

УДК 621.315

## ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРЕМНИЯ<sup>1</sup>

*К. Кизеловски-Кеммерих, Г. Александер*

Проанализированы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) дефектов, вводимых при деформации собственного кремния. Во всех исследованных образцах, деформированных сжатием в диапазоне температур  $390^\circ\text{C} \leq T \leq 750^\circ\text{C}$  под нагрузкой  $15 \text{ МПа} \leq \tau \leq 200 \text{ МПа}$ , обнаружено сосуществование нескольких различных парамагнитных центров, которые дают вклад в два основных класса с точки зрения ЭПР, отличающихся временами спин-решеточной релаксации  $T_1$ . Между измеряемой плотностью спинов и дислокаций не существует простого соотношения, поскольку возникновение сигнала ЭПР определяется движением дислокаций.

Детальный анализ индивидуальных центров показал, что, с одной стороны, пластическая деформация приводит к образованию кластеров точечных дефектов, с другой стороны, дефекты вблизи или в ядрах дислокаций возникают при их движении. Найдено, что обычно кластеры точечных дефектов составляют основную долю дефектов, возникающих при деформации.

На основании проводившихся в течение последних двух десятилетий ЭПР-исследований дефектов, возникающих при пластической деформации кремния, предложены две различные и противоречащие друг другу модели дислокационных ядер (см., например, [1, 2]). В зависимости от интерпретации ЭПР результатов предполагалось, что дислокационное ядро является нереконструированным или главным образом реконструированным.

Необходимо отметить, что сравнимая процедура деформации приводит к образованию очень хорошо воспроизводимых ЭПР-сигналов, и, следовательно, казалось необходимым извлечь больше информации из записанных спектров, чтобы можно было ограничить возможные интерпретации. Анализируя определенные части общего ЭПР-сигнала, Александер с сотрудниками [3] уже выделил два значительно отличающихся типа дефектов, возникающих при пластической деформации, а именно кластеры точечных дефектов (Si—K3, K4, K5) и дефекты, связанные с дислокациями (Si—K1/K2). Цель настоящей работы — показать, что весь ЭПР-сигнал является суперпозицией различных ЭПР-спектров, каждый из которых принадлежит к одному из двух классов. Существование как точечных дефектов, так и связанных с дислокациями ЭПР-центров оказалось причиной образования этих двух классов сигналов.

### 1. Экспериментальная техника

Эксперименты были выполнены на Брукеровском спектрометре X-диапазона (BER 420), соединенном с компьютером. Широкополосный синхронный усилитель был установлен, чтобы иметь возможность выбрать

<sup>1</sup> Работа была представлена на конференции «Структура и свойства дислокаций в полупроводниках». Москва, 1986.

частоту модуляции магнитного поля между 0.05 и 20 кГц. Эта модификация позволяет использовать технику детектирования, которая чувствительна к распределению времен спин-решеточной релаксации  $\tau_1$ . В принципе она базируется на работе Аммерлана и Виля [4], которые показали, что детектирование сдвинутого по фазе на  $90^\circ$  сигнала дисперсии  $\chi'_{90}$  ( $90^\circ$ -градусный сдвиг фазы относительно приложенной модуляции поля) может быть использовано для разделения сигналов с различными временами

