

PACS numbers: 61.72.Cc, 61.72.Dd, 61.72.Hh, 62.20.Qp, 66.30.J-, 81.40.Rs, 83.60.Np

Релаксація магнеточутливих домішок у монокристалічному кремнії

В. А. Макара^{*}, Л. П. Стебленко^{*}, С. М. Бокоч^{**,***}, А. М. Курилюк^{*},
Ю. Л. Кобзар^{*}

^{*}*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64,
01601 Київ, Україна*

^{**}*Institute for Advanced Materials Science and Innovative Technologies,
Sauletekio Avenue, 15,
LT-10224 Vilnius, Lithuania*

^{***}*ООО «НИК Електроніка»,
бульв. Лесі Українки, 34,
01601 Київ, Україна*

Виконано систематичну оцінку рівноважних і кінетичних параметрів релаксації «магнеточутливих» домішок у монокристалічному кремнії на основі мікроскопічного моделю релаксації конфігураційного близького атомового порядку та часової залежності зміни мікротвердості. При впливах сталого й низькочастотного модульованого магнетних полів і надвисокочастотного електромагнетного поля виявлено аномально велику зміну відносної мікротвердості кремнію, як n -, так і p -типів провідності, що обумовлено перерозподілом «магнеточутливих» домішок у матриці Si. Часова релаксація мікротвердості при низькотемпературному відпалі (298 та 373 К) добре описується одноекспоненційною залежністю (релаксаційний модель I порядку), що вказує на домінують роль «повільного» компоненту твердого розчину в процесі структурно-часової еволюції дефектного кристалу. Одержані значення енергії активації та Фур'є-компоненти частот атомових стрибків при мікродифузії свідчать про найбільш ймовірний міжвузловий механізм низькотемпературної міграції атомів домішок при дії зовнішніх магнетного й електромагнетного полів.

Выполнена систематическая оценка равновесных и кинетических параметров релаксации «магниточувствительных» примесей в монокристаллическом кремнии на основе микроскопической модели релаксации конфигурационного ближнего атомного порядка и временной зависимости изменения микротвёрдости. При воздействиях постоянного и низкоча-

стотного модульованого магнітних полей, а також сверхвысокочастотного електромагнітного поля встановлено аномально велике змінення мікротвердості кремнія, як n -, так і p -типів провідності, що обумовлено перерозподілом «магніточутливих» примісей в матриці Si. Временная релаксація мікротвердості при низькотемпературному отжиге (298 і 373 К) добре описується одноекспоненціальною залежністю (релаксаційна модель I порядку), що вказує на домінуючу роль «повільного» компонента твердого розчину в процесі структурно-временної еволюції дефектного кристала. Отримані значення енергії активації і фур'є-компоненти частот атомних стрибків при мікродифузії свідчать про найбільш ймовірний міжвузельний механізм низькотемпературної міграції атомів примісей при дії зовнішніх магнітного і електромагнітного полей.

Based on the microscopic relaxation model of the configuration short-range atomic order and time dependence of changes in microhardness, the systematic evaluation of equilibrium and kinetics parameters of 'magnetic-sensitive' impurities in single-crystalline Si is carried out. Under the influence of constant and low-frequency modulated magnetic or super-high frequency electromagnetic fields, the anomalously large changes of the relative microhardness in Si of both n - and p -types caused by the rearrangement of 'magnetic-sensitive' impurities in Si matrix are revealed. The microhardness time-dependent relaxation at low-temperature annealing (298 and 373 K) is described reasonably by the exponential dependence (i.e. within the first-order relaxation model) that indicates on a dominant role of a 'slow' component of solid solution in the structural-time evolution of an imperfect crystal. The obtained values of activation energies and Fourier components of atomic jump frequencies during microdiffusion testify to a most probable interstitial mechanism of low-temperature impurity-atoms' migration under the effect of the external magnetic and electromagnetic fields.

Ключові слова: кремній, мікротвердість, релаксація дефектів, концентраційні хвилі, близький атомовий порядок.

(Отримано 23 січня 2013 р.)

1. ВСТУП

Пошук кореляцій між мікроскопічними характеристиками неідеальних (дефектних) кристалів (енергії міжатомової (міждефектної) взаємодії, як наслідок нехаотичного (скорельованого) просторового розподілу атомів, статичних та динамічних неоднорідностей кристалічної ґратниці та ін.) й їх макроскопічними механічними, магнетними та електричними властивостями вже давно є об'єктом теоретичних та експериментальних досліджень багатьох вчених й дослідницьких груп (див. монографії та огляди [1–9] і посилання в них). Безумовно, інформація про такі мікроскопічні параметри розчину є вкрай важливою при аналізі термодинамічно рівноважних

