

УДК 621.315.592.3

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО КРЕМНИЯ

КУЦОВА В. З.^{1*}, д. т. н., проф.,
НОСКО О. А.², к. т. н., доц.,
СУЛАЙ А. М.³, аспир.

^{1*} Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина, тел. +38(0562) 47-42-49, e-mail: root@lks.dp.ua

² Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина, тел. +38(0562) 47-42-49, e-mail: nosko@ua.fm

³ Кафедра материаловедения, Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, Днепр, 49005, Украина, тел. +38(0562) 47-42-49, e-mail: root@lks.dp.ua

Аннотация. Постановка проблемы. В условиях постоянного роста требований к чистоте, структурному совершенству монокристаллов кремния и их однородности, необходимо расширять и углублять знания о свойствах кремния, а также изучать методы его обработки для получения совершенной структуры. Нагрев, обработка постоянным магнитным полем или электрическими полями выращенных кристаллов кремния в перспективе могут создать условия для управления структурой и свойствами на любом этапе производства. Также применение новых методов обработки кремния может открыть перспективы использования на практике других его привлекательных свойств, таких как высокая твердость, модуль упругости, прочность на сжатие, химическая стойкость. **Цель работы** – исследование влияния магнитной обработки легированного полупроводникового кремния для целенаправленного управления структурой и свойствами и расширения области применения исследуемого материала. **Выводы.** Проведена магнитная обработка образцов нелегированного и легированного кремния. Отмечено влияние слабого магнитного поля на структуру и свойства кремния: повышение плотности дефектов внутреннего строения, формирование поликристаллической структуры в образцах нелегированного кремния, деградацию времени жизни неосновных носителей заряда. Предложены качественные объяснения магнитостимулированных явлений, наблюдающихся в исследованных образцах, с точки зрения спиновой конверсии, изменения плотности электронных состояний в пространстве – времени и влияния легирующих элементов на критические точки фазовых превращений (первого рода) в кремнии. Использование магнитного поля позволяет управлять свойствами полупроводникового кремния за счет ускорения или торможения сдвиговых и сдвигово-диффузионных превращений.

Ключевые слова: монокристаллический кремний; микроструктура; микротвердость; электрофизические свойства; магнитостимулированные эффекты

ВПЛИВ ПОСТІЙНОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНОГО НАПІВПРОВІДНИКОВОГО КРЕМНІЮ

КУЦОВА В. З.^{1*}, д. т. н., проф.,
НОСКО О. А.², к. т. н., доц.,
СУЛАЙ А. М.³, аспир.

^{1*} Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38(0562) 47-42-49, e-mail: root@lks.dp.ua

² Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38(0562) 47-42-49, e-mail: nosko@ua.fm

³ Кафедра матеріалознавства, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, Дніпро, 49005, Україна, тел. +38(0562) 47-42-49, e-mail: root@lks.dp.ua

Анотація. Постановка проблеми. В умовах постійного зростання вимог до чистоти, структурної досконалості монокристалів кремнію і їх однорідності необхідно розширювати і поглиблювати знання про властивості кремнію, а також вивчати методи його обробки для отримання досконалої структури. Нагрів, обробка постійним магнітним полем або електричними полями вирощених кристалів кремнію в перспективі можуть створити умови для управління структурою і властивостями на будь-якому етапі виробництва. Також застосування нових методів обробки кремнію може відкрити перспективи використання на практиці інших його привабливих властивостей, таких як висока твердість, модуль пружності, міцність на стискання, хімічна стійкість. **Мета статті** – дослідження впливу магнітної обробки легovanого

напівпровідникового кремнію для цілеспрямованого управління структурою і властивостями і розширення сфери застосування досліджуваного матеріалу. **Висновки.** Проведено магнітну обробку зразків нелегованого та легованого кремнію. Відмічено вплив слабого постійного магнітного поля на структуру та властивості кремнію: підвищення щільності дефектів внутрішньої будови, формування полікристалічної структури в зразках нелегованого кремнію, деградацію часу життя неосновних носіїв струму. Запропоновано якісні пояснення магнітостимульованих явищ, що спостерігалися у досліджуваних зразках, з точки зору спінової конверсії, зміни щільності електронних станів у просторі – часі та впливу легуючих елементів на критичні точки фазових перетворень (першого роду) в кремнії. Використання магнітного поля дозволяє керувати властивостями напівпровідникового кремнію за рахунок прискорення або гальмування зсувних та зсувно-фазових дифузійних перетворень.