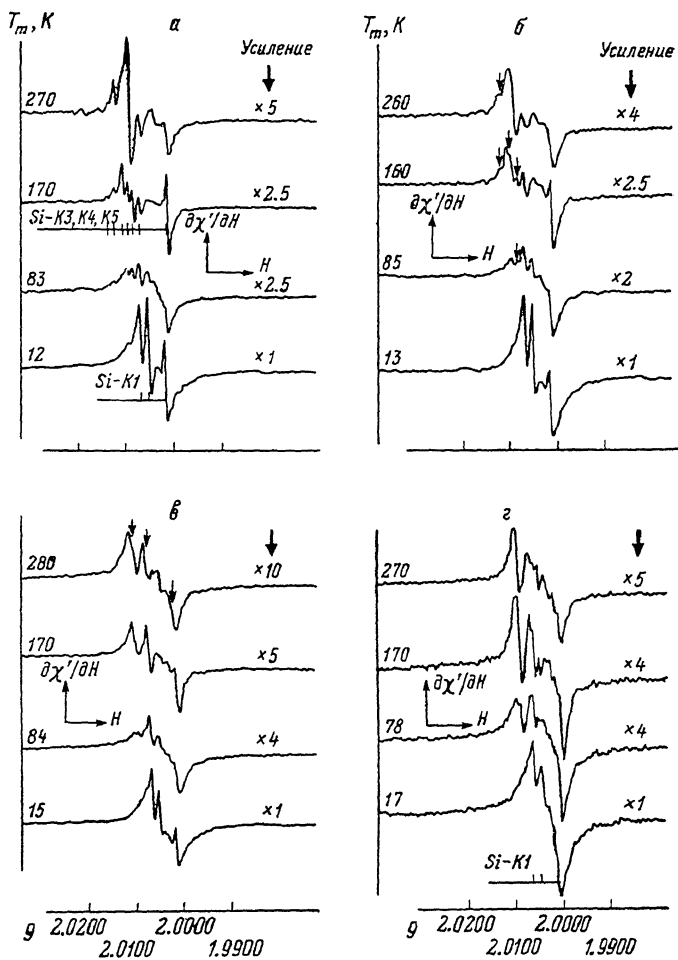


Рис. 1. Продифференцированные спектры ЭПР поглощения.

Параметры детектирования и деформации.  $H \parallel [11\bar{1}]$ ,  $H_1 = 0.14$  Гс,  $H_m = 0.8$  Гс,  $\nu_m = 100$  кГц.  $T_d$  ( $^\circ\text{C}$ ),  $\tau$  (МПа),  $\epsilon$  (%): а — 650, 30, 4.9; б — 550, 30, 2.3; в — 550, 90, 2.7; з — 420, 150, 2.0, образец был предеформирован ( $T_d = 750^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 12$  МПа,  $\epsilon = 0.7\%$ ). Стрелками отмечены изменения по сравнению со спектром а.

спин-решеточной релаксации (фильтр сигнала) и измерения  $T_1$ . Детали этого метода опубликованы в работе [5].

Кристаллы собственного кремния, выращенные методом зонной плавки, деформированные сжатием вдоль  $[21\bar{3}]$ , химически полировались для удаления поверхностных повреждений и трещин, которые в основном встречаются после низкотемпературной деформации до большой величины ( $\epsilon = 0.5\%$ ).

Были выполнены контрольные эксперименты, чтобы убедиться, что в этих случаях никакого дополнительного сигнала не возникает. Деформационная машина описана в [6].

## 2. Результаты

На рис. 1, а показаны производные спектров поглощения кристаллов, деформированных при 650 °С, записанные при разных температурах. Детальное изучение таких образцов при помощи спектров дисперсии (медленное и адиабатически быстрое прохождение) приводит к следующим результатам [7, 8].

1) Сигналы ЭПР группируются в два класса, которые отличаются весьма разными временами спин-решеточной релаксации  $T_1$ .

2) После деформации при температурах ниже 750 °С число центров с длинными временами релаксации превышает число центров с короткими  $T_1$  примерно в четыре раза.

3) Спектр поглощения при высоких температурах ( $\geq 60$  К) в основном определяется центрами с длинным  $T_1$  ( $HT$ -центры). При низких температурах спектр поглощения представляет центры с коротким  $T_1$  ( $LT$ -центры).

4) Случаи «1»—«3» дают простое объяснение ступеньке в магнитной восприимчивости, найденной в области 60 К, в терминах насыщения сигнала. В соответствии с этим, изменяя условия прохождения от медленного до неадиабатически быстрого, мы можем показать, что все центры (как  $HT$ , так и  $LT$ ) существуют одновременно при 15 К.

5) Как  $HT$ -, так и  $LT$ -спектры состоят из широкой фоновой линии и нескольких узких линий на ее вершине. Однако ширина фоновой линии заметно меньше для  $HT$ -спектра.

6) Анизотропия узких линий доказывает, что они соответствуют хорошо определенным парамагнитным центрам. В высокотемпературном спектре мы смогли идентифицировать центры  $Si-K3$ ,  $K4$ ,  $K5$ , которые имеются во всех кристаллографически эквивалентных ориентациях, что является характерной чертой кластеров и точечных дефектов. В  $LT$ -спектре центра  $Si-K1$  имеются специальные ориентации, связанные с вектором Бюргерса.

7) Фоновая линия  $HT$ -спектра названа нами  $Si-RT$ , поскольку она разрешается наиболее хорошо при записи спектров при комнатной температуре. Она анизотропна и, по-видимому, является неразрешенной суперпозицией многих линий.

