

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА КРИСТАЛЛЫ Cz-Si

М. Н. Левин, Б. А. Зон*

Воронежский государственный университет
394693, Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 30 декабря 1995 г.,
после переработки 23 октября 1996 г.

Установлено, что кратковременные воздействия импульсных магнитных полей инициируют долговременный низкотемпературный распад пересыщенного твердого раствора кислорода в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si), что приводит к генерации кислородсодержащих дефектов типа центров O-V и более сложных комплексов $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$, где V — вакансии. Процесс дефектообразования после воздействия импульсных магнитных полей завершается образованием пространственно упорядоченных кислородно-вакансионных кластеров и/или преципитацией оксидных фаз в зависимости от исходной дефектности кристалла. Воздействие таких полей инициирует также кристаллизацию аморфизированного слоя при наличии его на поверхности исходного кристалла. Обнаруженные эффекты характеризуются пороговым значением напряженности поля, накапливаются с числом импульсов и достигают насыщения по этим параметрам воздействия. Анализируется возможная причина возникновения индуцированных импульсными магнитными полями эффектов в кристаллах Cz-Si, состоящая в возбуждении связи Si-O межузельного кислорода за счет неравновесного заселения колебательных уровней метастабильного электронного терма связи.

1. ВВЕДЕНИЕ

Известна способность относительно слабых (< 1 Тл) магнитных полей существенным образом воздействовать на реальную структуру и физические свойства твердых тел. Наблюдалось влияние слабых магнитных полей на механические свойства твердых тел [1–4], на люминесценцию кристаллов [5], на резонансное поглощение ультразвука дислокациями [6], на оптическое поглощение примесными центрами [7]. Детально исследован магнитопластический эффект (увеличение подвижности дислокаций в магнитном поле), обнаруженный в щелочно-галлоидных кристаллах NaCl, LiF, CsI и немагнитных металлах Al, Zn под действием слабых магнитных полей, как постоянных [8, 9], так и переменных [10, 11]. Наблюдалось сохранение повышенной подвижности дислокаций в кристаллах NaCl после окончания магнитного воздействия (эффект магнитной «памяти») [12, 13].

Обнаружено и активно исследуется влияние слабых постоянных и переменных магнитных полей на химические реакции в конденсированных средах [14–18].

В большинстве работ считается, что воздействие слабых магнитных полей на вещество связано со снятием запретов для каких-либо переходов с изменением электронного

* E-mail: zon@niif.vucnit.voronezh.su

спина. Например, теоретические модели воздействия слабых магнитных полей на радикальные химические реакции основаны на предположении о снятии магнитным полем спиновых запретов на интеркомбинационные переходы между состояниями с различной мультиплетностью [5, 14–16]. Представления о снятии спиновых запретов на интеркомбинационные переходы позволили объяснить основные закономерности магнитоэластического эффекта [19–21], влияние магнитного поля на трение дислокаций и эффект упрочнения кристаллов в постоянном магнитном поле [22, 23]. В частности, увеличение подвижности дислокаций в магнитном поле было объяснено влиянием поля на вероятность интеркомбинационных переходов между синглетными и триплетными состояниями радикальных пар, возникающих при взаимодействии неспаренных спинов ядер дислокаций с парамагнитными примесями (стопами дислокаций) и увеличением заселенности антисвязывающих триплетных состояний радикальных пар, обладающих меньшими энергиями разрыва.

В последнее время проявляется интерес к исследованию воздействия на конденсированные среды импульсных магнитных полей (ИМП).

Экспериментально установлено, что кратковременные воздействия слабых ИМП инициируют долговременные изменения структуры и физических свойств широкого класса немагнитных материалов. Долговременные структурные изменения после воздействия ИМП наблюдались в щелочно-галлоидных кристаллах [24], халькогенидных полупроводниках [25], полупроводниковых кристаллах $A^{II}B^VI$ [26], $A^{III}B^V$ [27], Ge [27], Si [28, 29] и структурах Si-SiO₂ [30–33].

Отличительными особенностями ИМП-индуцированных эффектов являются запаздывание их проявления после окончания магнитного воздействия и долговременный немонотонный характер кинетики. Так, продолжительность процессов структурных изменений в кристаллах кремния после нескольких секунд воздействия ИМП составляла сотни часов при комнатной температуре [29, 32].

Несмотря на значительный объем накопленных экспериментальных данных, они до сих пор не создавали целостной феноменологической картины ИМП-индуцированных эффектов, а существующих модельных представлений оказывалось недостаточно для их понимания.

Целью настоящей работы является исследование ИМП-индуцированных эффектов в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si), направленное на установление механизма возбуждения импульсным магнитным полем долговременных структурных изменений и построение качественной модели явления.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования ИМП-индуцированных эффектов проводились на кристаллах бездислокационного полупроводникового кремния с существенно различным содержанием растворенного кислорода. Кристаллы кремния с низким содержанием растворенного кислорода (концентрация $[O] < 10^{16} \text{ см}^{-3}$) были получены способом бестигельной зонной плавки (Zm-Si), а с высоким содержанием кислорода ($[O] > 10^{18} \text{ см}^{-3}$) — вытягиванием из расплава способом Чохральского (Cz-Si) [34]. Исследовались образцы *n*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией плоскостей (111). Концентрация легирующей примеси (фосфора) не превышала $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Кристаллы для исследования вырезались из центральной части слитков кремния Cz-Si или Zm-Si. Способы

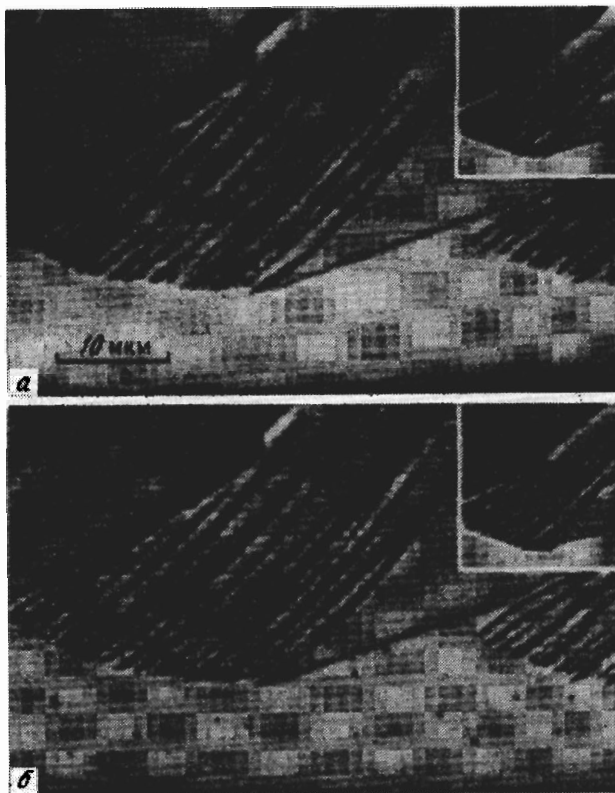


Рис. 1. Изображение скола кристалла Cz-Si в оптическом микроскопе: *a* — до воздействия ИМП; *б* — через 250 ч после воздействия ИМП. Режим воздействия ИМП: $H = 10^5$ А/м; $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ с; $N = 10^3$ имп. На вставках даны изображения скола контрольного образца, не подвергавшегося воздействию ИМП

изготовления образцов указаны ниже конкретно для каждого из применявшихся методов исследования.

Воздействие ИМП осуществлялось сериями от одного до 10^4 однополярных треугольных импульсов с близкими длительностями переднего и заднего фронтов. Амплитуда импульсов H изменялась от 10^2 до 10^6 А/м, а их длительность τ от 10^{-2} до 10^{-6} с при фиксированном интервале следования $2 \cdot 10^{-2}$ с.

Магнитная обработка проводилась при комнатной температуре, кроме тех специально оговоренных случаев, когда она проводилась при температуре жидкого азота. В промежутках между измерениями обработанные ИМП образцы хранились в инертной газовой среде (смесь аргона с азотом) при комнатной температуре.

2.1. Оптическая микроскопия

При визуальном наблюдении скола кремниевой пластины в оптическом микроскопе МИИ-4 до и после магнитного воздействия было обнаружено образование преципитатов в кристаллах Cz-Si, подвергнутых обработке ИМП. Типичные результаты

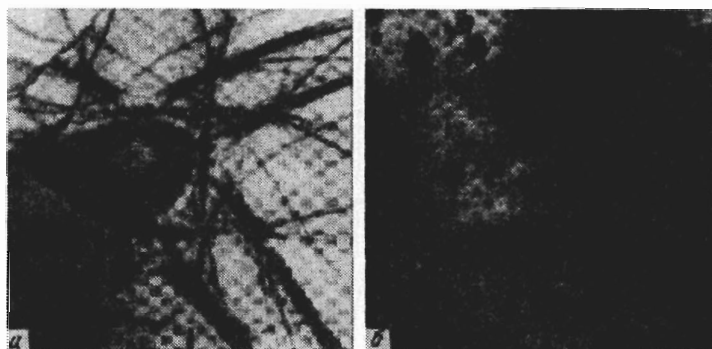


Рис. 2. Трансмиссионные электронные микрофотографии преципитатов, образовавшихся в кристалле Cz-Si после воздействия ИМП: *а* — на «тонком» участке образца (75 ч после ИМП); *б* — на «толстом» участке образца (250 ч после ИМП). Увеличение 12000

представлены на рис. 1. Размер и концентрация наблюдавшихся преципитатов увеличивались в течение сотен часов после окончания магнитного воздействия. Пространственное распределение образующихся после воздействия ИМП преципитатов являлось существенно неравномерным. Основная их часть была локализована в областях скола с наиболее значительными исходными структурными нарушениями. Образование преципитатов на контрольных сколах кристаллов Cz-Si, не подвергавшихся воздействию ИМП, не происходило в течение всего времени хранения. Изображения соответствующих контрольных сколов приведены на вставках на рис. 1.

На сколах пластин Zm-Si образования каких-либо преципитатов в результате воздействия ИМП не было обнаружено.

2.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования ИМП-индуцированных структурных изменений в кристаллах кремния проводились в просвечивающем электронном микроскопе ЭМВ-100АК.