Ключові слова: монокристалічний кремній; мікроструктура; мікротвердість; електрофізичні властивості; магнітостимульовані ефекти

THE INFLUENCE OF CONSTANT MAGNETIC FIELD ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MONOCRYSTALLINE SILICON

KUTSOVA V.Z.^{1*}, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
NOSKO O.A.², *Cand. Sc. (Tech.), Ass. of Prof.*,
SULAY A.M.³, *Postgraduate Stud.*

^{1*} Department of Material Science, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Gagarina ave., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. +38(0562) 47-42-49, e-mail: root@lks.dp.ua

² Department of Material Science, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Gagarina ave., Dnipro, 49005, Ukraine; tel. +38(0562) 47-42-49, e-mail: root@lks.dp.ua

³ Department of Material Science, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Gagarina ave., Dnipro, 49005, Ukraine, el. +38(0562) 47-42-49, e-mail: root@lks.dp.ua

Abstract. Issues statement. In the conditions of continuous increasing the requirements to pureness, structural perfectness of the silicon crystals and their homogeneity, is necessary to expand and deepen the knowledge about properties of silicon as well improve the methods of silicon processing for obtaining a necessary structure and properties. Annealing, processing of grown silicon crystals in magnetic or electric fields in perspective may create conditions for the management of the structure and properties at any stage of production. In contemporary technical literature the data about research the influence of physical processing methods at the properties of silicon are found very rare. The investigations of physical processing methods of the silicon monocrystals (thermal processing in the subcritical temperature ranges, magnetic processing) in the perspective can give a possibility of management their structure and properties at the various stages of production. As well applying new methods of silicon processing may disclose perspectives of using the different properties of silicon as high hardness, Young modulus, compressive strength, and chemical resistivity. **Subject.** The subject of work was investigation of influence of magnetic processing for targeted management structure and properties of material with aim to expand the using of silicon in various applications. **Conclusions.** The magnetic processing of monocrystalline Cz – Si (alloyed and unalloyed) has been carried out. Has been noted the influence of weak constant magnetic field on the structure, mechanical and electrophysical properties of semiconductor silicon, namely: increasing of density the internal defects, forming of polycrystalline structure in silicon, significant increment of microhardness and considerable degradation of minority carriers time of life. Have been suggested the qualitative explanations of magneto-stimulated phenomena in studied specimens. It has been found that using a weak constant magnetic field is possible to manage the properties of silicon by means of acceleration, or slowing the shear and shear-diffusion phase transformations.

Keywords: monocrystalline silicon; microstructure; microhardness; electrophysical properties; magneto-stimulated effects

Введение

В течение более чем 30 лет под руководством академика НАН Украины Юрия Николаевича Тарана проведены исследования структурных изменений, механических, тепловых и электрофизических свойств полупроводников и сплавов на их основе, обусловленных фазовыми и структурными превращениями. Представленная ниже работа является продолжением и развитием этого направления исследований.

В настоящее время полупроводниковый кремний является одним из наиболее востребованных материалов. Благодаря комплексу свойств, таких как оптимальная ширина запрещенной зоны,

возможность глубокого легирования, большое время жизни неосновных носителей заряда, хорошая технологичность и широкая распространенность в природе (самый распространенный элемент после кислорода), он широко используется в разных важных отраслях техники: микро- и нанoeлектроника, экологически чистая энергетика и т. д. Более 90 % всех видов полупроводниковых приборов изготавливаются на основе кремния.

В условиях постоянного возрастания требований к чистоте, структурному совершенству монокристаллов кремния и их однородности необходимо расширять и углублять знания о свойствах кремния, а также изучать методы его обработки для получения необходимой структуры.

В современной технической литературе имеется ограниченное количество статей об исследовании методов обработки полупроводникового кремния, за исключением статей о легировании и очистке последнего [1]. Очень редко встречаются и упоминания о полиморфизме кремния. Между тем, доказана принципиальная возможность его термообработки [2]. Также недавно выявлено влияние постоянного магнитного поля на структуру и микротвердость поверхностных слоев кремния [3].

Исследования методов обработки выращенных кристаллов кремния при помощи нагрева, магнитных полей или иного воздействия в перспективе могут дать возможность управлять их структурой и свойствами на любом этапе производства, в то время как в настоящее время все свойства полупроводникового кремния обусловлены только режимами его выращивания. Также исследования новых методов обработки кремния могут открыть новые перспективы использования на практике других его привлекательных свойств, таких как высокая твердость, модуль упругости, прочность на сжатие и химическая стойкость, например, как биомедицинский материал для изготовления протезов с высокой инертностью к тканям человеческого организма.