8) Поскольку Сумино и др. [9] были первыми, кто отметил существование широкой фоновой линии, на которой лежат линии  $Si-K1$ , мы называем фоновую линию  $LT$ -спектра  $Si-Y$ . Следует отметить еще раз, что  $HT$ -фоновая линия (не выделенная Сумино и др.) имеет совершенно отличную природу. Линия  $Si-Y$  только слегка анизотропна и очень похожа на ЭПР-сигнал от аморфного  $Si$  и порошка  $Si$ .

9) Давно известно, что отжиг в районе 800 °С уничтожает все возникающие при деформации ЭПР-сигналы, за исключением слабой широкой линии, называемой различными авторами  $Si-R$  или  $Si-O$ . Мы предполагаем, что это часть  $Si-Y$  резонанса. Указанный отжиг не меняет плотности дислокаций.

10) Используя этот факт, мы выполнили двухступенчатую деформацию, прерванную отжигом ЭПР-спектра. Оказалось, что приведение в подвижное состояние дислокаций во время второй деформации не восстанавливает ЭПР-сигнал мгновенно, но соответствует степени пластической деформации во время второй деформации. Следовательно, между плотностью дислокаций и плотностью парамагнитных центров нет взаимоднозначного соответствия.

Таким образом, эти выводы показывают, что весь ЭПР-спектр деформированного  $Si$  является весьма сложной суперпозицией различных парамагнитных центров, которые частично могут быть выделены при помощи специальной техники детектирования. Изменение параметров деформации также оказалось полезным (см. ниже).

Различные спектры могут быть получены путем понижения температуры деформации и увеличения нагрузки (рис. 1), но сигналы всегда могут быть

отнесены к одному из классов, упомянутых выше. На рис. 2 показаны измеренные *HT*- и *LT*-сигналы;  $T_m=7.5$  (А) и 95 К (Б).

Образец	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{МПа}$	$\epsilon=\Delta l/l, \%$	$t_d, \text{с}$	<i>LT</i> -сигнал, $T_m=7.5\text{К}$	<i>HT</i> -сигнал, $T_m=95\text{К}$
А	550	90	2.7	$1.3 \cdot 10^4$		
В	420*	150	2.0	$1.0 \cdot 10^5$		
С	650	30	4.9	$4.8 \cdot 10^3$		
Д	550	30	2.3	$9.7 \cdot 10^4$		
Е	390*	200	1.6	$2.4 \cdot 10^5$		
Ф	650	60	5.3	$1.0 \cdot 10^3$		
Г	650	15	3.8	$2.0 \cdot 10^4$		
Н	750	40	4.7	$1.6 \cdot 10^2$		

Рис. 2. Параметры деформации и сигналы исследованных образцов.

$t_d$  — время деформации, \* — предеформированные образцы ( $T_d=750^\circ\text{C}$ ,  $\tau=12$  МПа,  $\epsilon=0.7\%$ ). Во всех случаях *HT* и *LT* %-сигнал мог быть зарегистрирован. Спектры нормализованы примерно к одинаковой амплитуде.

Более подробное рассмотрение спектров показывает, что точечные дефекты Si—КЗ. . .К5 более эффективно генерируются между 550 и 750 °С. Около 550 °С их генерация зависит от напряжения деформации, и они исчезают с понижением температуры деформации. Деформация при низкой

температуре  $T_d = 420^\circ\text{C}$  и высоких ( $150\text{ МПа} \leq \tau \leq 200\text{ МПа}$ ) нагрузках ( $HS/LT$ -деформация) приводит к появлению других узких линий. Наиболее выразительные из них были недавно проанализированы [10]. Они оказались резонансами от отрицательно заряженных пентавакансий ( $Si-P1$ ), которые до сегодняшнего времени были найдены лишь в отожженном облученном кремнии [11]. Эти эксперименты прямо подтверждают генерацию вакансий или дивакансий движущимися дислокациями, которые затем кластеризуются вместе и образуют термически очень стабильные пентавакансии во время процесса деформации.

