

## МАГНИТОПЛАСТИЧНОСТЬ И ДИФФУЗИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ

*А. А. Скворцов\*, А. В. Каризин*

*Московский государственный технический университет «МАМИ»  
107023, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 19 апреля 2011 г.

Рассматривается влияние постоянных магнитных полей на динамику поверхностных дислокационных сегментов, а также диффузионную подвижность примеси в монокристаллах кремния. Экспериментально обнаружено, что предварительная обработка кремниевых пластин  $p$ -типа (легирующая примесь — бор с концентрацией  $10^{16}$  см $^{-3}$ ) в постоянном магнитном поле ( $B = 1$  Тл, время обработки 30 мин) приводит к увеличению подвижности поверхностных дислокационных сегментов. Зафиксированы характерные времена наблюдаемых изменений (примерно 80 ч) и пороговая концентрация примеси ( $10^{15}$  см $^{-3}$ ), ниже которых магнитопластический эффект в кремнии не фиксируется. Обнаружено, что диффузионные процессы в бездислокационном кремнии также являются магниточувствительными: глубина диффузии фосфора в кремнии  $p$ -типа, предварительно выдержанном в постоянном магнитном поле, возрастает (примерно на 20 %) по сравнению с контрольными образцами.

Вопросы управления механическими свойствами диамагнитных кристаллов при помощи магнитного поля (так называемые магнитопластические эффекты, МПЭ) активно обсуждаются в последние годы. Наиболее изученными в этом направлении являются ионные кристаллы [1–3]. Это касается и первого экспериментального обнаружения МПЭ на монокристаллах NaCl [1], и последующего доказательства его природы [2–10].

Сегодня подобного рода эффекты в различных конденсированных средах все более интересны не только с точки зрения изучения физики магнитопластичности, но и с точки зрения ее практического использования. Это очевидно, поскольку технологически магнитная обработка обладает рядом преимуществ по сравнению с другими процессами (простота и дешевизна оборудования, небольшое время обработки, универсальность и т. д.).

Магнитопластичность полупроводниковых кристаллов, особенно кремния, также весьма актуальна [2]. И дело даже не в возможности управления дислокационной подвижностью (которая в Si подтверждена экспериментально [10–13] и позволяет четко детектировать по дислокационным пробегам наличие магниточувствительных комплексов то-

чечных дефектов и их динамику). Наиболее интересны здесь вопросы формирования таких примесно-дефектных комплексов в легированном бездислокационном Si и их влияние на технологические операции, например, диффузию примеси.

Вот почему цель данной работы — дальнейшее исследование магнитопластического эффекта в монокристаллах кремния, выявление экспериментальных условий его проявления, а также влияния предварительной выдержки пластин Si в постоянном магнитном поле на диффузию фосфора в них.

В работе [14] предложено классифицировать известные магнитопластические эффекты в диамагнетиках на два типа: «динамический» (требует присутствия в кристаллах дислокаций или их движения) и «статические» (связаны с преобразованием магниточувствительных комплексов и не требуют наличия дислокаций или их движения).

Поэтому задача первой серии экспериментов — определить, к какому типу относится изменение подвижности дислокационных петель в кремнии  $p$ -типа после выдержки пластин в постоянном магнитном поле (МП).

Для проведения подобных экспериментов использовались бездислокационные монокристаллы кремния, выращенные методом Чохральского,  $p$ -типа проводимости (0.01–1 Ом·см). Как и в работах

\*E-mail: SkvortsovAA2009@yandex.ru

[10, 15, 16], рассматривалось движение поверхностных дислокационных полупетель. Для этого на полированную поверхность кремниевой пластины (ориентацией [100] и [111]) размером  $30 \times 10 \times 0.5 \text{ мм}^3$  алмазным индентором при фиксированной нагрузке ( $P = 0.8 \text{ Н}$ ) наносилась царапина (концентратор напряжений). Обработка в постоянном однородном МП (до 60 мин) с индукцией не превышающей 1 Тл проводилась при комнатной температуре между полюсами электромагнита.