Для приготовления образца из центральной части кремниевой пластины толщиной ~ 250 мкм вырезался диск диаметром 3 мм, в центре которого вышлифовывалась лунка до остаточной толщины ~ 30 мкм, после чего проводилось распыление поверхности кристалла пучком ионов Ag^+ с энергией ~ 6 кэВ до образования сквозного отверстия. Толщина приготовленного таким образом образца уменьшалась в радиальном направлении от края к центру.

Типичные изображения преципитатов, появлявшихся в кристаллах Cz-Si после воздействия ИМП, представлены на рис. 2. На исходных и контрольных образцах, не подвергавшихся воздействию ИМП, подобных дефектов не наблюдалось. Особенностью трансмиссионных изображений ИМП-индуцированных преципитатов на тонких участках образца вблизи сквозного отверстия является сопутствующая им сложная картина экстинкционных контуров (рис. 2*а*). С увеличением времени хранения образцов после магнитного воздействия контуры экстинкции вокруг преципитатов становились менее

выраженными. На трансмиссионных электронных микрофотографиях преципитатов, сделанных вблизи внешнего края образца, экстинкционные контуры не проявлялись из-за большей толщины кристалла (рис. 2б).

Наличие наблюдавшихся контуров экстинкции может быть обусловлено полями упругих напряжений, возникающих из-за существенного несоответствия молярных объемов образующихся оксидных преципитатов и матрицы кристалла, а их исчезновение — снятием этих упругих напряжений за счет постепенного накопления вакансий в областях сжатия кристалла вокруг преципитатов. Как известно, с компенсацией упругих напряжений связывается образование дислокационных петель вакансионного типа вокруг преципитатов, создающих напряжения сжатия в кристалле [34].

Следует отметить, что ионное распыление кристалла происходило неравномерно и создавало островковый рельеф поверхности образца со стороны, подвергавшейся распылению. На изображениях в прямом пучке просвечивающего электронного микроскопа это проявлялось в наличии темных областей, разделенных более светлыми границами, по которым распыление кристалла прошло глубже. Кроме того, бомбардировка поверхности кристалла тяжелыми ионами приводила к аморфизации его поверхностного слоя, что проявлялось в наличии соответствующего гало на электронограмме образца.

Полные изображения образца Cz-Si в прямом пучке просвечивающего электронного микроскопа и его электронограммы, полученные до и после воздействия ИМП, представлены на рис. 3.

Кратковременное (несколько секунд) воздействие ИМП приводило к полному устранению гало на электронограммах кристаллов Cz-Si, что свидетельствует о кристаллизации аморфизированной поверхности образца. Исчезновение гало происходило в течение десятков часов после окончания магнитного воздействия. На контрольных образцах исходное гало сохранялось в течение всего времени хранения. Специально проводившаяся в течение нескольких минут экспозиция контрольных образцов в электронном микроскопе под пучком электронов с энергией ~ 170 кэВ также не приводила к устранению исходного гало.

Полученные результаты позволяют утверждать, что обнаруженный эффект кристаллизации аморфизированной фазы кремния происходит в результате воздействия ИМП.

Эффект ИМП-индуцированной кристаллизации аморфизированной поверхности проявлялся и в повышении четкости электронномикроскопических изображений за счет устранения диффузного фона, обусловленного рассеянием электронов в аморфизированном поверхностном слое исходного образца.

Воздействие ИМП на образцы кремния Zm-Si не приводило к заметному изменению яркости гало исходной электронограммы.

2.3. Электронная растровая микроскопия

Исследования воздействий ИМП на кристаллы кремния методами растровой электронной микроскопии проводились на микроскопе типа CamScan следующим образом. Пластина Cz-Si раскалывалась на несколько образцов, одни из которых подвергались воздействию ИМП, а другие служили в качестве контрольных. Исследовалась топология поверхности образцов в режиме регистрации вторичных электронов. Для выявления структурных дефектов поверхность образцов подвергалась селективному химическому травлению. Все образцы обрабатывались ИМП совместно, а травление каждого образца проводилось в одинаковых режимах, но индивидуально, через различные интервалы

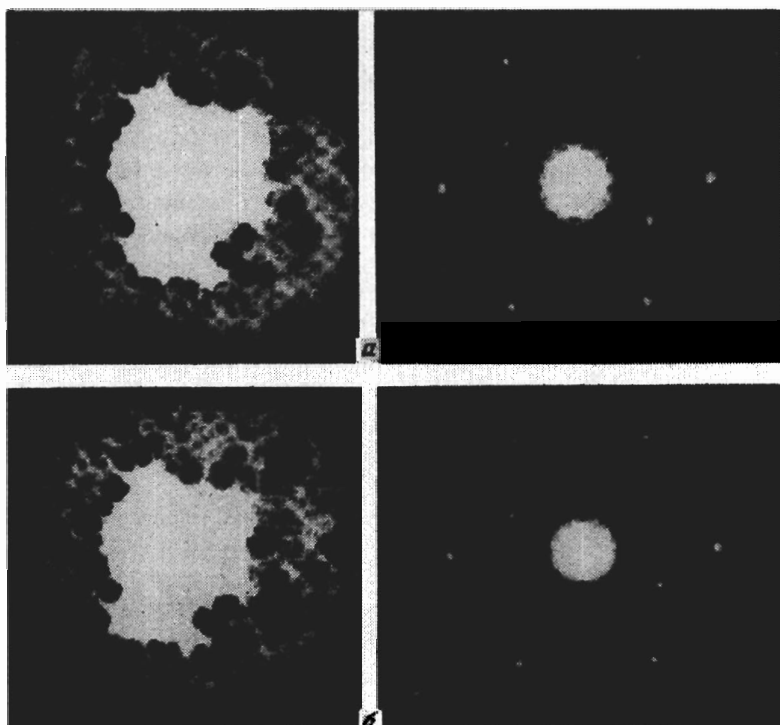


Рис. 3. Изображения образца Cz-Si в прямом пучке просвечивающего электронного микроскопа и его электронограммы: *а* — до воздействия ИМП; *б* — через 150 ч после воздействия ИМП. Диаметр образца 3 мм

времени после магнитного воздействия, непосредственно перед контролем топологии поверхности.

Основные результаты воздействия ИМП на кристаллы Cz-Si, полученные этим методом, отражены на рис. 4. Селективное травление не выявляло каких-либо дефектов поверхности на исходных образцах (рис. 4*а*). Однако после магнитной обработки были обнаружены ямки травления, глубина которых увеличивалась с интервалом времени, прошедшим после окончания воздействия ИМП (рис. 4*б-г*). Эти ямки, обнаруженные при селективном травлении поверхности кристалла, не имели внутри себя кристаллографической огранки, характерной для выхода на поверхность линейных дислокаций. Отсутствие огранки свидетельствует о том, что обнаруженные ямки травления обусловлены пространственно-ограниченными дефектами, травление которых происходит быстрее, чем травление бездефектного кристалла. Такими дефектами могут являться преципитаты, наблюдавшиеся в оптическом и просвечивающем электронном микроскопах.

На контрольных образцах, хранившихся вместе с обработанными ИМП образцами,

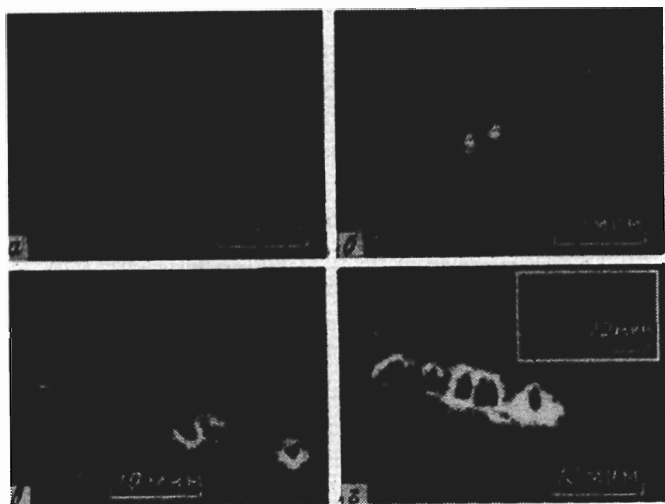


Рис. 4. Изображения в растровом электронном микроскопе селективно травленной поверхности кристалла Cz-Si: *a* — до воздействия ИМП; *б, в и г* — соответственно через 20, 75 и 150 ч после воздействия ИМП. На вставке к рис. 4г — селективно травленная поверхность контрольного образца

ямки травления не возникали (вставка на рис. 4г).

2.4. Сканирующая туннельная микроскопия

Исследования в сканирующем туннельном микроскопе топологии поверхности кристаллов Cz-Si при послойном травлении позволили обнаружить, что ИМП-индуцированные эффекты существенно различным образом проявляются в приповерхностных слоях и в глубине кристалла.

Воздействие ИМП приводило к появлению изолированных ямок травления в приповерхностных слоях кристалла (рис. 5а). Отсутствие огранки обнаруженных ямок травления, как и при электронно-растровых исследованиях, свидетельствовало о том, что их появление обусловлено пространственно-ограниченными дефектами. Такими дефектами могут быть оксидные преципитаты, подобные визуально наблюдавшимся в оптическом микроскопе на сколах кристалла Cz-Si. В приповерхностных слоях процесс ИМП-индуцированной преципитации также облегчен повышенным содержанием исходных структурных нарушений, способных служить центрами первичного зародышеобразования.

Отметим, что наряду с кислородсодержащими дефектами в поверхностных слоях кристаллов Cz-Si могут образовываться и другие точечные дефекты, например, скопления межузельных атомов, возникающих в процессе роста преципитатов оксидных фаз.