Что касается класса  $LT$ -сигналов, то относительная интенсивность  $Si-K1$  и  $Si-Y$  может быть изменена. На первый взгляд  $HS/LT$ -дефор-

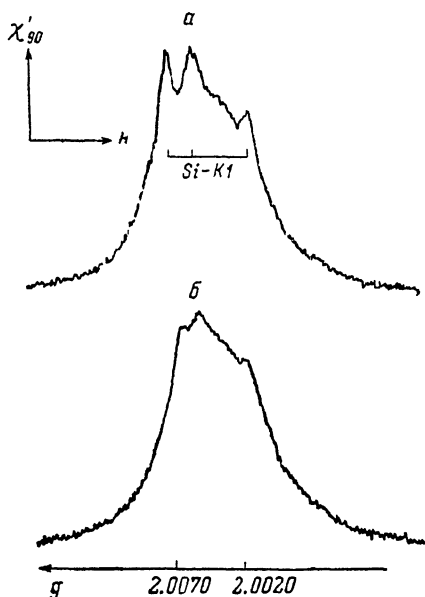


Рис. 3.  $LT$ -сигнал от двух образцов, деформированных при  $550^\circ\text{C}$  с  $\tau = 90\text{ МПа}$ .  $a$  — без предеформации,  $b$  — с предеформацией при  $750^\circ\text{C}$  с  $\tau = 12\text{ МПа}$ .  $T_m = 7.5\text{ К}$ ,  $H \parallel [11\bar{1}]$ .

мация приводит лишь к слабому  $Si-K1$  сигналу. Однако предеформация может мешать возникновению  $Si-K1$  во время последующей основной деформации (рис. 3).  $HS/LT$ -деформированные кристаллы всегда предеформированы, и, следовательно, невозможно решить, является ли подавление  $Si-K1$  следствием основной или предеформации в этих случаях.

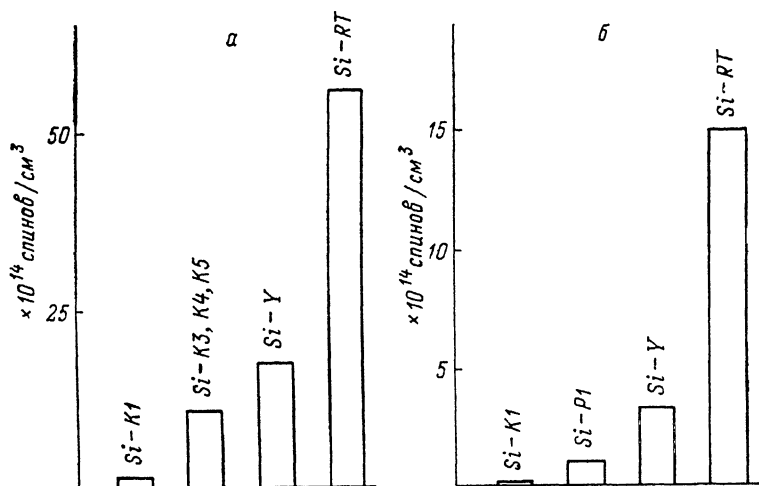


Рис. 4. Спиновые плотности различных парамагнитных центров, измеренные при помощи однократного интегрирования спектра дисперсии  $\chi'_{90}$  для двух типичных образцов.

Параметры деформации  $T_d$  ( $^\circ\text{C}$ ),  $\tau$  (МПа),  $\epsilon$  (%):  $a$  — 650, 60, 5.3;  $b$  — 390, 200, 1.6. Эти значения в  $\sim 2$  раза меньше по сравнению с измерениями по поглощению [7] из-за разброса  $T_1$ .

Распределение дислокаций в кристаллах без предеформации менее однородное, и с этой точки зрения возможно, что  $Si-K1$  являются дефектами, преимущественно возникающими в объеме кристалла с сильным дислокационным взаимодействием.

Рис. 4 позволяет сравнить спиновые плотности  $HS/LT$  и стандартно деформированных кристаллов для различных центров, которые могут

быть выделены на спектрах. Ясно, что Si—RT дают основной вклад в полную спиновую плотность.

Дальнейшая информация может быть извлечена из степени связи дефектов с фоновым спектром решетки. Измерение сигнала ЭПР в режиме дисперсии с 90-градусным сдвигом фазы  $\chi'_{90^\circ}$  при постоянной температуре и изменении частоты модуляции поля  $\omega_m$  оказалось мощным инструментом для разрешения суперпозиции разных релаксационных процессов. Метод основан на концепции релаксационных измерений с периодическим возбуждением, который часто используется в физике. Первое применение этого метода, опубликованное в [5], подтвердило, что Si—Y не может быть описан одним временем релаксации  $T_1$ . На рис. 5 показан спектр релаксации Si—Y. Амплитуда резонансной линии теоретически должна соответствовать дебаевской кривой, так как сигнал периодически