Смещение дислокаций вызывалось внешними (50–80 МПа) растягивающими напряжениями путем четырехпорного изгиба в интервале температур 650–760 °С. Для этого образец располагался между высокотемпературными керамическими опорами деформационной установки, после чего вся система помещалась в предварительно разогретую до рабочей температуры печь. Температура опыта в печи устанавливалась спустя 12 мин после начала опыта. Таким образом, нагрев образца происходил одновременно с его деформацией. Что касается образования и динамики дислокаций вблизи царапины (без воздействия МП и внешних механических нагрузок) за счет внутренних напряжений, то детально этот вопрос рассматривался в работе [16]. В нашем случае максимальный пробег поверхностных дислокаций в поле внутренних напряжений царапины (отжиг в течение 1 ч при температуре 675 °С) не превышал 30 мкм. Как и ранее [10, 15, 16], магнитное поле накладывалось на исследуемые образцы до или после нанесения концентратора напряжений, после чего пластины деформировались по методике, изложенной выше.

В первой серии опытов изучалось влияние последовательности воздействий (скрайбирование и выдержка в МП) на МПЭ в кремнии. Для этого при проведении экспериментов изменялась последовательность указанных операций, как показано на схемах 2, 3, рис. 1.

Если предположить, что действию МП подвергаются комплексы на базе легирующей примеси, то появление магнитопластичности в этих кристаллах не должно зависеть от последовательности скрайбирования пластин и выдержки их в МП. Экспериментальные результаты первой серии опытов приведены на рис. 1. Нетрудно видеть, что обработка кремниевых пластин в постоянном МП по схемам 2 и 3 (рис. 1) приводит к росту величины  $L$  пробегов фронтальных дислокаций (по сравнению с контрольными образцами 1, рис. 1), которые образуются на начальном этапе пластификации кремния. Совпадение экспериментальных кривых (2, 3, рис. 1) ука-

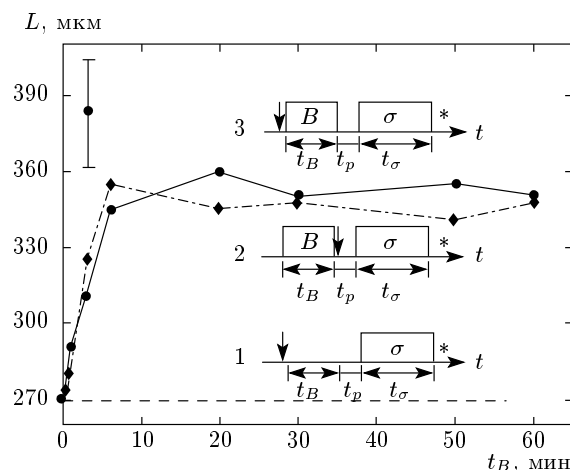


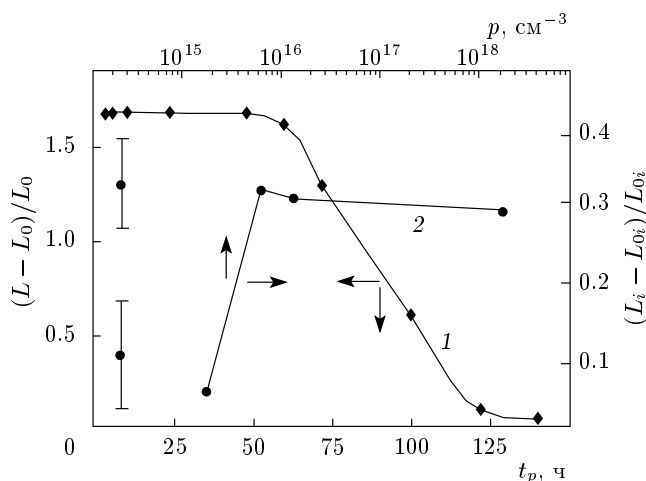
Рис. 1. Зависимость пробега головных дислокаций в кремнии  $p$ -типа в поле механических напряжений ( $\sigma = 60 \text{ МПа}$ ), создаваемых четырехпорным изгибом при  $T = 675 \text{ °С}$  в течение  $t_\sigma = 1 \text{ ч}$ , от времени предварительной выдержки образцов в постоянном магнитном поле  $t_B$ . На вставках приведена последовательность процедур в разных сериях опытов:  $\sigma$  — механическое нагружение;  $B$  — обработка в постоянном МП с индукцией 1 Тл в течение  $t_B$ ; стрелкой обозначено скрайбирование, а звездочкой — селективное травление поверхности;  $t_p = 10 \text{ мин}$  — пауза до пластической деформации материала: 1 — без выдержки в магнитном поле (штриховая линия); 2 — сначала выдержка в МП, потом скрайбирование (штрихпунктир); 3 — сначала скрайбирование, после этого выдержка в МП (сплошная линия)