В объеме кристалла Cz-Si с более высоким структурным совершенством воздействие ИМП приводило к образованию регулярных структур нанометрового масштаба

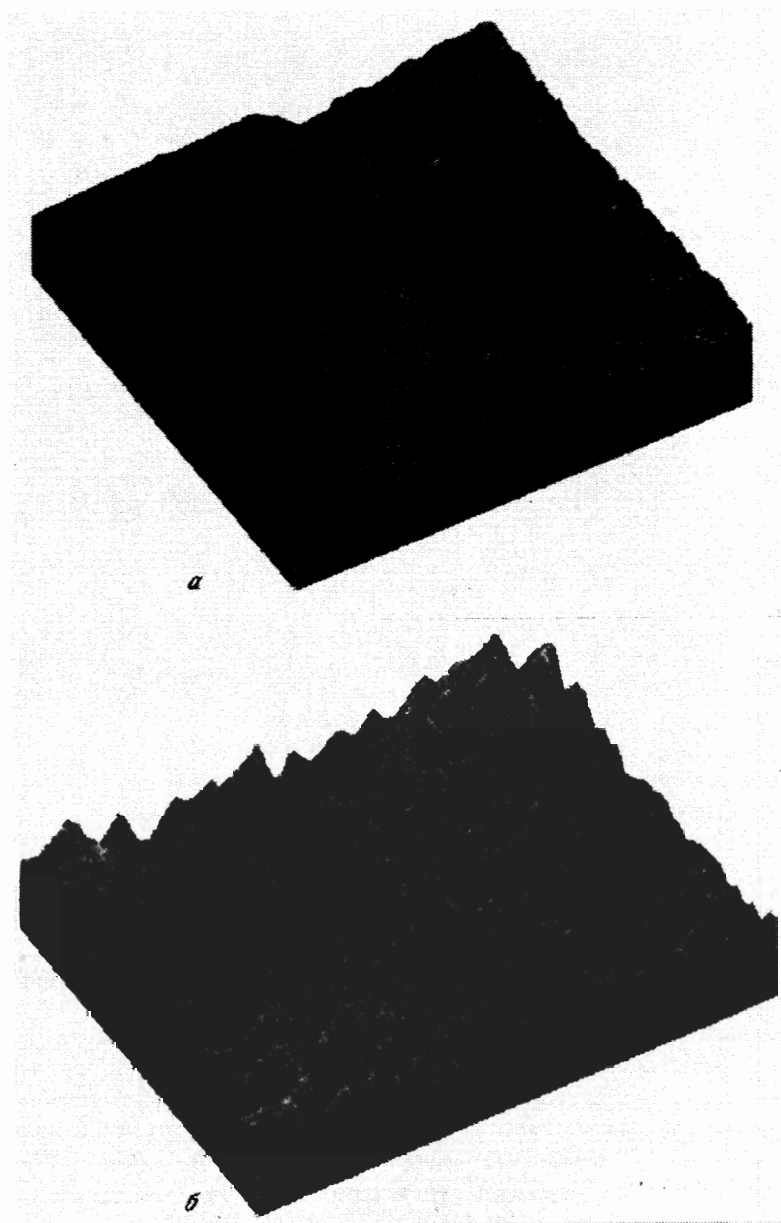


Рис. 5. Топология селективно травленной поверхности кристалла Cz-Si через 250 ч после воздействия ИМП. Толщина стравленного слоя ~ 2 мкм (а) и ~ 20 мкм (б). Размеры изображения по оси x 300 нм, по оси y 300 нм, по оси z 45 нм

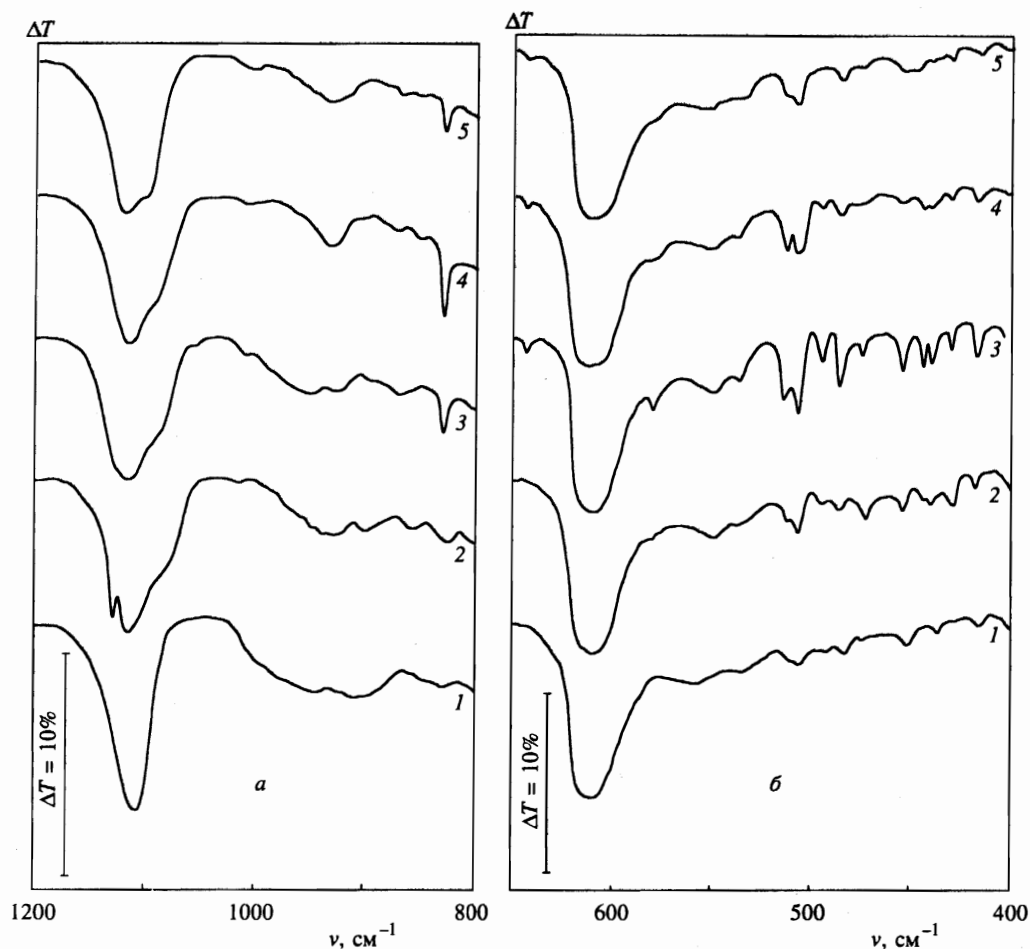


Рис. 6. ИК-спектры пропускания ΔT кристалла Cz-Si в интервалах волновых чисел 800–1200 см^{-1} (а) и 400–650 см^{-1} (б); 1 — до воздействия ИМП; 2, 3, 4 и 5 — соответственно через 25, 150, 250 и 600 ч после воздействия ИМП

(рис. 5б).

Образование таких структур было обнаружено только в кристаллах Cz-Si и не наблюдалось в кристаллах Zm-Si, что свидетельствует о ключевой роли кислорода в возникновении эффекта.

Возникновение регулярной структуры может быть обусловлено ИМП-индуцированным формированием кластеров типа $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$, где V — вакансии.

2.5. Инфракрасная просвечивающая спектроскопия

Спектры ИК-пропускания в диапазоне волновых чисел ν от 400 до 1200 см^{-1} регистрировались до и после воздействия ИМП на ИК-спектрометре UR при комнатной температуре. Образцы представляли собой полированные с двух сторон пластины Cz-Si.

Участие растворенного кислорода в ИМП-индуцированных процессах непосред-

ственно проявлялось в долговременных изменениях спектров ИК-пропускания кристаллов Cz-Si после магнитного воздействия. Известно, что основная полоса ($\nu = 1106 \text{ см}^{-1}$) в представленном на рис. 6а интервале спектра обусловлена ИК-поглощением на связях Si-O межузельного кислорода [35]. Долговременные искажения этой полосы в результате воздействия ИМП свидетельствуют о возбуждении кремний-кислородной связи магнитным полем.

Другим проявлением участия кислорода в ИМП-индуцированных эффектах являлось возникновение узкой полосы поглощения ($\nu = 830 \text{ см}^{-1}$). Наличие этой полосы в ИК-спектре связывают с поглощением на комплексе кислород-вакансия (O-V), хорошо известном как радиационный точечный дефект, называемый А-центром [36–38].

Увеличение ИК-поглощения происходило также в интервале волновых чисел $400\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ (рис. 6б). Появление полос поглощения в этой части спектра ранее наблюдалось после длительных (десятки и сотни часов) термообработок в температурном интервале $600\text{--}800 \text{ К}$ и связывалось с образованием низкотемпературных термодоноров [39]. Природа термодоноров продолжает обсуждаться в литературе, но считается установленным, что они представляют собой кислородсодержащие комплексы типа SiO_4 или более сложного состава [34, 35, 40, 41].

2.6. Нестационарная спектроскопия глубоких уровней

Возможность ИМП-индуцированного образования точечных дефектов с глубокими уровнями в запрещенной зоне полупроводника контролировалась методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней [42]. Исследования проводились в режиме постоянной емкости [43] на барьерах Шоттки Au-Si, сформированных на кристаллах Cz-Si. Для создания образцов использовались полированные пластины кремния КЭФ-7.5. Выпрямляющие контакты металл-полупроводник получали термическим напылением золотых электродов диаметром 0.8 мм и толщиной $\sim 500 \text{ нм}$ через молибденовую маску в вакууме не хуже 10^{-3} Па без специальных термообработок. Омический контакт создавался механическим нанесением эвтектической смеси индий-галлий на тыльную сторону образца.

На исходных образцах (до магнитного воздействия), а также на образцах-спутниках, периодически контролировавшихся в течение сотен часов после изготовления, концентрация каких-либо глубоких уровней, дающих вклад в спектр, не превышала 10^{13} см^{-3} . Воздействие ИМП приводило к возникновению сигнала, амплитуда которого существенно увеличивалась в течение нескольких дней после окончания магнитного воздействия, а затем уменьшалась (рис. 7).

Особенностью обнаруженного пика было искажение его формы с высокотемпературной стороны. Такое искажение свидетельствует о том, что наблюдавшийся сигнал мог быть обусловлен полосой глубоких уровней [44]. Действительно, релаксация неравновесного заряда полосы глубоких уровней, образующих общий пик сигнала, приводит к неэкспоненциальному изменению регистрируемого параметра (напряжения на электроде в использованном методе поддержания постоянной емкости барьера Шоттки). При этом использование классической методики [42] для определения энергетического положения уровней и их сечения захвата основных носителей становится некорректным [44].