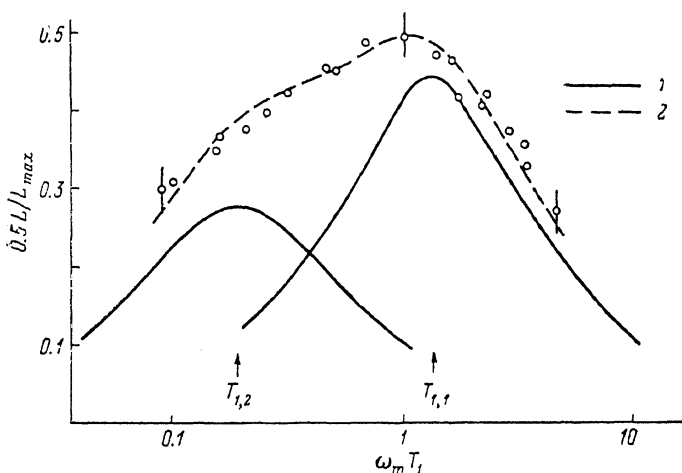


Рис. 5. Релаксационный спектр Si—Y [5].

Две дебаевские функции (1), образующие суммарную функцию (2), необходимы, чтобы описать экспериментальные данные. Следовательно, два времени спин-решеточной релаксации  $T_{1,1}$  и  $T_{1,2}$  связаны с Si—Y.  $T_m=7.5$  К,  $T_d=390$  °С,  $\tau=200$  МПа.

записывался с увеличением частоты модуляции поля при постоянной температуре. Ясно, что две дебаевские функции необходимы для того, чтобы их сумма хорошо описывала экспериментальные точки.

Следовательно, существуют два разных вклада в резонанс: Y ( $T_{1,1}$ ) и Y ( $T_{1,2}$ ). По нашим наблюдениям,  $T_1$  связано некоторым образом с деформацией, а температура деформации имеет вторичное значение [5].

Интерпретация этих эффектов требует ТЕМ-исследований, которые сейчас ведутся. Пока мы не можем представить окончательный результат, но предполагаем, что образование дислокационных стенок может быть причастно к этому.

### 3. Обсуждение

Крайне важно понять причину формирования двух классов сигналов. Наши результаты показывают, что всякий раз, когда сигнал из HT-класса может быть идентифицирован, он оказывается точечно-дефектного типа.

Напротив, Si—K1 сильно связан с дислокациями, а Si—Y относится по крайней мере к тому же LT-классу сигналов, что и Si—K1. Кроме того, его слабая анизотропия [12] также является дополнительным аргументом в пользу его связи с дислокациями.

Еще один факт подтверждает эту интерпретацию. На рис. 6 времена  $T_1$  для LT- и HT-классов сравниваются с временами спин-решеточной релаксации некоторых кластеров точечных дефектов. Замечательно, что абсолютные величины  $T_1$  для HT-класса сигналов намного ближе по ве-

личине к точечным дефектам, чем величины  $T_1$  для  $LT$ -класса. Сильное возмущение кристаллической структуры может приводить к укорочению  $T_1$ , что видно на крайнем примере оборванных связей в аморфном кремнии [13, 14].

Другой результат заключается в удивительной нечувствительности ЭПР-сигнала к дислокационной структуре ( $HS/LT$ -деформация приводит к прямым дислокациям, тогда как после высокотемпературной деформации при низкой нагрузке происходит искривление дислокаций [15]). Сильные изменения могли бы быть достигнуты лишь в спектре точечных дефектов, которые главным образом контролируются температурой деформации. Это находится в хорошем согласии с тем результатом, что ЭПР-спектр

возникает за счет движений дислокаций и не отражает внутренних свойств невозмущенных дислокаций.

Этот анализ не затрагивает наиболее термостабильную часть спектра  $Si-Y$ , которая была обозначена как  $Si-O$  (или  $Si-R$ ) [1], но, что касается основной части спектра, то мы приходим к следующим заключениям.

1. ЭПР-спектры деформированного  $Si$  ( $T_d = 750^\circ C$ ) всегда состоят из

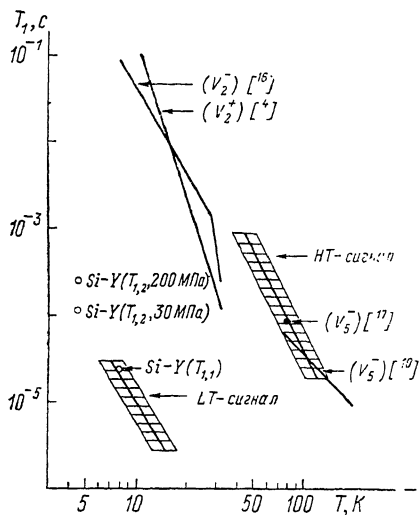


Рис. 6. Времена спин-решеточной релаксации для  $HT$ - и  $LT$ -классов сигналов как функции температуры по сравнению с временами  $T_1$  некоторых кластеров точечных дефектов.