зывает на «статический» характер МПЭ в Si и еще раз подтверждает наличие МПЭ в монокристаллическом кремнии  $p$ -типа.

Кинетика формирования стопоров наглядно проявляется при варьировании времени выдержки в магнитном поле  $t_B$ . В этом случае по анализу дислокационных пробегов фронтальных дислокаций можно судить не только об изменении состояния ТД, но и о характерных временах сохранения магнито-стимулированных изменений, достигающих в рассматриваемых кристаллах примерно 80 ч (кривая 1, рис. 2).

В случае, когда магниточувствительные примесно-дефектные комплексы формируются при участии легирующей примеси, изменение ее концентрации должно четко реагировать на изменение концентрации стопоров для дислокаций и проявление МПЭ.

Экспериментальное моделирование подобной ситуации осуществлялось на кристаллах кремния



**Рис. 2.** Зависимость относительного пробега дислокаций в *p*-Si от времени выдержки  $t_p$  после скрайбирования (1) и уровня легирования кремния бором (2): 1 — магнитная обработка ( $B = 1$  Тл, в течение  $t_B = 30$  мин) осуществлялась на воздухе при комнатной температуре; средний пробег дислокаций в контрольных образцах ( $B = 0$ )  $L_0 = 270$  мкм; удельное сопротивление образцов  $\rho = 1$  Ом·см; 2 — пластическая деформация образцов осуществлялась растягивающими напряжениями ( $\sigma = 60$  МПа), создаваемыми четырехпорным изгибом, при  $T = 675^\circ\text{C}$ . Выдержка в магнитном поле  $B = 1$  Тл перед деформированием составляла  $t_p = 5$  мин,  $t_B = 20$  мин;  $L_i, L_{0i}$  — средний пробег фронтальных дислокаций при различных уровнях легирования

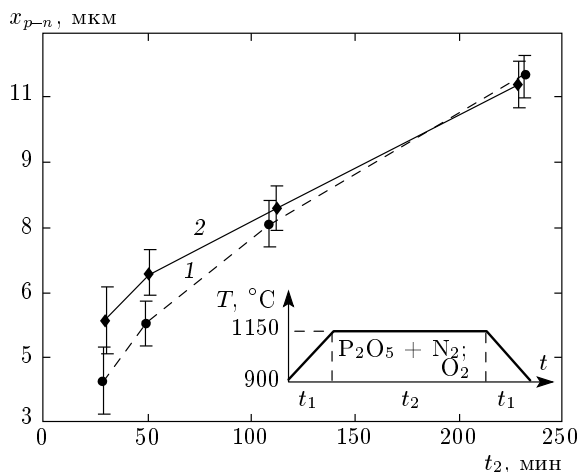
*p*-типа с различным уровнем легирования. Типичные результаты этих исследований приведены на кривой 2, рис. 2. Нетрудно видеть, что влияние постоянного МП в рассматриваемых экспериментальных условиях носит пороговый характер: последствие магнитного поля проявляется только при концентрации акцепторов более  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  (кривая 2, рис. 2). Как и в ионных кристаллах [1–9], это указывает на ключевую роль легирующей примеси в формировании магниточувствительных свойств. Кроме того, по данным работы [11], помимо атомов акцептора в состав исследуемых комплексов могут входить неравновесные комплексы кислорода. Известно [17, 18], что при термообработке кристаллов Si, содержащих кислород, в интервале температур  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  в кристалле образуются термодоноры, максимальная концентрация которых достигается при температуре  $450^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах термодоноры разрушаются и кислород возвращается в электрически неактивное состояние.