Известно [45], что А-центры в кремнии дают пик в спектре сигнала, полученного методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней, с максимумом при температуре $T_m \sim 80 \text{ К}$ для постоянной времени релаксации $\tau_m \sim 10 \text{ мкс}$, где $\tau_m \sim$

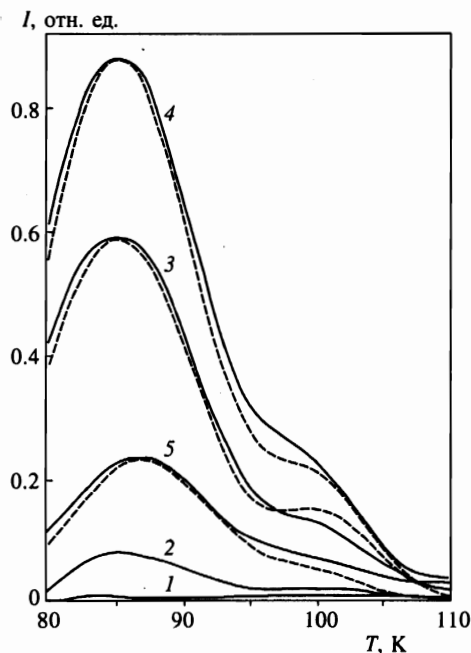


Рис. 7. Сигнал, полученный методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней кристалла Cz-Si: 1 — до воздействия ИМП; 2, 3, 4, 5 — соответственно через 25, 150, 250, 600 ч после магнитного воздействия; сплошные линии — экспериментальные зависимости; штриховые — результаты численного расчета с параметрами $E_0 = E_c - E_t = 0.17$ эВ; $\sigma_n = 5 \cdot 10^{-15}$ см²; $t_1 = 2 \times 10^{-3}$ с, $t_2 = 10^{-2}$ с и при давлении всестороннего сжатия $P_0 = 0.32, 0.34, 0.27$ ГПа для кривых 2, 3, 4 соответственно

$\sim (t_2 - t_1)/\ln(t_1/t_2)$, а t_1 и t_2 — варьируемые моменты регистрации релаксирующего параметра. Известно также [36], что А-центры относятся к группе симметрии C_{2v} и при отсутствии внешних воздействий являются шестикратно вырожденными.

Численный расчет сигнала с параметрами А-центра (энергетическое положение в запрещенной зоне $E_c - E_t = 0.17$ эВ, E_c — энергия уровня в зоне проводимости, E_t — энергия глубокого уровня, сечение захвата электрона $\sigma_n = 5 \cdot 10^{-15}$ см² [34, 35]) с учетом упругих полей всестороннего сжатия позволяет хорошо воспроизвести экспериментальные сигналы ИМП-индуцированного дефекта. На рис. 7 приведены экспериментальные и расчетные сигналы. Сигнал, наблюдавшийся после воздействия ИМП, проявляет особенности, характерные для центра C_{2v} -симметрии в кубическом кристалле.

Для окончательного выяснения группы симметрии ИМП-индуцированного дефекта исследовалось влияние одноосного сжатия кристалла по методу, предложенному в работе [46]. Специально изготовленные для реализации этого метода образцы представляли собой параллелепипеды с размерами $5 \times 1.5 \times 1.5$ мм³, вырезанные из центральной части образца Cz-Si. Для лучшего разрешения сигналов измерения проводились при близких значениях параметров t_1 и t_2 .

Структуры с барьерами Шоттки и омические контакты формировались на противоположных боковых гранях образцов. Длинные стороны образцов ориентировались по одной из кристаллографических осей [100], [110] и [111]. Одноосное сжатие вдоль этих направлений создавалось с помощью устройства, подобного описанному в [36] и дополненного рычагом, свободный конец которого нагружался контролируемым образцом.

Результаты воздействия одноосного сжатия представлены на рис. 8. При сжатии образца вдоль оси [100] на регистрируемом сигнале отчетливо проявлялся второй мак-

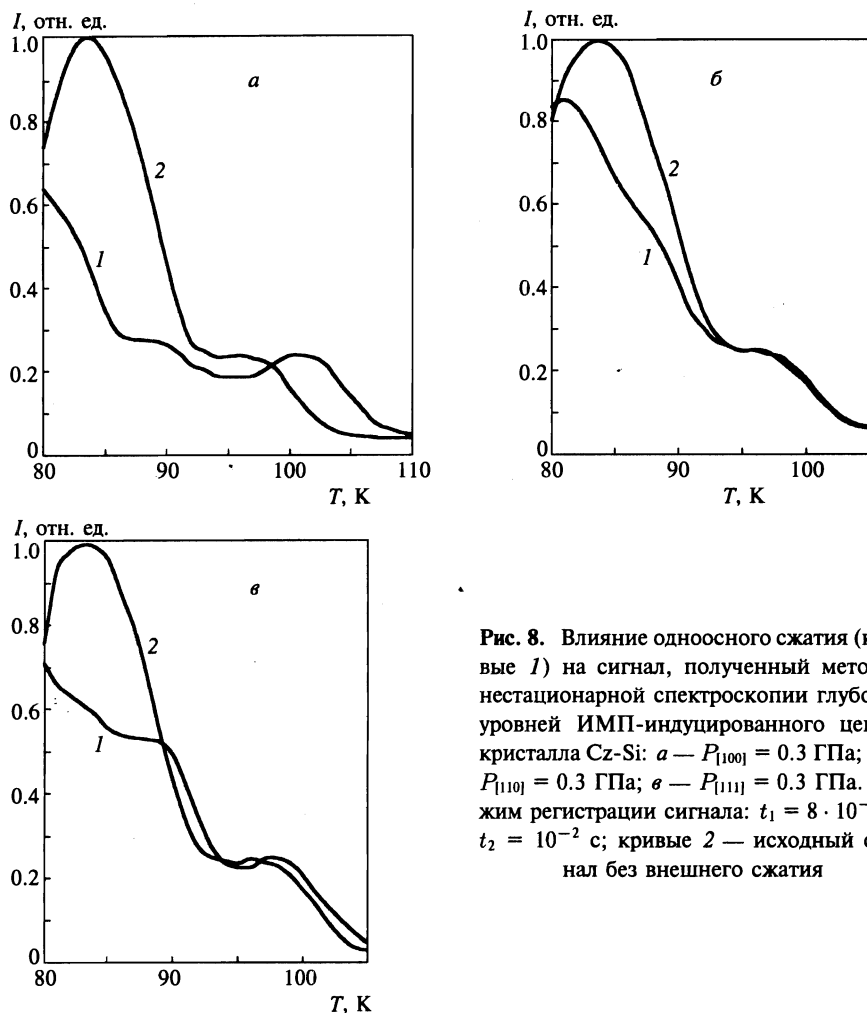


Рис. 8. Влияние одноосного сжатия (кривые 1) на сигнал, полученный методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней ИМП-индуцированного центра кристалла Cz-Si: а — $P_{[100]} = 0.3$ ГПа; б — $P_{[110]} = 0.3$ ГПа; в — $P_{[111]} = 0.3$ ГПа. Режим регистрации сигнала: $t_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ с, $t_2 = 10^{-2}$ с; кривые 2 — исходный сигнал без внешнего сжатия

симум (рис. 8а). Сигнал смещался в сторону низких температур относительно исходного, амплитуда его уменьшалась, а на высокотемпературной стороне появлялся перегиб на высоте, близкой к амплитуде второго максимума. Существенно меньшие искажения исходного сигнала и снижение его высоты наблюдались при сжатии образца вдоль оси [110] (рис. 8б). Приложение внешнего давления в направлении [111] значительно уменьшало амплитуду исходного сигнала, приводило к появлению второго максимума и перегиба на высоте вдвое большей высоты второго максимума (рис. 8в).

Выявленный характер влияния одноосного сжатия на регистрируемый сигнал подтверждает принадлежность ИМП-индуцированного точечного дефекта к группе C_{2v} -симметрии.

Отсутствие данных об электрон-колебательных характеристиках обнаруженного центра, обусловленных эффектом Яна-Теллера, а также о характере реконструкции ча-

стично заполненных кремниевых оборванных связей не позволяет безоговорочно идентифицировать ИМП-индуцированный дефект как А-центр. Однако совпадение энергетического положения, сечения захвата электрона и типа симметрии обнаруженного дефекта с соответствующими характеристиками А-центра оправдывает, по нашему мнению, использование термина «А-подобный центр» для обозначения обнаруженного ИМП-индуцированного точечного дефекта.

2.7. Рентгеновская дифрактометрия

Рентгеноструктурные исследования воздействия ИМП на кристаллы кремния проводились на дифрактометре ДРОН4-07. Дифрактограммы измерялись на длине волны рентгеновского излучения CuK_α ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$), в режиме автоматического углового перемещения образца с шагом 0.01° и временем экспозиции 3 с в каждой точке. Дублетность рентгеновской линии K_α -излучения приводила к расщеплению линий рентгеновской дифракции на два пика.

Образцы представляли собой полированные пластины кремния Cz-Si и Zm-Si с кристаллографической ориентацией плоскостей (111).

Кратковременные воздействия ИМП приводили к долговременным немонотонным изменениям межплоскостных расстояний d в кристаллах Cz-Si, а также к существенным изменениям интегральной и максимальной интенсивностей рентгенодифракционных линий этих кристаллов. Типичные изменения дифрактограмм кристаллов Cz-Si после воздействия ИМП представлены на рис. 9. Для сравнения на том же рисунке приведены результаты измерений на контрольных образцах, не подвергавшихся магнитной обработке.

Обнаруженные изменения интенсивности линий рентгеновской дифракции образцов Cz-Si после воздействия ИМП могут быть обусловлены образованием квазирегулярных пространственных структур, наблюдавшихся в сканирующем туннельном микроскопе. Деформация атомных плоскостей исходного кристалла Cz-Si в результате ИМП-индуцированного образования кислородсодержащих кластеров $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$ должна приводить к подавлению первичной экстинкции при динамическом рассеянии рентгеновских лучей и действительно проявляется в существенном (до нескольких раз) повышении интегральной и максимальной интенсивностей линий рентгеновской дифракции при сохранении их отношения, характеризующего полуширину линии.