характеристик, а також при дослідженнях кінетичних процесів, що характеризують структурно-просторовий перерозподіл дефектів при його релаксації до рівноваги. Відомо, що високотемпературна міграція атомів у твердих тілах, в основному, визначається або вакансійним або міжвузловим мікроскопічно-ізотропними механізмами дифузії. Це дійсно так, якщо відношення енергії міжатомової взаємодії до енергії теплового руху є малим: $W^{\alpha\alpha}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')/(k_B T) \ll 1$ (α — тип атома/дефекту, $r = |\mathbf{R} - \mathbf{R}'|$ — міжатомова віддаль); тому, у цьому випадку, міграція визначається переважно динамічними властивостями кристалічної ґратниці, а активація такого процесу описується добре відомою формулою Арреніуса. Очевидно, що при пониженні температури більш суттєво будуть виявлятися ефекти пов'язані з «тонкими» особливостями міжатомової взаємодії. У такому випадку, слід очікувати більш складних механізмів (актів) та міграційних «моделів» атомів у процесі релаксації просторового перерозподілу компонент твердого тіла, і як результат, можливого відхилення від формули Арреніуса, тобто, наявності деякого анізотропного спектру (скінченного) енергій активацій $\{Q^\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\}$, що визначається симетрією кристалу. У загальному ж випадку, енергії активації будуть як концентраційно, так і температурно залежними величинами, за рахунок існування такої залежності для енергій міжатомових взаємодій $W^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, c_\alpha, T)$ (та й енергій «змішування») (див. огляд [7] та посилання в ньому). Як було показано в [7], у загальному випадку, потенціал міжатомової взаємодії може бути представлений у вигляді суми трьох складових: короткосяжних прямої «електрохімічної» й магнетної («обмінної») міжатомових взаємодій та далекосяжної, наприклад, «пружньо-індукованої» взаємодії, що обумовлена розмірним незбігом атомів домішки (дефекту) й матриці. Таким чином, справедливим є наступне співвідношення:

$$W_{\text{tot}}^{\text{mix}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') \approx \phi_{\text{chem}}^{\text{mix}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + V_{\text{si}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') + w_{\text{mag}}^{\text{mix}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'), \quad (1)$$

де $\phi_{\text{chem}}^{\text{mix}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$, $w_{\text{mag}}^{\text{mix}}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ та $V_{\text{si}}^{\alpha\alpha}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ відповідають «електрохімічній», магнетній та «пружньо-індукованій» енергіям «змішування» (упорядкування), відповідно, в координаційній (вузловій чи міжвузловій) сфері з радіус-вектором $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}'$. Виходячи з результатів роботи [7], температурна залежність є достатньо складною (хоч, як правило, енергію «змішування» вважають незалежною від температури та складу), й може бути представлена у вигляді полінома третього порядку за температурою [10]:

$$W_{\text{tot}}^{\text{mix}}(\mathbf{r}) \approx a_0(\mathbf{r}) + a_1(\mathbf{r})T + a_2(\mathbf{r})T^2 + a_3(\mathbf{r})T^3; \quad (2)$$

тут $a_{0,\dots,3}$ — деякі енергетичні константи, що зв'язані з усіма скла-

довими повної енергії «змішування» $W_{\text{tot}}^{\text{mix}}(\mathbf{r})$. Так, наприклад, a_0 та a_1 пов'язані з «електрохімічною» й «пружно-індукованою» взаємодіями між дефектами, а константи a_2 й a_3 з'являються завдяки ненульовим значенням повного локального магнетного моменту дефектів (атомів), і як наслідок, завдяки появі «обмінної» взаємодії між ними. Відтак, і енергія активації утворення й руху таких точкових дефектів та їх комплексів буде складною функцією температури, і лише у вузькому температурному інтервалі буде справедливою формула Арреніуса.

Існує значна кількість експериментальних метод для дослідження дифузії в дефектних твердих тілах. Усі ці методи, умовно, можуть бути поділені на дві групи: прямі й непрямі. До непрямих відносяться інтегральні методи позначених атомів, внутрішнього тертя [8, 9] у випадку дифузії на невеликі віддалі (релаксації Зінера, Снука та ін.), залишкового електроопору [11–13], або вимірювання будь-якої макроскопічної характеристики, чутливої до структурних змін (мікротвердість, оптична провідність, та ін.). За допомогою згаданих непрямих метод, вдається віднайти інтегральні значення коефіцієнтів дифузії та енергії активації й встановити ймовірний механізм міграції дефекту. До прямих метод належать методи дослідження часової залежності інтенсивності дифузного розсіяння випромінень (Рентгенових променів чи теплових нейтронів) [14–27] та метода дослідження часової зміни Мессбаверового спектру вбирання (у випадку швидкого процесу релаксації) [4, 5]. На відміну від непрямих метод, за допомогою прямих вдається дослідити мікроскопічні параметри атомової міграції для всіх хвильових векторів, що лежать у незвідній частині першої Бріллюєнової зони оберненої ґратниці бездомішкового кристалу [14–27]: Фур'є-компоненти частот атомових стрибків як для ідеального (за відсутності атомових кореляцій), так і для неідеального твердих розчинів $\lambda_{\alpha 0}(\mathbf{k})$ й $\lambda_{\alpha}(\mathbf{k})$; статистичні «потенціальні» поля $\phi_{\alpha}(\mathbf{k})$, котрі виникають внаслідок наявності просторової кореляції в розміщенні атомів на кристалічному базисі основного кристалу, та ін.

У представленій роботі проаналізовано основні результати мікроскопічної теорії дифузії, які будуть використані для опису експериментальних даних про часові залежності релаксації мікротвердості монокристалів кремнію з різним типом леґувальних домішок та різним попереднім впливом на зразки сталого магнетного поля (СМП) та модульованого магнетного поля (ММП) низької частоти, а також надвисокочастотного (НВЧ) електромагнетного поля. Метою даної роботи є використання даних про часову еволюцію мікротвердості розчинів на основі монокристалічного кремнію для оцінки основних параметрів релаксації (в прямому й оберненому просторах) такого типу змішаних систем при порівняно низьких температурах ізотермічного відпалу.