Порог магниточувствительности по концентрации бора связан, по мнению авторов, с формированием магниточувствительных комплексов, включающих в себя неравновесный кислород (при переходе из межузельной формы в преципитатную [17]) и атомы бора. При этом концентрация такого кислорода зависит лишь от условий термообработки пластины и во всех опытах примерно одинакова и составляет примерно  $10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Когда концентрация легирующей примеси достигает такой же величины, то концентрация комплексов (включающих неравновесный кислород и бор) становится максимальной и наблюдается порог магниточувствительности. Последующее увеличение концентрации легирующей примеси не приводит к заметному изменению пробегов дислокаций из-за отсутствия несвязанных неравновесных атомов кислорода.

Таким образом, в первой серии опытов объектами влияния МП служили примесно-дефектные комплексы точечных дефектов с участием электрически активной примеси. От атомарной структуры формирующихся комплексов с участием легирующей примеси сильно зависит кинетика их преодоления движущейся вдали от царапины дислокацией, а также вероятность зарождения и аннигиляции перегибов и другие микромеханизмы, влияющие на пластические свойства Si. Таким образом, наблюдаемые в данной серии опытов магнитоэластические эффекты следует отнести к «статическим» [14], т. е. преобразование примесно-дефектных комплексов в кремнии происходит до образования и динамики дислокаций. Линейные дефекты в этом случае выступают лишь некими «метками» (или микрозондами), подвижность которых определяется состоянием рассматриваемых комплексов.

Известно, что диффузионные процессы в бездислокационных кристаллах Si носят ассоциативный характер [17] и будут происходить также при участии примесно-дефектных магниточувствительных комплексов. Поэтому следует ожидать влияния магнитных полей на диффузионные процессы в кремнии.

Поэтому вторая серия экспериментов связана с изучением диффузии фосфора в кремнии *p*-типа. Для проведения экспериментов использовались легированные бором кремниевые пластины (удельное сопротивление  $\rho = 0.5$  Ом·см, диаметр 76 мм, толщина 450 мкм) с кристаллографической ориентацией [111]. Перед проведением диффузии часть пластин помещалась в постоянное магнитное поле электромагнита ( $B = 1$  Тл, диаметр сердечника 80 мм). Линии индукции  $B$  были перпендикулярны поверхности пластины. После этого (межоперационное вре-



**Рис. 3.** Зависимость глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода от времени диффузии  $t_2$ : 1 — без выдержки в МП; 2 — выдержка в постоянном МП ( $B = 1$  Тл,  $t_B = 30$  мин) перед диффузией фосфора в Si. Межоперационное время между выдержкой в МП и началом диффузионного отжига 2 ч. На вставке: динамика температуры в рабочей зоне печи в процессе диффузионного отжига пластин:  $t_1$  — время нагрева и охлаждения;  $t_2$  — время диффузионного отжига

мя 1 ч) пластины промывались путем кипячения в аммиачно-перекисном растворе, затем в ваннах с деионизованной водой, после чего сушились в центрифуге и помещались в кварцевую лодочку для загрузки в автоматическую диффузионную печь (типа СДОМ), предварительно разогретую до температуры  $T_1 = 900$  °С. После автоматической загрузки пластин в печь (30 мин) проводился диффузионный отжиг по следующей схеме (вставка, рис. 3): в течение  $t_1 = 1$  ч (атмосфера  $O_2$ ) температура печи линейно возрастала до  $T_2 = 1150$  °С, после чего осуществлялся изотермический отжиг пластин в течение времени  $t_2 = 50$ – $230$  мин (первую половину этого времени пластины находились в атмосфере  $P_2O_5 + N_2$ , а вторую — в атмосфере  $O_2$ ), после этого температура в течение  $t_1 = 1$  ч снижалась до температуры  $T_1$ . После извлечения пластин из кварцевой камеры печи пластины охлаждались до комнатной температуры.