Заметных изменений интенсивностей линий рентгеновской дифракции в кристаллах Zm-Si после воздействия ИМП не наблюдалось.

Относительные изменения межплоскостных расстояний $\Delta d/d$ кристаллов Cz-Si после воздействия на них ИМП достигали значений $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ для плоскостей (444), при том что на контрольных образцах изменение этого параметра не превышало $1.5 \cdot 10^{-5}$. Соответствующие временные изменения постоянной решетки кристалла a ($a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, где h, k, l — кристаллографические индексы) представлены на рис. 10.

Отметим также, что в структурах Si-SiO₂, полученных термическим окислением пластин Cz-Si, ИМП-индуцированные изменения линий рентгеновской дифракции и межплоскостных расстояний кремния были значительно слабее, чем на неокисленных пластинах.

Временные изменения межплоскостных расстояний в кристаллах Zm-Si после воздействия ИМП не превышали изменение этого параметра на контрольных образцах.

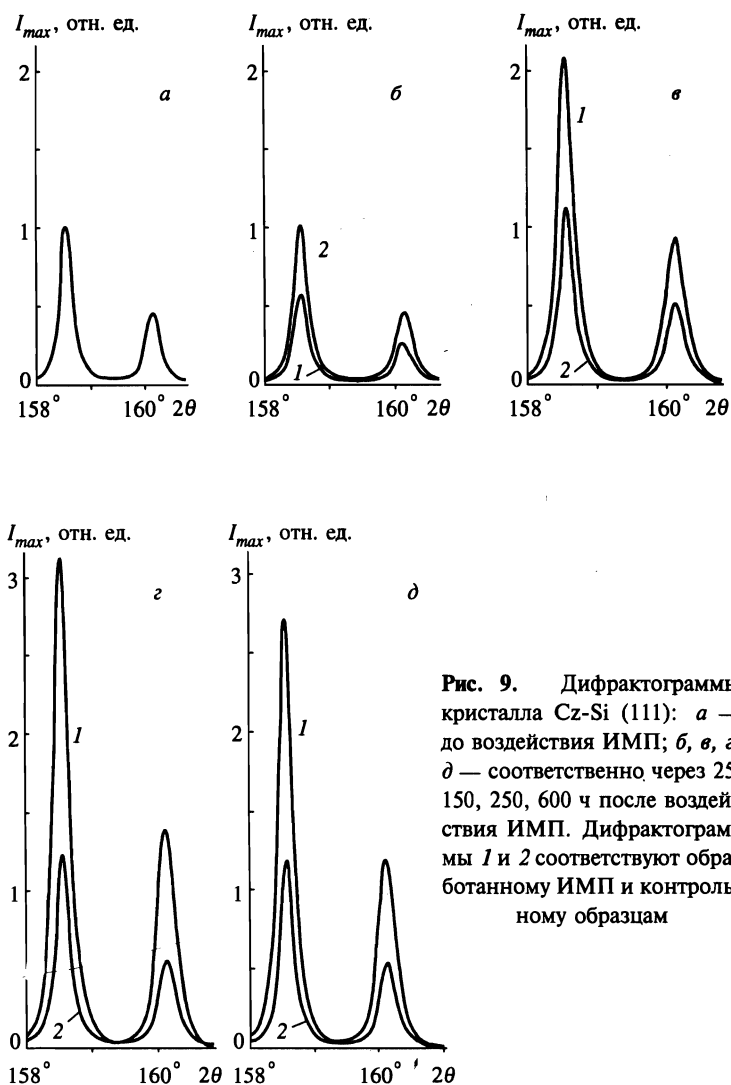


Рис. 9. Дифрактограммы кристалла Cz-Si (111): а — до воздействия ИМП; б, в, г, д — соответственно через 25, 150, 250, 600 ч после воздействия ИМП. Дифрактограммы 1 и 2 соответствуют обработанному ИМП и контрольному образцам

Таким образом, результаты рентгеноструктурных исследований подтверждают ключевую роль растворенного в решетке кремния кислорода в возникновении ИМП-индуцируемых эффектов и указывают на существенное значение состояния поверхности кристалла в этих эффектах.

2.8. Временные зависимости изменения параметров

Основные особенности кинетики долговременных изменений параметров кристаллов Cz-Si, наблюдавшихся после кратковременного воздействия ИМП, представлены на рис. 10. Кроме уже упоминавшейся временной зависимости ИМП-индуцированного изменения постоянной решетки кристалла Cz-Si, на рис. 10 приведены временные зави-

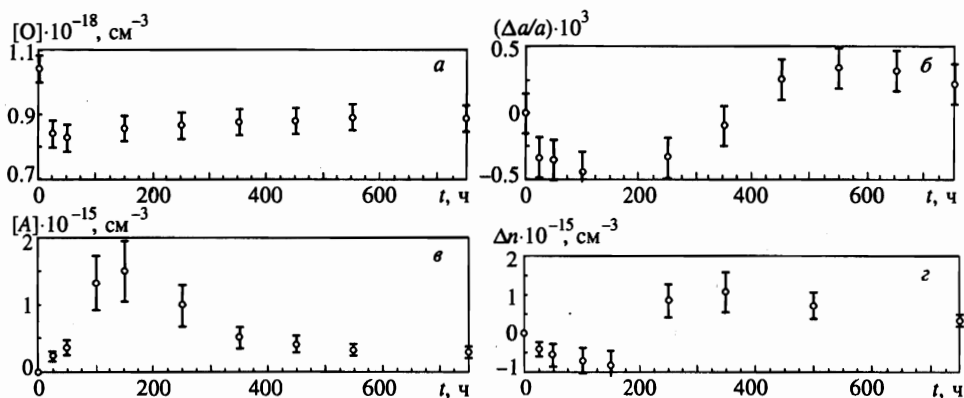


Рис. 10. Изменения параметров кристалла Cz-Si в зависимости от времени после воздействия ИМП: *a* — концентрации межзельного кислорода (по ИК-пропусканию на длине волны ~ 9 мкм); *b* — относительного изменения постоянной решетки (по смещению линии рентгеновской дифракции); *v* — концентрации А-центров (по площади сигнала, полученного методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней); *z* — концентрации свободных электронов

си ости концентраций межзельного кислорода, ИМП-индуцированных А-подобных центров и электронов проводимости.

Концентрация растворенного в решетке кремния межзельного кислорода определялась из сравнения коэффициентов ИК-пропускания на длине волны 9 мкм ($\nu = 1106 \text{ см}^{-1}$) исследуемого кристалла с эталонным, содержание кислорода в котором было известно. Концентрация А-подобных центров оценивалась по площади сигнала, полученного методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней. Концентрация электронов проводимости определялась по отношению минимального и максимального значений стационарной высокочастотной емкости структур *poly*-Si-SiO₂-Si, специально сформированных на части исследованных пластин кремния. Погрешности, отмеченные на рис. 10 и последующих рисунках, обусловлены статистическим разбросом результатов измерений на партиях, состоящих не менее чем из 20 образцов. Отметим, что временные изменения параметров контрольных образцов, не подвергавшихся воздействию ИМП, не превышали статистического разброса соответствующих параметров.

Сопоставление временных зависимостей ИМП-индуцированных изменений параметров кристалла Cz-Si свидетельствует о том, что на начальном этапе эволюции происходит уменьшение концентрации межзельного кислорода и уменьшение постоянной решетки кристалла. Иначе говоря, магнитное воздействие приводит к выходу части атомов кислорода из межзельного состояния и вызывает появление в кристалле внутренних напряжений упругого сжатия.

Последующее увеличение постоянной решетки может быть обусловлено поступлением дополнительных вакансий с поверхности кристалла, компенсирующих возникшие ранее напряжения сжатия.

Поступлением в кристалл вакансий с поверхности может быть обусловлено и увеличение концентрации А-подобных центров, образующихся в результате взаимодействия этих вакансий с межзельным кислородом. Постепенное уменьшение концентрации ИМП-индуцированных А-подобных центров на более поздних этапах эволюции

определяется двумя факторами: потреблением A -подобных центров в процессах кластерообразования и уменьшением потока вакансий с поверхности по мере компенсации упругих напряжений в кристалле.

Немонотонное изменение концентрации свободных носителей отражает многоэтапный процесс преобразования электронейтрального межузельного кислорода в электрически активные дефекты, включая акцепторные A -подобные центры, термодоноры и другие кислородсодержащие центры. Однако указанная причина изменения концентрации свободных носителей не является единственно возможной. Этот параметр может измениться и в результате ИМП-индуцированного перераспределения легирующей примеси. Эффект такого перераспределения наблюдался в кристаллах полупроводниковых соединений $A^{II}B^{VI}$ [26] и не исключен в кристаллах $Cz-Si$.

2.9. Влияние режимов воздействия ИМП

Представленные выше экспериментальные данные свидетельствуют о том, что долговременные изменения структурных и электрофизических параметров кристаллов $Cz-Si$, происходящие после кратковременного воздействия ИМП, связаны с изменением состояния части атомов межузельного кислорода.

Для выяснения механизма ИМП-индуцированного возбуждения кремний-кислородной связи межузельного кислорода в решетке кремния были проведены исследования, направленные на установление функционального вида зависимостей изменения магниточувствительных параметров кристаллов $Cz-Si$ от режимов магнитного воздействия. В качестве контролируемых параметров, отражающих состояние кислорода в кристалле, были выбраны относительное изменение ИК-пропускания на длине волны $\lambda = 9$ мкм и концентрация A -подобных центров.

Варьируемыми параметрами воздействия являлись амплитуда, длительность и количество импульсов магнитного поля. Магнитное воздействие проводилось при комнатной температуре и температуре жидкого азота.

На рис. 11а, б представлены максимальные значения изменений контролируемых параметров (за весь период их эволюции после воздействия ИМП) в зависимости от амплитуды импульсов магнитного поля. Представленные зависимости свидетельствуют о том, что возникновение ИМП-индуцированных эффектов имеет пороговый характер с насыщением по амплитуде импульсов магнитного поля. Ориентация образцов в магнитном поле не оказывала заметного влияния на результаты воздействия ИМП.

На рис. 11в, г представлены зависимости изменения контролировавшихся параметров от времени воздействия ИМП (при частоте следования импульсов 50 Гц). Эффективность магнитного воздействия возрастала с увеличением числа импульсов и достигала насыщения.