2. МЕТОДИКА ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Основні результати мікроскопічної теорії релаксації точкових дефектів у кристалах, покладені в основу розрахунків

Вперше, мікроскопічну теорію дифузії у оберненому просторі (\mathbf{k} -просторі) було розвинуто у відомих роботах М. О. Кривоглаза [4–5], А. Г. Хачатуряна [2, 3, 14, 15], С. В. Семеновської (для випадку розчинів з ОЦК-ґратницею Браве) [16–17], Кука і співавторів [18–20] та у нещодавніх роботах (для випадку розчинів з ГЦК-ґратницею Браве) [21–27] (див. також посилання в них). Згідно з роботами [2, 3, 13–15], часова залежність відносної зміни Фур'є-компоненти двочастинкової кореляційної функції може бути представлена у наступному вигляді:

$$\begin{aligned} \Delta \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = & a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \exp[-2\lambda_1(\mathbf{k})t] + a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \exp[-2\lambda_2(\mathbf{k})t] + \\ & + a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k}) \exp[-\lambda_1(\mathbf{k})t - \lambda_2(\mathbf{k})t], \end{aligned} \quad (3)$$

де $\Delta \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) - \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$, а $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ та $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty)$ визначають миттєве та рівноважне (коли $t \rightarrow \infty$) значення її Фур'є-компоненти; $a_{11}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $a_{22}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$, $a_{12}^{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ — коефіцієнти, пов'язані зі значенням $\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t)$ у початковий момент часу $t=0$, з якого починається релаксаційний процес. У свою чергу, Фур'є-компоненти кореляційної функції зв'язані з їх Фур'є-оригіналами традиційним співвідношенням:

$$\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{r}=\mathbf{R}-\mathbf{R}'} P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}); \quad (4)$$

тут $P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)$ — ймовірність одночасного (у момент часу t) знаходження атомів (дефектів) сорту α та β на віддалі \mathbf{r} один від одного. Ця ймовірність має простий зв'язок з класичними параметрами близького атомового порядку Уоррена–Каулі [1–7], $\alpha(\mathbf{r}, t) = 1 - P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, t)/c_\beta \equiv 1 - P_{\beta\alpha}(\mathbf{r}, t)/c_\alpha$ ($c_{\alpha,\beta}$ — усереднена по всьому кристалу відносна частка відповідно атомів сортів α й β). Із формули (3) видно, що часова залежність Фур'є-компоненти кореляційної функції, у загальному випадку, є триекспоненційною функцією часу, де величини: $\{2\lambda_1(\mathbf{k})\}^{-1}$, $\{2\lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$, $\{\lambda_1(\mathbf{k}) + \lambda_2(\mathbf{k})\}^{-1}$ є часами дифузійної релаксації (моди) концентраційної хвилі дефектів (з хвильовим вектором \mathbf{k}). Також видно, що релаксація кожної моди відбувається з власними часами релаксації. Останній висновок є справедливим з точністю до апроксимації — розщеплення тричастинкової кореляційної функції на комбінацію двочастинкових [14–15]. Часова залежність Фур'є-компонент кореляційної функції згідно з [2, 3] має зв'язок з інтенсивністю пружного дифузного розсіяння випромінень (Рентгенових променів чи теплових нейтронів):

$$\Delta I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha}(\mathbf{k}) f_{\beta}(\mathbf{k}) \Delta \tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, t), \quad (5)$$

де

$$\Delta I_{\text{SRO}} = I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) - I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty), \text{ а } I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, \infty) = \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha}(\mathbf{k}) f_{\beta}(\mathbf{k}) [\tilde{P}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \infty) - c_{\alpha} c_{\beta}]$$

позначає інтенсивність дифузного розсіяння рівноважним твердим розчином, $f_{\alpha}(\mathbf{k})$ та $f_{\beta}(\mathbf{k})$ — атомові чи ядрові фактори розсіяння. Підставляючи формулу (3) в (5), одержимо [14, 15, 2–5]:

$$\Delta I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, 0) \approx \exp[-2\lambda_1(\mathbf{k})t], \quad (6)$$

що відповідає так званому моделю кінетики першого порядку, коли строго виконується умова $\lambda_1(\mathbf{k}) \ll \lambda_2(\mathbf{k})$, або ж

$$\Delta I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, 0) \approx A_1 \exp[-2\lambda_1(\mathbf{k})t] + A_2 \exp[-\lambda_2(\mathbf{k})t] \quad (7)$$

для кінетичного моделю другого порядку, у котрому нерівність $\lambda_1(\mathbf{k}) \ll \lambda_2(\mathbf{k})$ виконується менш строго; A_1, A_2 — «ваги» першого та другого релаксаційного процесу для концентраційної хвилі дефектів з хвильовим вектором \mathbf{k} . У загальному ж випадку, коли рухливості компонент розчину є довільними, необхідно користуватися кінетичним моделю третього порядку:

$$\begin{aligned} \Delta I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, t) / \Delta I_{\text{SRO}}(\mathbf{k}, 0) \approx & A_1 \exp[-2\lambda_1(\mathbf{k})t] + A_2 \exp[-2\lambda_2(\mathbf{k})t] + \\ & + A_3 \exp[-\lambda_1(\mathbf{k})t - \lambda_2(\mathbf{k})t]. \end{aligned} \quad (8)$$