Глубину диффузии фосфора определяли по глубине залегания  $p$ - $n$ -перехода, который выявляли методом шар-шлифа по стандартной технологии [18]. Типичные результаты исследования приведены на рис. 3. Нетрудно видеть, что при временах диффузии  $t_2 < 1$  ч на пластинах, предварительно помещенных в постоянное МП ( $B = 1$  Тл), глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода выше.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно сказать, что магниточувствительные комплексы в Si оказывают влияние не только на динамику линейных дефектов, но и на диффузионные процессы, связанные с транспортом легирующей примеси, что позволяет использовать МП для управления глубиной залегания «мелких»  $p$ - $n$ -переходов.

По понятным причинам (речь идет о тепловом движении атомов) наибольшее различие в величинах  $x_{p-n}$  наблюдается при минимальных временах диффузионного отжига (рис. 3). Однако малые времена диффузионного отжига ( $t_2 < 30$  мин) заметно увеличивают погрешность эксперимента (рис. 3), поэтому основные экспериментальные результаты в нашей работе получены при временах диффузионного отжига  $45$  мин  $< t_2 < 60$  мин.

Таким образом, в работе проведено исследование магнитопластического эффекта в монокристаллах кремния  $p$ -типа. По динамике поверхностных дислокационных полупетель обнаружено образование долгоживущих (около 80 ч) магниточувствительных состояний примесно-дефектных комплексов в Si на базе легирующей примеси. На примере диффузии фосфора в кремний показано, что диффузионные процессы в бездислокационном Si также являются магниточувствительными. Экспериментально зафиксировано, что глубина диффузии фосфора в кремнии  $p$ -типа предварительно выдержанном в постоянном магнитном поле возрастает (примерно на 20 %) по сравнению с контрольными образцами.

Авторы выражают искреннюю признательность Т. А. Левкиной за помощь в проведении экспериментов на технологическом оборудовании, а также В. И. Альшицу, Р. Б. Моргунову и С. Г. Каленкову за неподдельный интерес к работе и стимулирующие дискуссии.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (мероприятие 1.2.1 — II очередь, ГК № 16.740.11.0514).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, А. А. Урусовская, ФТТ **29**, 467 (1987).
2. Р. Б. Моргунов, УФН **174**, 131 (2004).
3. Р. Б. Моргунов, А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **136**, 505 (2009).

4. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, В. А. Морозов, В. М. Кац, А. А. Лукин, Письма в ЖЭТФ **91**, 97 (2010).
5. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик, Кристаллография **48**, 826 (2003).
6. Ю. И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
7. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, M. V. Koldaeva, and E. A. Petrzhiik, in: *Dislocations in Solids*, Vol. 14, ed. by J. P. Hirth, Elsevier, Amsterdam (2008), p. 333.
8. Р. Б. Моргунов, А. Л. Бучаченко, ЖЭТФ **136**, 505 (2009).
9. R. B. Morgunov and A. L. Buchachenko, Phys. Rev. **82**, 014115 (2010).
10. Ю. А. Осипьян, Р. Б. Моргунов, А. А. Баскаков, А. М. Орлов, А. А. Скворцов, Письма в ЖЭТФ **79**, 857 (2004).
11. М. В. Бадылевич, Ю. Л. Иунин, В. В. Кведер, В. И. Орлов, Ю. А. Осипьян, ЖЭТФ **123**, 664 (2003).
12. В. А. Макара, Л. П. Стебленко, Н. Я. Горидько, ФТТ **43**, 462 (2001).
13. M. V. Badylevich, V. V. Kveder, V. I. Orlov, and Yu. A. Osip'yau, Phys. Stat. Sol. C **2**, 1869 (2005).
14. Р. Б. Моргунов, ФТТ **53**, 734 (2011).
15. А. А. Скворцов, А. М. Орлов, А. А. Соловьев, Д. И. Белов, ФТТ **51**, 2304 (2009).
16. А. М. Орлов, А. А. Скворцов, А. А. Соловьев, ЖЭТФ **123**, 590 (2003).
17. К. Рейви, *Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии*, Мир, Москва (1984).
18. *Технология СБИС*, под. ред. С. Зи в 2-х кн., кн. 1, Мир, Москва (1986).