Зависимость изменения коэффициента ИК-поглощения на связи $Si-O-Si$ межузельного кислорода от длительности импульсов магнитного поля представлена на рис. 12. В широких пределах изменения длительности импульсов заметного влияния этого параметра на результаты магнитного воздействия не наблюдалось. Однако при длительностях импульсов, сравнимых с интервалом их следования, эффективность магнитного воздействия начинала снижаться.

В отличие от ИМП постоянное магнитное поле с напряженностью 10^6 А/м и продолжительностью воздействия ~ 15 мин не вызывало изменений контролировавшихся параметров.

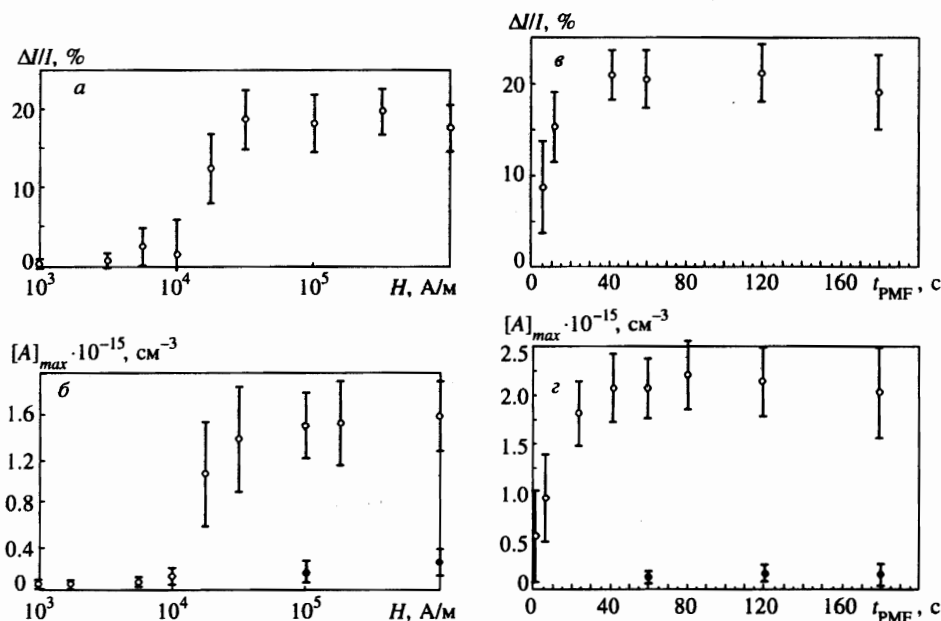


Рис. 11. Зависимости максимального изменения параметров кристалла Cz-Si от амплитуды H импульсов магнитного поля (а, б) и от времени t_{PMF} воздействия ИМП с частотой 50 Гц (θ, z): а, θ — относительное изменение ИК-пропускания на длине волны $\sim 9 \text{ мкм}$ ($\nu = 1106 \text{ см}^{-1}$); б, z — концентрация А-центров. Светлые точки — обработка ИМП при $T = 300 \text{ K}$; темные — $T = 77 \text{ K}$

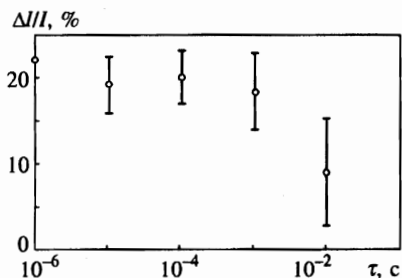


Рис. 12. Зависимость относительного изменения ИК-пропускания кристалла Cz-Si на длине волны $\sim 9 \text{ мкм}$ ($\nu = 1106 \text{ см}^{-1}$) от длительности τ импульсов магнитного поля

ИМП-индуцированные эффекты также существенно подавлялись, если магнитная обработка проводилась при пониженной температуре ($T = 77 \text{ K}$). Подтверждающие это экспериментальные данные приведены на рис. 11.

3. КАЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЯ

Оценим возможные механизмы воздействия ИМП на кристаллы Cz-Si. Во-первых, следует отметить, что изменение энергии носителей, связанное с эффектом Зеемана, не превышает в наших условиях $10^{-3}kT$. Во-вторых, магнитострикционные эффекты

также весьма малы и, кроме того, зависят от магнитного поля ($\propto H^2$), что не согласуется с результатами эксперимента.

Наконец, как отмечалось в п. 2.9, отсутствие зависимости наблюдаемых эффектов от длительности магнитных импульсов в достаточно широких пределах не позволяет объяснить эти эффекты индукционными полями.

Напряженность индукционного электрического поля E_{ind} можно оценить по формуле

$$E_{ind} \simeq \mu \mu_0 \tau H \tau^{-1},$$

где μ — магнитная проницаемость кремния, μ_0 — магнитная постоянная, r — максимальный радиус контура возникновения эдс индукции (не превышает линейных размеров образца; т. е. в наших экспериментах $r < 1$ см), H — амплитуда импульсов магнитного поля, τ — длительность треугольных импульсов с одинаковыми временами повышения и спада напряженности.

При типичном использовавшемся режиме воздействия ИМП ($H = 10^5$ А/м; $\tau = 2 \cdot 10^{-5}$ с) индукционные поля не превышают 50 В/см, что явно недостаточно, например, для заметного разогрева носителей или снижения каких-либо внутренних потенциальных барьеров, связанных, в частности, с эффектом Штарка.

Поскольку обнаруженные эффекты не удается объяснить в рамках перечисленных выше механизмов, нами предлагается новая качественная модель ИМП-индуцированных явлений.

Характерной особенностью ИМП-индуцированных эффектов является значительное запаздывание проявления магнитного воздействия на кристаллы кремния, достигавшее десятков и сотен часов. Следует отметить, что такое запаздывание не является уникальным и встречается во многих разделах физики твердого тела. В качестве примера можно указать на давно известное явление фосфоресценции [47]. Общепринятая модель фосфоресценции связывает это явление с высвечиванием метастабильных возбуждений кристалла, образуемых в результате каскадных переходов из оптически разрешенных состояний, которые заселяются падающим на кристалл излучением.

Другим явлением, имеющим отношение к рассматриваемой модели, является магнитное тушение флуоресценции газов и молекулярных кристаллов, изучавшееся сравнительно недавно в целом ряде работ (см., например, обзоры [5, 16]). В этих работах наблюдалось исчезновение запаздывающего свечения веществ при помещении их в постоянное магнитное поле. Объяснение эффекта основывается на представлениях о снятии магнитным полем запретов на распад метастабильных состояний.

После этих предварительных замечаний перейдем к изложению качественной теории наблюдавшихся нами явлений.

Как следует из экспериментальных данных, воздействие магнитного поля на кристаллы Cz-Si в значительной степени определяется наличием в кремнии растворенного кислорода. Известно, что кислород в кремнии занимает в основном «мостиковое» положение, при котором две его валентные связи распределены между двумя узельными атомами кремния [34]. При этом равновесное положение атома кислорода смещено относительно прямой, соединяющей атомы кремния, так что угол α между валентной связью кислород-кремний и этой прямой составляет примерно 20° [48].

Предположим, что электронное возбуждение данной валентной связи является метастабильным, причем зависимость электронных термов от некоторой координаты, на-

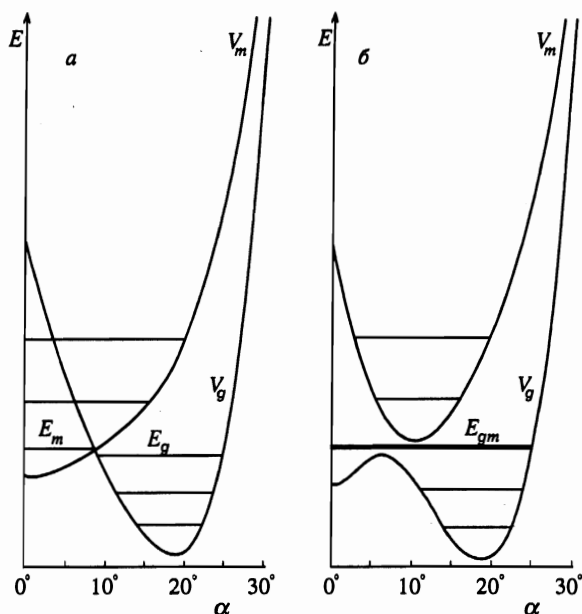


Рис. 13. Качественный вид основного (V_g) и метастабильного (V_m) электронных термов связи Si-O межузельного кислорода в решетке кремния: a — без магнитного поля; b — в магнитном поле. Горизонтальными линиями условно изображены положения колебательных уровней в каждом терме. Взаимодействующие уровни обозначены E_g и E_m . При открытом «окне» эти уровни формируют дублет E_{gm} .

пример упоминавшегося угла α , качественно передается рис. 13а¹⁾. Подобные возбужденные состояния, оптически не связанные с основным, в свободных молекулах хорошо известны. Классическим примером является триплетное состояние в молекуле водорода. В данном случае, однако, поскольку координата α изменяется в ограниченном интервале, в метастабильном состоянии может существовать несколько колебательных уровней.

Принципиальным моментом, изображенном на рис. 13а, является предположение о наличии точки пересечения основного и метастабильного термов. В присутствии магнитного поля вырождение уровней в точке пересечения снимается и возникает антипересечение термов, как показано на рис. 13б. Такая трансформация термов полностью аналогична переходу от диабатических термов к адиабатическим, известному в теории газофазных химических реакций, который происходит при учете конечной скорости столкновения атомов или молекул [49]²⁾.

Очевидно, что в условиях такой трансформации уже нельзя говорить о колебательных уровнях, принадлежащих основному или метастабильному термам, если энергии этих уровней лежат в области «окна» между термами, возникновение которого обусловлено магнитным полем. Колебательные уровни внутри этого окна являются суперпо-

¹⁾ Разумеется, конфигурационные координаты, определяющие колебательный спектр и спиновое состояние связи Si-O, могут отличаться друг от друга. Более того, энергетика связи определяется формой поверхности в многомерном конфигурационно-спиновом пространстве, ее ориентацией относительно кристаллографических осей и т.д. Поэтому излагаемая здесь одномерная модель имеет сугубо качественный характер.