У свою чергу, Фур'є-компоненти частот атомових стрибків (в одиницю часу) $\lambda_{(1,2)}(\mathbf{k})$ можна представити (по аналогії з формулою Даркена) у вигляді: $\lambda_{(1,2)}(\mathbf{k}) \approx \lambda_{(1,2)}^0(\mathbf{k}) [1 + \tilde{\Phi}_{(2,1)}(\mathbf{k})]$. Доданок $\lambda_{(1,2)}^0(\mathbf{k})$ відповідає Фур'є-компонентам частот атомових стрибків 1-го та 2-го сорту в ідеальному твердому розчині (за відсутності міжатомових кореляцій, тобто за рівності нулю повної енергії «змішування»), а $\tilde{\Phi}_{(2,1)}(\mathbf{k})$ — Фур'є-компонента статистичного «потенціально-го» поля, що виникає при введенні концентраційної локальної мікронеоднорідності у вигляді «чужого» атома сорту «2» у нульовий вузол/міжвузля кристалічної ґратниці сорту «1». Потенціали $\tilde{\Phi}_{(2,1)}(\mathbf{k})$ зв'язані з Фур'є-компонентами потенціалів парних міжатомових взаємодій: $\tilde{\Psi}_{AA}(\mathbf{k})$, $\tilde{\Psi}_{BB}(\mathbf{k})$ та $\tilde{\Psi}_{AB}(\mathbf{k})$ ($A, B = 1, 2$) [14, 15].

Розрахувавши усі наведені вище Фур'є-параметри процесу релаксації, за даними про часову залежність інтенсивності дифузного розсіяння, вдається обчислити мікроскопічні параметри атомової міграції в прямому просторі (\mathbf{r} -просторі), а відтак, встановити механізм дифузії та його енергетичні параметри, що було успішно виконано в низці робіт [16, 17, 22–27].

2.2. Методика експериментальних досліджень

Об'єктом дослідження були монокристали кремнію *n*- та *p*-типів провідності, леговані, відповідно, фосфором (P) до питомого опору $\rho = 4,5$ Ом·см та бором (B) до питомого опору $\rho = 10$ Ом·см. Кристали були вирощені за методом Чохральського.

Методика дослідження мікромеханічних властивостей базувалась на вимірюванні мікротвердості кристалів кремнію з кристалографічною орієнтацією поверхні (111), які не піддавались магнетному впливу (так званих контрольних зразків) та вимірюванні мікротвердості зразків Si після їх магнетного оброблення (МО). Магнетне оброблення полягало у витримці зразків кремнію в сталому магнетному полі з індукцією $B = 0,17$ Тл протягом 7 діб, у низькочастотному ($\nu = 100$ Гц) модульованому магнетному полі з індукцією $B = 0,33$ Тл протягом 1 години.

Вплив НВЧ-випромінення на зразки Si здійснювався за допомогою генератора електромагнетних мікрохвиль Г4-141. Зразки розміщували на хвилеводі генератора, перпендикулярно мікрохвильовому випроміненню, частота якого складала $f = 53,0$ ГГц. Вихідна потужність генератора мікрохвиль складала 10 мВт, а час опромінення становив 1 годину. Робота генератора відбувалась у режимі неперервної генерації.

Після завершення дії на зразки Si СМП, низькочастотного ММП та НВЧ-випромінення вони відпалювались при температурах відпалу $T_1 = 373$ К та $T_2 = 298$ К.

На зразках, які пройшли зазначені оброблення, виконувались виміри мікротвердості. Мікротвердість вимірювалась на мікротвердомірі ПМТ-3 з точністю 4%. Здійснені виміри мікротвердості співвідносились зі значенням мікротвердості контрольних зразків кремнію, які не зазнали магнетної дії, впливу НВЧ випромінення та відпалу. Після цього розраховувалась величина відносної зміни мікротвердості ($\Delta H(t) = (H_0 - H(t))/H_0$, [%]), яка класифікувалась як магнетомеханічний ефект (ММЕ). У роботі також досліджувалась релаксація виявленого ММЕ.

3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

У припущенні, що механічні (значною мірою, пружні характеристики) властивості в «хвильовому» представленні макроскопічно однорідного кристалу будуть суттєво залежати від мікроскопічного розподілу взаємочинних домішок, можемо записати вираз для часової еволюції мікротвердості при релаксації близького атомового порядку в такому твердому розчині. У випадку часової залежності відносної зміни мікротвердості, кінетичний модель I порядку релаксації близького атомового порядку буде визначатися як

$$\Delta H(t) = A \exp[-t/\tau(\mathbf{k}_s, T)] + \Delta H_{\text{eq}}(\infty) \equiv A \exp[-2\lambda(\mathbf{k}_s, T)t] + \Delta H_{\text{eq}}(\infty), \quad (9)$$

$$A = \Delta H(t=0) - \Delta H_{\text{eq}}(\infty),$$

тут $\Delta H(t) = [H_0 - H(t)/H_0]$, де $H(t)$ та H_0 значення миттєвої та рівноважної (в абсолютних одиницях) мікротвердості; $\Delta H(t=0)$ та $\Delta H_{\text{eq}}(t=\infty)$ будуть визначати значення початкової (нерівноважної) та рівноважної (а у випадку $\Delta H_{\text{eq}}(t \rightarrow \infty) \neq 0$, метастабільної) відносної зміни мікротвердості; \mathbf{k}_s — «домінантний» хвильовий вектор, що відповідає Фур'є-образу концентраційної хвилі розподілу домішкових атомів (дефектів) на вузлах чи у міжвузловинах кристалічної ґратниці матричного кристалу Si; $\lambda(\mathbf{k}_s, T) = -1/[2\tau(\mathbf{k}_s, T)]$ — Фур'є-компонента частот атомових (дефектових) стрибків «повіль-