Материалы и методы исследования

В работе исследовали влияние слабого постоянного магнитного поля (индукция 0,07 Тл) на структуру, механические и электрофизические свойства легированного кремния.

В качестве исходного материала выбраны образцы монокристаллического полупроводникового кремния, выращенного по методу Чохральского (Cz-Si), нелегированные и легированные Hf, Zr, Mg, Al, в количестве от $2 \cdot 10^{-4}$ до $8,7 \cdot 10^{-2} \%$ атм.

Кремний подвергали обработке в постоянном магнитном поле с индукцией 0,07 Тл. Экспозиция образцов составила 240 и 720 ч. Для выявления общей структуры кремния и сплавов кремний – германий образцы травили в растворе

$\text{HF} : \text{H}_2\text{O} : \text{CrO}_3$ в соотношении 3 : 3 : 1 в течение 30...60 минут с последующей промывкой в проточной воде. Микроструктуру изучали при помощи оптического микроскопа “Neophot-21”. Микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Количество измерений от 25 до 60. Удельное электросопротивление измеряли 4-зондовым методом с погрешностью 2,5 %. Измерения времени жизни неосновных носителей заряда проводили по затуханию фототока, возникающего в образцах при освещении GaAs-светодиодом при помощи прибора SEMILAB WT1000B. Класс точности прибора $\pm 0,1 \%$.

Результаты исследований

На рисунке 1 представлены микроструктуры образцов Cz – Si в исходном состоянии и после 240 и 720 часов экспонирования в постоянном магнитном поле с индукцией 70 мТл. Исходящая микроструктура кремния является достаточно однородной с низкой плотностью дислокаций (рис. 1 а). Экспонирование образцов монокристаллического кремния в постоянном магнитном поле в течение 240 ч привело к значительному повышению количества дефектов внутреннего строения, прежде всего – плотности дислокаций и формирования большого количества двойников (рис. 1 б).

Однако интересным результатом обработки монокристаллического кремния постоянным магнитным полем является формирование поликристаллической структуры, что подтверждается наличием большого количества межзеренных границ. Тот факт, что дислокационные стенки, пересекая границы зерен, несущественно изменяют свое направление (или совсем не изменяют), указывает на то, что все эти границы специального типа. Дальнейшее экспонирование в постоянном магнитном поле практически не влияет на микроструктуру образцов, кроме того, что размер зерен несколько уменьшился (рис. 1 в).

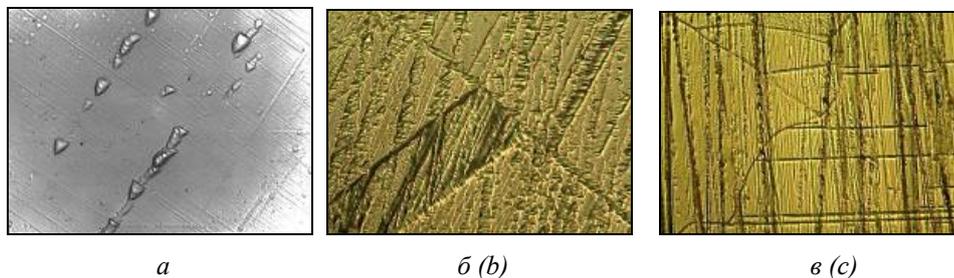


Рис. 1. Микроструктура образцов Cz – Si: а – исходное состояние, $\times 500$; б – после 240 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 400$; в – после 720 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 400$ / Fig. 1. Microstructure of specimens Cz – Si: а – initial state, $\times 500$; б – after 240 h exposure in a constant magnetic field, $\times 400$; after 720 h of exposure in a constant magnetic field, $\times 400$

Исходная микроструктура образцов Cz – Si, легированных алюминием (рис. 2 а), характеризуется достаточно большой плотностью дислокаций в виде ямок травления. После 240 ч экспозиции в магнитном поле в микроструктуре образцы (рис. 2 б) выявляется большое количество свирл-дефектов, а количество дислокаций несколько уменьшается. Травление образцов Cz – Si, легированных алюминием, после 720 ч экспонирования в магнитном поле выявило небольшое количество дислокаций (рис. 2 в) в виде ямок травления.