²⁾ Отметим, что существующая теория газофазных реакций в значительной степени остается одномерной, несмотря на то что реальные потенциальные поверхности у сталкивающихся молекул являются многомерными (ср. предыдущее замечание).

зицией колебательных уровней основного и метастабильного состояний. Поэтому если до включения магнитного поля система находилась на колебательном уровне основного терма, лежащего в области окна (уровень E_g на рис. 13а), то при включенном поле этот уровень окажется «размазанным» по дублетным уровням суперпозиции (E_{gm} на рис. 13б). После выключения поля система с заметной вероятностью окажется в колебательном состоянии метастабильного терма (E_m на рис. 13а). Таким образом происходит заселение метастабильного уровня импульсным магнитным полем.

Для дальнейшей эволюции системы существенным является наличие длительного промежутка времени, в течение которого магнитное поле отсутствует. На это время восстанавливается метастабильность возбужденного электронного терма, и происходит больцмановское заселение его верхних колебательных уровней. При этом следует учесть, что нижние колебательные уровни основного и метастабильного термов имеют разные энергии, поэтому заселенные колебательные уровни в метастабильном состоянии имеют в среднем абсолютную энергию большую, чем средняя абсолютная энергия колебательных уровней в основном состоянии. Разность этих энергий как раз определяется разностью энергий нижних колебательных уровней двух термов, что означает, другими словами, активацию связи Si–O.

Описанная картина отнюдь не противоречит принципам термодинамики, как может показаться на первый взгляд. Именно тот факт, что средние энергии основной и метастабильной степеней свободы связи Si–O оказываются разными, и отражает свойство метастабильности одной из них. Разумеется, через какое-то время все степени свободы будут иметь равные средние энергии, однако для метастабильного состояния это время может оказаться весьма значительным.

Если за время паузы после импульса магнитного поля неравновесно заселенные колебательные уровни метастабильного терма успевают частично релаксировать, например, за счет туннелирования с верхнего колебательного уровня через потенциальный барьер вдоль какой-либо обобщенной координаты, то связь Si–O остается возбужденной, и это возбуждение не будет разрушено следующим импульсом магнитного поля. При этом периодическое повторение импульсов приводит к накоплению возбуждения кремний-кислородной связи.

Таким образом, предложенная модель сводится к следующему. Магнитное поле на короткое время открывает окно между основным и метастабильным состояниями, в результате чего метастабильное состояние заселяется. После закрытия окна тепловые процессы приводят к возбуждению верхних колебательных уровней метастабильного состояния. В результате энергия для возбуждения, а следовательно, и для химической активации связи Si–O черпается не от магнитного поля, а от фононного термостата (решетки кристалла). В этом смысле активацию химической связи Si–O можно считать эндотермической. Опустошение верхних колебательных уровней метастабильного терма, например, за счет туннелирования (этот канал будем, для краткости, называть нетермическим), обеспечивает сохранение возбужденного состояния до следующего импульса магнитного поля и возрастание («накачку») этого возбуждения при периодическом повторении импульсов.

Приведенное описание естественным образом объясняет существенное подавление наблюдаемых эффектов, если обработка кристаллов ИМП проводится при пониженной температуре, а также отсутствие эффекта в постоянном магнитном поле.

Эффект накачки возбужденного состояния кремний-кислородной связи импульсным магнитным полем может быть достигнут лишь при условии, что нетермическое

опустошение верхних колебательных уровней метастабильного терма в процессе воздействия ИМП происходит за времена более короткие, чем пауза между магнитными импульсами, которая, напомним, в нашем эксперименте составляла $2 \cdot 10^{-2}$ с. Что касается времени заселения, то оно может быть оценено по полуширине спектральной линии колебательного уровня ($1-100 \text{ см}^{-1}$) и составляет величину $\sim 10^{-10}-10^{-12}$ с.

Предложенная модель позволяет объяснить пороговый характер возникновения ИМП-индуцированных эффектов от амплитуды магнитного поля. Действительно, заселение метастабильного состояния возникает, как только энергии колебательных уровней из обоих термов попадают в область магнитного окна. Дальнейшее увеличение амплитуды не приводит к усилению магнитного воздействия, так что полевые зависимости ИМП-индуцированных эффектов должны иметь характерный вид кривых с насыщением, что и наблюдается в эксперименте.

Пороговая напряженность H_0 определяется условием

$$\mu_B H_0 \simeq |E_g - E_m|,$$

где μ_B — магнетон Бора.

При напряженности магнитного поля $H \sim 3 \cdot 10^4$ А/м ширина окна имеет величину $\sim 0.02 \text{ см}^{-1}$. Эту величину можно сопоставить с характерным расстоянием между колебательными уровнями в основном электронном терме, которое составляет несколько десятков обратных сантиметров [35]. При естественном допущении, что характерное расстояние между колебательными уровнями метастабильного терма не больше этого значения, полученную оценку можно считать не противоречащей экспериментальным данным. Кроме того, следует учесть, что колебательные уровни сильно уширены за счет тепловых процессов. И хотя сам факт уширения принципиально не изменяет картину явления³⁾, тем не менее приведенные количественные оценки могут существенно приблизиться к экспериментальным данным.

На основе предложенной модели представленные выше ИМП-индуцированные эффекты в кристаллах Cz-Si могут быть интерпретированы следующим образом. Возбуждение импульсным магнитным полем связи Si-O приводит к повышению химической активности межузельного кислорода. В результате этого часть активированных атомов кислорода может вступить во взаимодействие с вакансиями, имеющимися в кристалле до магнитного воздействия. Присутствие исходных вакансий в кристалле не в изолированном, а в кластеризованном виде, например в составе термостабильных точечных дефектов типа пентавакансий или известных D-дефектов [35], не исключает возможности такого взаимодействия. Другими словами, часть возбужденных воздействием ИМП атомов кислорода переходит из межузельного положения в положение близлежащих вакантных узлов решетки (возможно, с некоторым смещением из положения регулярного узла, подобно тому, как это имеет место в A-центре).

Снижение исходного содержания вакансий в кристалле Cz-Si из-за занятия их позиций атомами кислорода, находившимися до воздействия ИМП в междоузлиях, приводит к возникновению в кристалле напряжений упругого сжатия. Компенсация возникшего дефицита вакансий в кристалле может быть обеспечена поступлением дополнительных вакансий с его поверхности.

³⁾ В связи с этим утверждением можно указать работы [50, 51], в которых анализировалась роль уширения в близком к рассматриваемому процессе типа Ландау-Зинера.

Отметим, что ИМП-индуцированная кристаллизация поверхности образцов, описанная в п. 2.2, и меньшая чувствительность к воздействию ИМП кристаллов Cz-Si с термическим окислом на поверхности, отмеченная в п. 2.7, также согласуются с предположением о поступлении неравновесных вакансий с поверхности в кристалл Cz-Si, обработанный ИМП.

Поступающие с поверхности в объем кристалла вакансии взаимодействуют с атомами межузельного кислорода, что и проявляется в долговременной генерации А-подобных центров, наблюдающейся после окончания воздействия ИМП. Особенностью ИМП-индуцированной генерации А-подобных центров является то, что в отличие от радиационной генерации обычных А-центров, она происходит не при избытке, а при дефиците вакансий. Эта особенность приводит к тому, что ИМП-индуцированные А-подобные центры образуют полосу энергетически близких глубоких уровней за счет снятия их вырождения внутренним полем упругих напряжений, что проявляется в расщеплении соответствующего сигнала, полученного методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней.

Трансформация межузельных атомов кислорода в более подвижные А-подобные центры, обусловленная поступлением вакансий с поверхности кристалла, вызывает многоэтапный процесс комплексообразования, который проявляется в формировании кластеров типа $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$ в объеме кристалла и/или оксидных преципитатов в более дефектных приповерхностных слоях. Возникновение и рост кластеров и преципитатов, представляющих собой точечные источники упругих напряжений, приводит к повышению уровня внутренних напряжений в кристалле. В свою очередь, это повышение упругих напряжений в кристалле стимулирует поступление вакансий с поверхности, т. е. возникает положительная обратная связь между генерацией вакансий и упругими полями в кристалле, которая поддерживается за счет превращения неподвижного межузельного кислорода при захвате им вакансий в более подвижный А-подобный центр, обеспечивающий дальнейший рост кластеров, создающих локальные упругие напряжения.

Процесс продолжается до тех пор, пока содержание межузельного кислорода не снизится до таких концентраций, при которых вакансии смогут достигать областей упругого сжатия вблизи преципитатов, не захватываясь на атомах межузельного кислорода.

Дальнейшее поступление вакансий не сопровождается образованием А-подобных центров и продолжается до компенсации упругих напряжений в кристалле и восстановления их термодинамически равновесной концентрации.

Указанная положительная обратная связь должна проявляться тем сильнее, чем больше становятся размеры ИМП-индуцированных преципитатов и кластеров. Это позволяет понять наличие временной задержки в проявлении ИМП-индуцированных эффектов после окончания магнитного воздействия. Латентность ИМП-индуцированного дефектообразования на начальном этапе обусловлена малыми размерами образующихся кластеров (источников упругих напряжений), при которых обсуждаемая положительная обратная связь, усиливающая проявление ИМП-индуцированных эффектов, еще слаба.

Предложенная интерпретация ИМП-индуцированного дефектообразования предполагает достаточно высокую подвижность кислородсодержащих комплексов в кремнии при комнатной температуре. Нам не известны данные о подвижности подобных комплексов при неоднородных полях упругих напряжений, при поступлении с поверхности неравновесных вакансий и при высокой исходной концентрации межузельного

кислорода. Существенно то, что каждый из указанных факторов способен стимулировать миграцию кислорода в кристалле при низких температурах. Например, в [52] было обнаружено, что в кристаллах Cz-Si с неоднородным распределением упругих напряжений, создаваемых имплантацией углерода (~ 0.2 ГПа [53]), коэффициент диффузии кислорода достигает аномально высоких значений ($\sim 10^{-10}$ см²/с при 720 К), при «нормальной» величине этого параметра 10^{-20} см²/с.