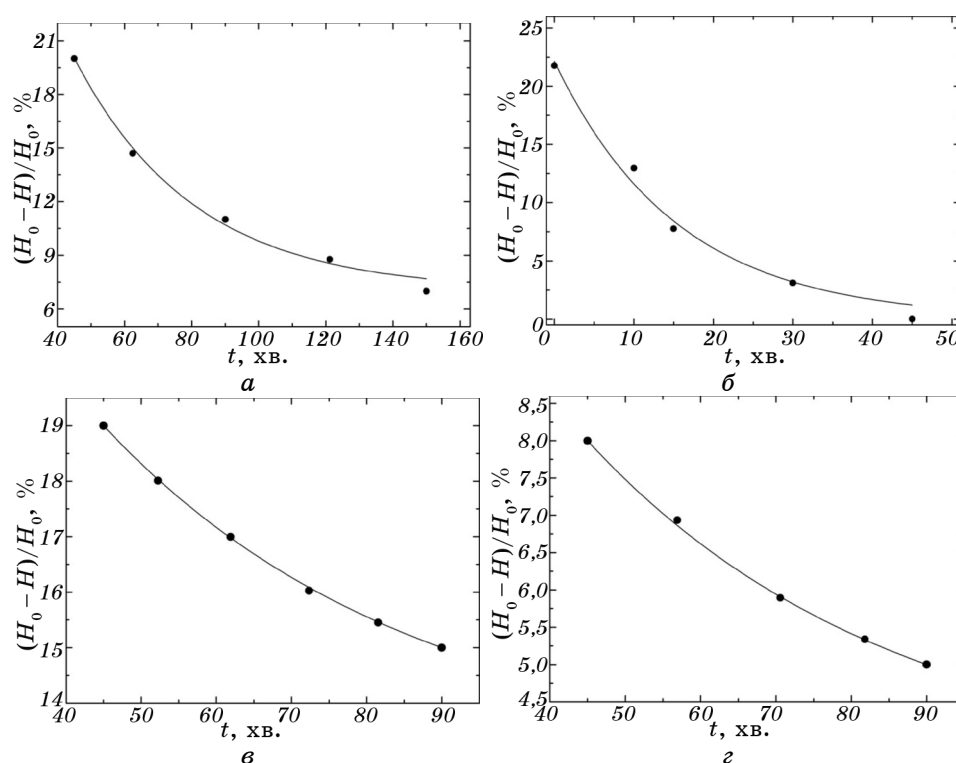


Рис. 1. Залежність відносної зміни мікротвердості в кристалах Si від часу відпалу $T_1 = 373 \text{ К}$: зразки кремнію піддані НВЧ-опроміненню (а); зразки кремнію, які пройшли оброблення в СМП (б); зразки кремнію, які пройшли оброблення в ММП (в, г). а, в — кристали кремнію *n*-типу провідності, б, г — кристали *p*-типу провідності. • — експериментальні дані, суцільні лінії — теоретичні залежності, одержані в межах кінетичного моделю першого порядку.

ної» компоненти твердого розчину (в одиницю часу) для «домінантного» хвильового вектору концентраційної хвилі.

На рисунках 1–3 зображені експериментальні залежності релаксації відносної зміни мікротвердості $\Delta H(t)$ від часу відпалу для магнетного та електромагнетного впливів на монокристали кремнію та теоретичні криві, розраховані у кінетичному моделю першого порядку (формула (9)). З рисунків 1–3 видно, що експериментальні дані добре описуються (навіть) кінетичним моделю першого порядку. Це свідчить про те, що процес релаксації концентраційної хвилі домішкових атомів, в основному, здійснюється завдяки «повільній» компоненті розчину.

