влияние ультразвуковой обработки на подвижность коротких дислокаций в кристаллах кремния / И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.Б. Надточий // ФТТ. – 2000. – Т. 42, Вып. 3. – С. 478–481.
- [24] *Надточій В.О.* Мікропластичність алмазоподібних кристалів (Si, Ge, GaAs, InAs) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня доктора фіз.-мат. наук: спец. 01.04.07 “Фізика твердого тіла” / В.О. Надточій. – Харків, 2006. – 38 с.

FEATURES OF MECHANICALLY STIMULATED CHANGES IN THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF p-Si CRYSTALS AFTER THE ACTION OF A MAGNETIC FIELD

**B.V. Pavlyk, R.M. Lys, J.A. Shykorjak, D.P. Slobodzyan, M.O. Kushlyk,
I.M. Matvijishyn**

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine*

bohdan.pavlyk@lnu.edu.ua

The research investigated mechanically stimulated changes in resistance ($R/R_0 = f(\sigma)$) of *p*-type conductivity single-crystal silicon samples that underwent long-term (~ 600 days) magnetic treatment. The permanent magnetic field induction was $B = 0.354$ T. It was established that the action of the magnetic field leads to the appearance of a characteristic maximum on the curves $R/R_0 = f(\sigma)$ at the initial stage of uniaxial elastic deformation. A similar effect was observed after small doses of X-irradiation ($D = 312$ Gy).

It was found that the position and magnitude of the characteristic maximum on the $R/R_0 = f(\sigma)$ curves significantly depend on the time that has passed since the previous cycle of deformation (compression-decompression). In particular, it is shown that the characteristic maximum is not observed if this time does not exceed 20 hours. It was also found that with an increase in time (which has passed since the previous deformation cycle), the value of the maximum increases, and its position shifts towards higher mechanical stresses σ . At the same time, the amount of residual resistance at the beginning of the next deformation cycle also decreases. So, it can be seen that the relaxation processes, which are accompanied by a change in the value of the residual resistance of the crystal, do not have a clear time periodicity, but there is a clear tendency to its increase in value.

The change of the defective background in the crystal under the action of the load and the magnetic field affects the concentration and mobility of the charge carriers, which are related to the electrical conductivity of the semiconductor. A characteristic feature of dislocations in silicon crystals is the presence around them of areas with an increased concentration of point defects (Cottrell clouds).

It has been confirmed that the long-term effect of a constant magnetic field on experimental *p*-Si crystals leads to the disintegration of defects, such as hydrogen-containing and oxygen-containing complexes (Si–O–Si, Si–H₂, O–Si–O, Si–O–C, Si – CH₃, H–OH, H₂O, Si–OH, etc.). As a result of such decay, the formed hydrogen can migrate in the elastic stress fields of the near-surface layer, passivating the acceptor bonds. This, accordingly, leads to a decrease in the surface electrical conductivity of the experimental samples.

Key words: silicon, magnetic field, dislocations, uniaxial elastic deformation.

Стаття надійшла до редакції 06.10.2022.

Прийнята до друку 11.10.2022.