Из анализа расщепления сигнала, полученного методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней ИМП-индуцированного центра (рис. 7), локальные напряжения сжатия в кристалле достигают значений ~ 0.3 ГПа, а наблюдавшиеся изменения постоянной решетки кремния (рис. 10) соответствуют возникновению упругих напряжений ~ 0.1 ГПа. Эти оценки по порядку величины совпадают с данными работ [52, 53] и, следовательно, могут приводить к столь же значительным изменениям коэффициента диффузии.

Другим фактором, ответственным за ускоренную низкотемпературную диффузию кислорода в кремнии, считается участие в его транспорте неравновесных собственных дефектов кристалла [35]. По нашим представлениям, ИМП-индуцированная миграция кислорода происходит во встречном потоке неравновесных вакансий с поверхности, что согласуется с этой концепцией.

Наконец, способность кислорода к миграции возрастает в кристаллах кремния с повышением исходной концентрации растворенного кислорода. Так, при содержании кислорода $\sim 10^{18}$ см⁻³ отжиг радиационно-индуцированных А-центров в кристалле Cz-Si происходит не при 300–400°С, как принято считать, а в интервале существенно более низких температур ($\simeq 100^\circ\text{C}$) [54]. Напомним, что нами исследовались кристаллы Cz-Si со столь же высокой концентрацией растворенного кислорода.

Совокупность всех трех факторов, действующих одновременно, по-видимому, и обеспечивает аномально высокую способность кислорода к миграции, приводящую к наблюдавшимся нами эффектам.

Необходимо отметить, что не исключены иные механизмы миграции кислородсодержащих комплексов, например, обменные или кооперативные. Однако установление всех возможных механизмов ИМП-индуцированного транспорта кислорода требует дальнейших исследований, выходящих за рамки настоящей статьи. Отметим также, что индуцированная воздействием ИМП аномальная миграция примеси в кристаллах наблюдалась при комнатной температуре и ранее. Напомним, в этой связи, об эффекте перераспределения индия, наблюдавшемся при комнатной температуре в кристаллах CdClTe после кратковременного воздействия ИМП [26].

Возникновение потока вакансий с поверхности в объем кристалла позволяет понять эффект ИМП-индуцированной кристаллизации аморфизированного поверхностного слоя. Известно, что поток точечных дефектов в аморфизированную область кристалла способен вызвать ее кристаллизацию. Так, в явлении низкотемпературной ионно-индуцированной кристаллизации процесс кристаллизации аморфного слоя связывается с диффузией на границу раздела фаз собственных точечных дефектов кристалла, создаваемых ионными пучками [55].

Принципиальное значение имеет также тот факт, что ИМП-индуцированное возбуждение связей Si–O происходит когерентно во всем кристалле. При достаточно высокой концентрации растворенного в решетке кристалла Cz-Si кислорода это может привести к возникновению дальнего порядка и явиться причиной наблюдавшегося образования пространственно-упорядоченных структур нанометрового масштаба.

4. ВЫВОДЫ

1. Воздействие ИМП на кристаллы Cz-Si инициирует распад пересыщенного твердого раствора кислорода и проявляется в долговременной генерации кислородсодержащих дефектов, которая завершается формированием пространственно-упорядоченных кластеров типа $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$ (V — вакансия) в бездефектных областях кристалла и/или преципитацией оксидных фаз в приповерхностных слоях с исходными структурными нарушениями.

2. В результате воздействия ИМП происходит кристаллизация аморфизированных слоев при их наличии на поверхности кристаллов Cz-Si.

3. ИМП-индуцированные эффекты имеют пороговую зависимость возникновения от амплитуды ИМП, накапливаются с увеличением числа импульсов и достигают насыщения по этим параметрам воздействия.

4. Возможным стартовым механизмом возникновения ИМП-индуцированных эффектов в кристаллах Cz-Si является возбуждение связи Si-O межузельного кислорода за счет заселения колебательных уровней ее метастабильного терма.

Авторы выражают глубокую благодарность М. И. Молоцкому, В. М. Масловскому и В. С. Першенкову за многочисленные плодотворные обсуждения модельных представлений, изложенных в данной работе, а также С. А. Озолу за проведение измерений с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

Работа выполнена при поддержке Конкурсного центра фундаментальных исследований в области естествознания Государственного комитета высшей школы Российской Федерации (грант 94-7.17-346) и Российской научной программы «Ноосфера».

Литература

1. S. Hayashi, J. Phys. Soc. Jap. **32**, 349 (1972).
2. J. M. Galligan and C. S. Pang, J. Appl. Phys. **50**, 6353 (1979).
3. M. S. C. Bose, Phys. St. Sol. A **86**, 649 (1984).
4. Y. Y. Su, R. F. Hochman, and J. R. Schaffer, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 3629 (1990).
5. Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич, УФН **155**, 3 (1988).
6. R. Jemielniak and J. Krolikowski, J. de Phys., Colloq. **46**, C10 (1985).
7. U. Nadel and G. Liidja, Z. Phys. B **91**, 21 (1993).
8. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Т. М. Перекалина, ФТТ **29**, 467 (1987).
9. В. И. Альшиц, Р. Воска, Е. В. Даринская и др, ФТТ **35**, 70 (1993).
10. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, Е. А. Петржик, ФТТ **34**, 81 (1992).
11. V. I. Alshits, E. V. Darinskaya, O. L. Kazarinova et al., J. Alloys and Compounds **211**, 548 (1994).
12. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, Письма в ЖЭТФ **58**, 191 (1993).
13. Ю. И. Головин, Р. Б. Моргунов, ФТТ **37**, 1352 (1995).
14. А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*, Наука, Новосибирск (1978), с. 295.
15. К. М. Salikhov, Yu. N. Molin, R. Z. Sagdeev, and A. L. Buchachenko, *Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions*, Elsevier, Amsterdam (1984).
16. U. E. Steiner and T. Ulrich, Chem. Rev. **89**, 51 (1989).
17. V. O. Saik, O. A. Anisimov, A. V. Koptyng et al., Chem. Phys. Lett. **165**, 142 (1990).
18. К. М. Салихов и Ю. Н. Молин, J. Phys. Chem. **97**, 13259 (1993).

19. М. И. Молоцкий, ФТТ 33, 3112 (1991).
20. М. И. Молоцкий, ФТТ 35, 5 (1993).
21. M. I. Molotskii and V. Fleurov, Phys. Rev. B 52, 15829 (1995).
22. M. I. Molotskii, R. E. Kris, and V. Fleurov, Phys. Rev. B 51, 12531 (1995).
23. M. I. Molotskii and V. Fleurov, Phil. Mag. Lett. 73, 11 (1996).
24. Г. И. Дистлер, В. М. Каневский, В. В. Москвин и др., ДАН СССР 268, 591 (1983).
25. С. А. Дембовский, Е. А. Чечеткина, А. Л. Козюнин, Письма в ЖЭТФ 41, 74 (1985).
26. В. П. Власов, Ф. А. Зайтов, В. М. Каневский и др., ФТТ 34, 3264 (1992).
27. В. Н. Давыдов, Е. А. Лоскутова, Е. П. Найден, ФТП 23, 1596 (1989).
28. Н. В. Кукушкин, С. Н. Постников, Ю. А. Терман и др., ЖТФ 55, 2083 (1985).
29. M. N. Levin and V. M. Maslovsky, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Ser. 319, 429 (1994).
30. А. Г. Кадменский, С. Г. Кадменский, М. Н. Левин и др., Письма в ЖТФ 19, 41 (1993).
31. М. Н. Левин, Ю. О. Личманов, В. М. Масловский, Письма в ЖТФ 20, 27 (1994).
32. M. N. Levin and V. M. Maslovsky, Sol. St. Comm. 90, 813 (1994).
33. В. М. Масловский, Ю. А. Климов, Н. С. Самсонов и др., ФТП 28, 772, (1994).
34. К. Рейви, Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии, Мир, Москва (1984).
35. В. С. Вавилов, В. Ф. Киселев, Б. Н. Мукашев, Дефекты в кремнии и на его поверхности, Наука, Москва (1990).
36. G. D. Watkins and J. W. Corbett, Phys. Rev. 121, 1001 (1961).
37. J. W. Corbett, G. D. Watkins, R. M. Chrenko et al., Phys. Rev. 121, 1015 (1961).
38. G. G. De Leo, W. B. Fowler, and G. D. Watkins, Phys. Rev. B 29, 3193 (1984).
39. Я. А. Латушко, А. В. Мудрый, В. Д. Ткачев, Журн. прикладной спектроскопии 40, 983 (1984).
40. P. Warger and J. Hage, Appl. Phys. A 49, 123 (1989).
41. J. L. Lindström and T. Halberg, J. Appl. Phys. 77, 2684 (1995).
42. D. V. Lang, J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974).
43. N. M. Johnson, D. J. Bartelink, R. B. Gold et al., J. Appl. Phys. 50, 4828 (1979).
44. Л. С. Берман, А. А. Лебедев, Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках, Наука, Ленинград (1981).
45. L. C. Kimerling, in Radiation Effects in Semiconductors, Vol. 31, ed. by N. B. Urli and J. W. Corbett, Inst. of Physics London (1977), p. 2211.
46. J. M. Meese, J. W. Farmer, and C. D. Lamp, Phys. Rev. Lett. 51, 1286 (1983).
47. П. Прингсгейм, Флуоресценция и фосфоресценция, Гостехиздат, Москва (1951).
48. J. Plans, G. Diaz, E. Martinez et al., Phys. Rev. B 35, 788 (1987).
49. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, Неадиабатические переходы при медленных атомных столкновениях, Атомиздат, Москва (1979).
50. Л. М. Кишиневский, Э. М. Парилис, ЖЭТФ 55, 1932 (1968).
51. Б. А. Зон, ЖЭТФ 75, 834 (1978).
52. Б. Н. Романюк, В. Г. Попов, В. Г. Литовченко и др., ФТП 29, 166 (1995).
53. В. В. Артамонов, М. Я. Валах, Ф. Кишшт и др., ФТП 25, 1704 (1991).
54. В. В. Емцев, Г. А. Оганесян, К. Шмальц, ФТП 27, 1549 (1993).
55. J. Linnros, B. Svensson, and G. Holmen, Phys. Rev. B 30, 3629 (1984).