За наведеними на рисунках 1–3 експериментальними залежнос-

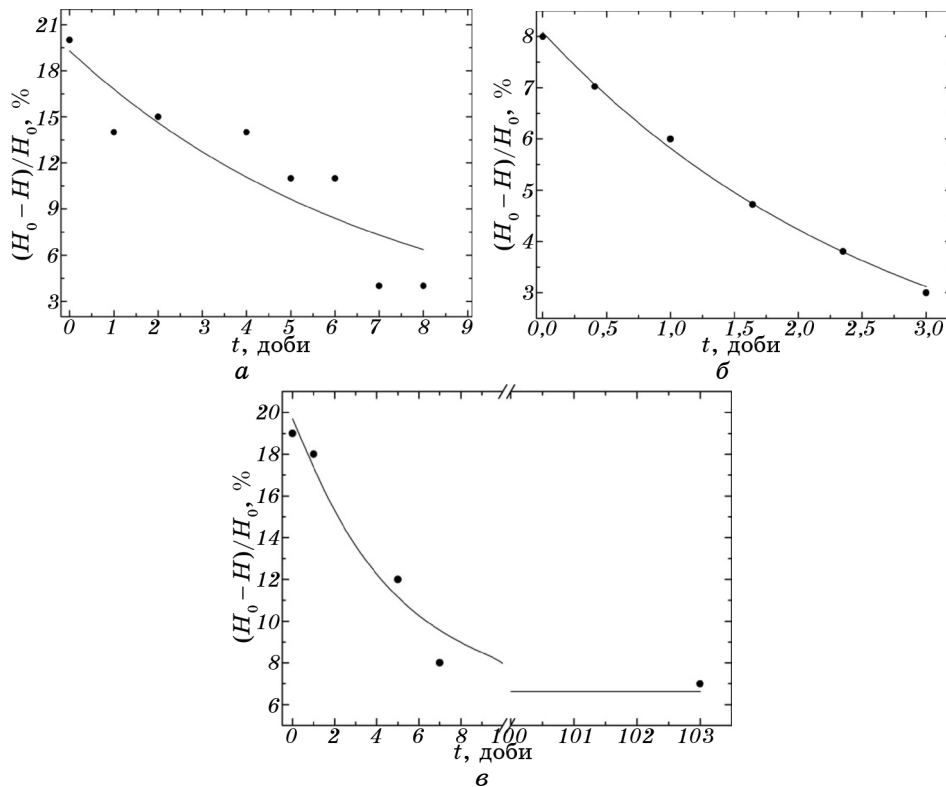


Рис. 2. Релаксація відносної зміни мікротвердості кристалів кремнію, які піддавались магнетному обробленню з подальшим відпалом при $T_1 = 373$ К, час відпалу $t = 45$ хв.: *a* — зразки кремнію, піддані надвисоко-частотному опроміненню; *б, в* — оброблення зразків кремнію модульованим магнетним полем. *a, в* — зразки Si n -типу провідності, *б* — зразки Si p -типу провідності. • — експериментальні дані, суцільні лінії — теоретичні залежності, одержані в межах кінетичного моделю першого порядку.

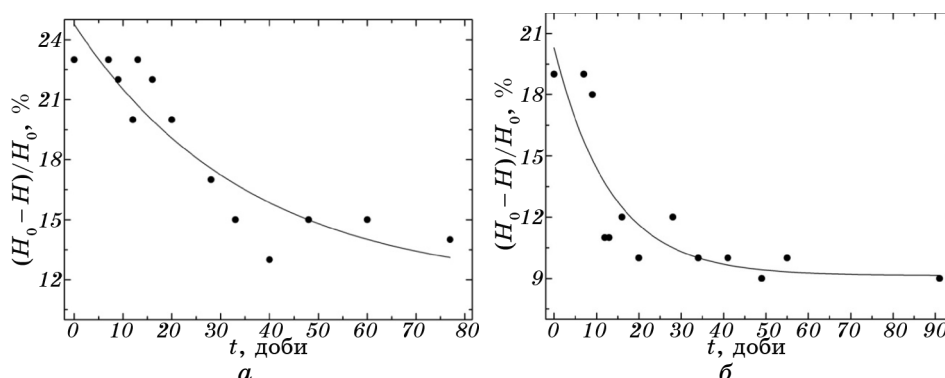


Рис. 3. Релаксація відносної зміни мікротвердості кристалів кремнію, які піддавались НВЧ-опроміненню: *а* — зразки Si *n*-типу провідності, *б* — зразки Si *p*-типу провідності. Температура, при якій фіксувалась релаксаційна залежність $T_2 = 298 \text{ К}$. • — експериментальні дані, суцільні лінії — теоретичні залежності, одержані в межах кінетичного моделю першого порядку.

тями були розраховані параметри релаксації «магнеточувливих» домішок, які представлені в табл. 1.

З таблиці 1 видно, що для температури ізотермічного відпалу $T_1 = 373 \text{ К}$ найбільш швидко релаксує близький порядок для зразків *p*-типу при попередній дії на них СМП-оброблення. Для $T_2 = 298 \text{ К}$ максимальна швидкість релаксації відповідає цим же зразкам *p*-типу, але при дії на них ММП-оброблення. Нерівність

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри релаксації домінантної концентраційної k_s -моди, що формується близьким порядком у розміщенні атомів у ґратниці монокристалічного Si, одержані в межах кінетичного моделю I порядку.

№ п/п	Зразки Si	Оброблення	$T, \text{ К}$	$A, \%$	$\tau(k_s), \text{ с}$	$\lambda(k_s), \text{ с}^{-1}$	$\Delta H_{\text{eq}}(0), \%$	$\Delta H_{\text{eq}}(\infty), \%$	R^2
1	<i>n</i> -тип	НВЧ	373	46,0	$2,1 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	53,0	7,0	0,9936
2			298	19,3	$0,6 \cdot 10^6$	$8,3 \cdot 10^{-7}$	19,31	0,01	0,7992
3	<i>n</i> -тип	НВЧ	373	—	—	—	—	—	—
4			298	13,1	$3,0 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	24,7	11,6	0,8435
5	<i>n</i> -тип	ММП	373	17,9	$2,5 \cdot 10^3$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	30,9	13,0	1,0000
6			298	13,1	$0,4 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	19,7	6,6	0,9635
7	<i>p</i> -тип	СМП	373	22,1	$0,9 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	22,1	0,0	0,9871
8			298	11,1	$1,1 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	20,2	9,1	0,7570
9	<i>p</i> -тип	ММП	373	13,5	$2,4 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	17,0	3,5	1,0000
10			298	7,6	$0,2 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	8,1	0,5	0,9958

нулю величин $\Delta H_{\text{eq}}(\infty)$ свідчить про ймовірне утворення метастабільних станів близького порядку магнетних домішок у процесі релаксації такої підсистеми до рівноваги. Іншими словами, матеріал не відновлюється після магнетної дії. Така особливість спостерігається для зразків усіх складів та температур відпалу, окрім n -типу при попередньому НВЧ-обробленні для $T_2 = 298 \text{ K}$ та p -типу при СМП-обробленні для $T_1 = 373 \text{ K}$.