Неопределенность (заштрихованные области) в  $T_1$  является результатом того, что сигнальные классы состоят из различных парамагнитных центров.

двух классов сигналов, различающихся их весьма разными временами спин-решеточной релаксации:  $HT$ - и  $LT$ -классы сигналов.

2. В тех случаях, когда индивидуальные центры  $HT$ -сигнала могли быть проанализированы, они всегда оказывались кластерами точечных дефектов ( $Si-K3, K4, K5, P1$ ). Наиболее сильный сигнал ( $Si-RT$ ) является частью этого класса, и поэтому мы предполагаем, что эти дефекты также являются кластерами точечных дефектов.

3. Движущиеся дислокации испускают вакансии или дивакансии.

4.  $LT$ -класс сигналов сформирован из дефектов вблизи от ядер или в ядрах дислокаций ( $Si-K1, Y(T_{1,2})$ ). Мы имеем некоторые указания, что образование дислокационных стенок может влиять на генерацию некоторых из этих дефектов.

5. Движение дислокаций необходимо для генерации большинства из этих сигналов. Следовательно, между интенсивностью сигнала и плотностью дислокаций не существует простого соотношения. (Это еще не проверено для термостабильной части  $Si-Y$ ).

6. Если  $Si-Y$  локализованы в ядрах дислокаций, их структура должна быть очень нерегулярной.

В результате этих экспериментов мы полагаем, что дислокационные ядра в принципе являются реконструированными. Движение дислокаций может генерировать как точечные дефекты в объеме деформированных образцов, так и дефекты вблизи или в ядрах дислокаций. Но что касается дефектов, связанных с дислокациями, то их абсолютное число мало по сравнению с геометрическим числом узлов вдоль ядер дислокаций.

Авторы благодарят Е. Хайстера и Г. Готтшалка, которые внесли вклад в эту статью своими ТЕМ-исследованиями. М. Броль, Г. Вебер и М. Колбе участвовали в изготовлении образцов и ЭПР-измерениях. Немецкое научно-исследовательское общество оказало финансовую поддержку.

Список литературы

- [1] Osip'yan Yu. A. // Sov. Scientific Rev. Sect. A4 / Ed. I. M. Khalathikov. 1982. V. A4. P. 219.
- [2] Weber E. R., Alexander H. // J. Physique. 1983. V. 44C. P. C4—C319.
- [3] Weber E., Alexander H. // J. Physique. 1979. V. 40C. P. C6—C101.
- [4] Ammerlaan C. A. J., v. d. Wiel A. // J. Magn. Res. 1976. V. 21. P. 387.
- [5] Kisielowski-Kemmerich C. // J. Magn. Res. 1986. V. 66, in press.
- [6] Küsters K.-H., Alexander H. // Physica B. 1983. V. 116B. P. 594.
- [7] Kisielowski-Kemmerich C., Weber G., Alexander H. // J. Electron. Mat. 1985. V. 14a. P. 387.
- [8] Alexander H., Gottschalk H., Kisielowski-Kemmerich C. Dislocations in Solids / Ed. H. Suzuki, T. Ninomiya, K. Sumino, S. Takeuchi. Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1985. P. 337.
- [9] Suezawa M., Sumino K., Iwaizumi M. // Inst. Phys. Conf. Ser. N 59. 1981. P. 407.
- [10] Brohl M. Diploma Theses. Köln, 1986, to be published.
- [11] Lee Y. H., Corbett J. W. // Phys. Rev. 1973. V. B8. P. 2810.
- [12] Ulrich K.-A. Köln, 1982, unpublished.
- [13] Gourdon J. C., Fretier P., Pescica J. // Physique Lett. 1981. V. 42. P. L21.
- [14] Stesmans A., Wu Yue, Witters J. // Sol. St. Comm. 1984. V. 52. P. 525.
- [15] Wessel K., Alexander H. // Phil. Mag. 1977. V. 35. P. 1523.
- [16] v. d. Linde R. Academisch Proefschrift, Amsterdam, 1980.
- [17] Nisenoff M., Fan H. Y. // Phys. Rev. 1962. V. 128. P. 1605.

Физический институт  
Кёльвский университет  
ФРТ

Поступило в Редакцию  
5 января 1989 г.