Припускаючи, що активація міграції руху точкових дефектів та атомів у «магнеточутливій» концентраційній хвилі у вузькому температурному інтервалі (298–373 K) є Арреніусового типу:

$$\tau(\mathbf{k}_s) \approx \tau_0 \exp[Q_x(\mathbf{k}_s) / (k_B T)] \text{ або } \lambda(\mathbf{k}_s) \approx \lambda_0 \exp[-Q_x(\mathbf{k}_s) / (k_B T)], \quad (10)$$

де $Q_x(\mathbf{k}_s)$ — енергія активації міграції «повільної» (x -ої) моди \mathbf{k}_s -концентраційної хвилі, можемо розрахувати енергії активації міграції. Результат такого розрахунку наведено в табл. 2.

З таблиці 2 видно, що одержані значення енергій активації міграції відповідають міжвузловому (або складнішому) механізму дифузії. Слід звернути увагу, що енергія активації міграції при попередньому НВЧ-впливі на зразки, як показала аналіза (див. п. 1 і п. 2 у табл. 2) виявилась меншою в зразках Si n -типу ($Q_x = 0,72 \text{ eV}$) порівняно зі зразками Si p -типу ($Q_x = 0,91 \text{ eV}$).

Отже, одержані в даній роботі результати свідчать про те, що домішки в кристалах n -типу мають приблизно на 0,2 eV меншу енергію активації дифузії, тобто мігрують швидше порівняно з домішками в кристалах p -типу. А це, в свою чергу, вказує на те, що метастабільна структура кремнію, утворення якої було спричинене дією магнетного поля, більш швидко повертається до стану рівноваги, тобто до вихідного стану в кристалах n -типу. Останнє добре корелює з одержаними раніше результатами, які стосуються швидкості релаксації ММЕ. Згідно з цими результатами, у кристалах Si p -типу ММЕ після завершення 7-добового магнетного оброблення в СМП

ТАБЛИЦЯ 2. Енергії активації міграції «магнеточутливих» домішкових атомів у процесі низькотемпературної релаксації близького конфігураційного порядку в монокристалічному Si.

№ п/п	Зразки Si	Оброблення	ΔT , K	$Q_x(\mathbf{k}_s)$, eV	ймовірний тип «повільної» домішки
1	n -тип	НВЧ	298–373	0,72	P
2	p -тип	НВЧ/СМП	298–373	0,91	B
3	n -тип	ММП	298–373	0,64	P
4	p -тип	ММП	298–373	0,57	B

релаксує протягом 3 діб, а у кристалах Si n -типу — протягом 5 годин [28, 29].

Слід також звернути увагу ще на один результат розрахунків енергії активації дифузії домішкових атомів, представлений у табл. 2. Порівняння величини енергії активації домішок у кристалах Si, які пройшли магнетне оброблення в низькочастотному ММП (п.п. 3 та 4 в табл. 2) і в СМП (п. 2 у табл. 2), вказують на те, що після оброблення в низькочастотному ММП енергія активації як в n -, так і в p -типах Si є нижчою, порівняно зі значенням енергії активації, яка характеризує міграцію домішок у кристалах Si після їх оброблення в СМП.

Крім того, у випадку низькочастотного ММП енергії активації для n - і p -типу Si відрізняються дуже мало між собою (приблизно на 0,07 еВ). Останнє потребує додаткової перевірки, але, з першого погляду, узгоджується з тим фактом, що після низькочастотного ММП ММЕ в кристалах n - і p -типів релаксує практично за однаковий час.

Припускаючи, що часи релаксації мікротвердості й Фур'є-компоненти часів релаксації домінантної k_s -концентраційної моди збігаються, можемо розрахувати згідно з формулою (6) часову залежність інтенсивності дифузного розсіяння випромінень на флуктуаціях концентрації з хвильовим вектором k_s для досліджуваних кристалів. Результат такого розрахунку для двох температур ізотермічного відпалу представлено на рис. 4.

З рисунка 4 видно, що в межах припущення (9), релаксаційні криві інтенсивності дифузного розсіяння випромінень мають такі ж особливості, що й криві часових залежностей відносної мікротвердості.

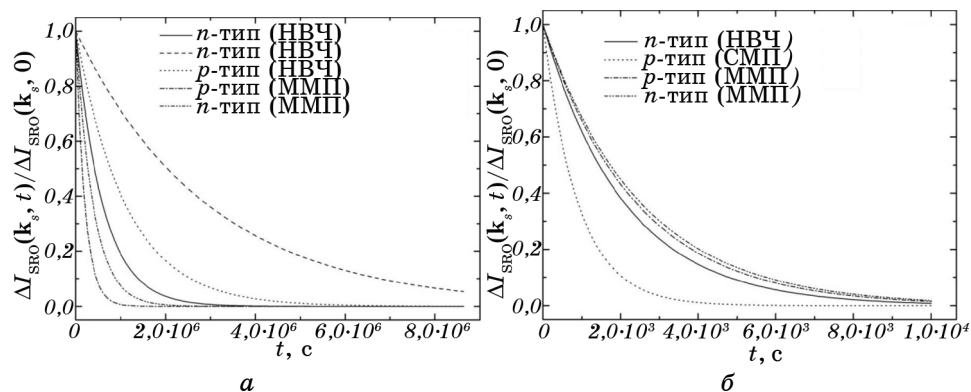


Рис. 4. Часова залежність відносної зміни дифузного розсіяння випромінень для домінантної зірки упорядкування, k_s , (на близькому порядку «магнеточутливих» домішок) у монокристалічному кремнії: a — $T = 298$ К; b — $T = 373$ К (температури ізотермічного відпалу).

4. ВИСНОВКИ

У представленій роботі виконано детальне дослідження впливу сталого й модульованого низькочастотного магнетного й надвисокочастотного електромагнетного полів на монокристалічний кремній, який містить «магнеточутливі» точкові дефекти. Виявлено аномально велику зміну відносної мікротвердості кремнію як n -, так і p -типів провідності при дії зовнішніх фізичних полів, яка обумовлена перерозподілом «магнеточутливих» домішок у базисному кристалі-матриці Si. На базі експериментально одержаної часової залежності зміни мікротвердості й мікроскопічного моделю релаксації конфігураційного близького атомового порядку було виконано розрахунки рівноважних й кінетичних параметрів релаксації «магнеточутливих» дефектів у монокристалічному кремнії. Показано, що часова релаксація мікротвердості при низькотемпературному відпалі (298 та 373 К) добре описується одноекспоненційною залежністю (релаксаційний модель I порядку), що вказує на домінуючу роль «повільної» компоненти твердого розчину в процесі структурно-часової еволюції домінуючої концентраційної моди «магнеточутливих» дефектів. Одержані значення енергій активації міграції у Фур'є-просторі свідчать про найбільш ймовірний міжвузловий механізм, що є відповідальним за процеси перерозподілу компонент твердого розчину при низькотемпературному відпалі після попереднього магнетного та надвисокочастотного впливів на зразки кремнію.

Кількісна оцінка енергетичних параметрів взаємодії різного роду домішок, особливості їх перерозподілу в кремнії та розвиток статистико-термодинамічного моделю такої системи буде предметом наступних досліджень, що вже активно ведуться.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов* (Москва: Физматгиз: 1958).
2. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (Москва: Наука: 1974).
3. A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons: 1983).
4. М. А. Krivoglaz, *X-Ray and Neutron Diffraction in Nonideal Crystals* (Berlin: Springer Verlag: 1996).
5. М. А. Krivoglaz, *Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations* (Berlin: Springer Verlag: 1996).
6. В. Н. Бугаев, В. А. Татаренко, *Взаимодействие и распределение атомов в сплавах внедрения на основе плотноупакованных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
7. S. M. Bokoch and V. A. Tatarsenko, *Solid State Phenomena*, **138**: 303 (2008).
8. М. С. Блантер, И. В. Пигузов, *Метод внутреннего трения в металловедче-*

- ских исследованиях: Справочник* (Москва: Металлургия: 1991).
9. M. S. Blanter, I. S. Golovin, H. Neuhauser, and H. R. Sinning, *Internal Friction in Metallic Materials. Handbook* (Berlin: Springer Verlag: 2007).
 10. S. M. Bokoch, V. A. Tatarenko, and I. V. Vernyhora, *Успехи физ. мет.*, 13, № 3: 269 (2012).
 11. W. Pfeiler and R. Reihsher, *phys. status solidi (a)*, 97: 377 (1986).
 12. W. Pfeiler, *Acta Metall.*, 36, No. 9: 2417 (1988).
 13. В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, *Успехи физ. мет.*, 3, № 2: 111 (2002).
 14. А. Г. Хачатурян, *ФТТ*, 9, № 9: 2594 (1967).
 15. А. Г. Хачатурян, *ФТТ*, 11, № 12: 3534 (1969).
 16. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, Я. С. Уманский, *ФТТ*, 12, № 4: 975 (1970).
 17. М. М. Наумова, С. В. Семеновская, *ФТТ*, 12, № 12: 3632 (1970).
 18. H. E. Cook, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, No. 10: 2427 (1969).
 19. H. E. Cook, D. de Fontaine, and J. E. Hillard, *Acta Metall.*, 17, No. 6: 765 (1969).
 20. H. E. Cook, *Acta Metall.*, 18, No. 3: 297 (1970).
 21. F. Bley, Z. Amilius, and S. Lefebvre, *Acta Metall.*, 36, No. 7: 1643 (1988).
 22. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, *ФТТ*, 46, вып. 6: 961 (2004).
 23. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, Т. М. Радченко, В. А. Татаренко, *Металлофиз. новейшие технол.*, 26, № 3: 387 (2004).
 24. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, В. А. Татаренко, Т. М. Радченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, 26, № 4: 541 (2004).
 25. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, Т. Д. Шатний, *Металлофиз. новейшие технол.*, 26, № 5: 627 (2004).
 26. Т. М. Radchenko, V. A. Tatarenko, and S. M. Bokoch, *Металлофиз. новейшие технол.*, 28, № 12: 1699 (2006).
 27. С. М. Бокоч, Н. П. Кулиш, В. А. Татаренко, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*, 4, № 1: 78 (2007).
 28. В. А. Макара, М. А. Васильев, Л. П. Стебленко и др., *ФТП*, 42, № 9: 1061 (2008).
 29. Ю. Л. Кольченко, *Магнетомеханічний ефект в кристалах кремнію* (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук) (Київ: Київський національний університет імені Тараса Шевченка: 2006).