В микроструктуре образцов Cz – Si, легированных Zr (рис. 3), в исходном состоянии

наблюдается достаточно большая плотность дислокаций, которые выявляются в виде ямок травления или их скоплений (рис. 3 а). После обработки образцов постоянным магнитным полем на протяжении 240 ч в микроструктуре наблюдается уменьшение количества дислокаций (рис. 3 б). Металлографический анализ образцов, которые экспонировались в течение 720 часов, не выявили даже отдельных ямок травления (рис. 3 в); микроструктура менее дефектная по сравнению с образцами, которые экспонировались в течение 240 ч.

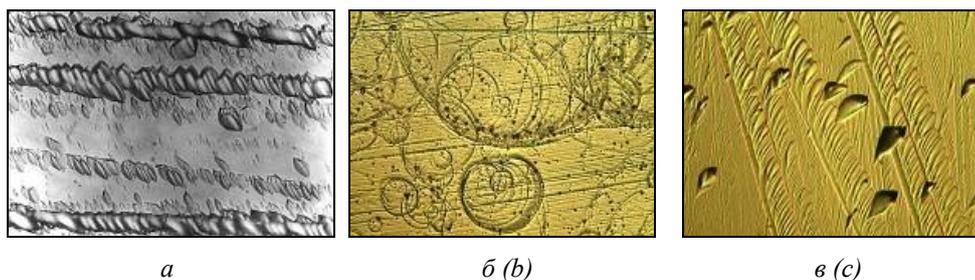


Рис. 2. Микроструктура образцов Cz – Si, легированных Al: а – исходное состояние, $\times 500$; б – после 240 ч экспонирования в постоянном магнитном поле; в – после 720 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 400$ / Fig. 2. Microstructure of specimens Cz – Si, alloyed with Al: a – initial state, $\times 500$; b – after 240 h exposure in a constant magnetic field; c – after 720 h of exposure in a constant magnetic field, $\times 400$

На рисунке 4 приведены микроструктуры образцов Cz – Si, легированных гафнием. Для микроструктуры образцов в исходном состоянии является характерной достаточно высокая плотность

дислокаций с их закономерным расположением вдоль определенных кристаллографических плоскостей (рис. 4 а).

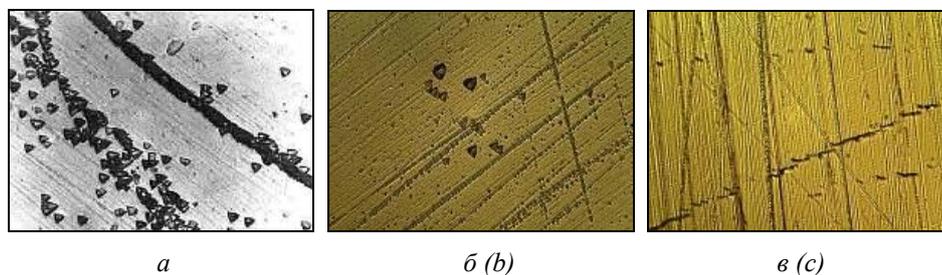


Рис. 3. Микроструктура образцов Cz – Si, легированных Zr: а – исходное состояние; б – после 240 ч экспонирования в постоянном магнитном поле; в – после 720 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 500$ / Fig. 3. Microstructure of specimens Cz – Si, alloyed with Zr: a – initial state; b – after 240 h exposure in a static magnetic field; after 720 h of exposure in a constant magnetic field, $\times 500$

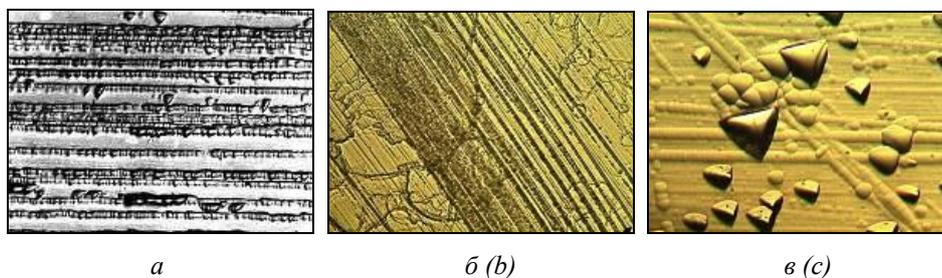


Рис. 4. Микроструктура образцов Cz – Si, легированных Hf: а – исходное состояние, $\times 500$; б – после 240 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 400$; в – после 720 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 400$ / Fig. 4. Microstructure of specimens Cz – Si, alloyed with Hf: a – initial state, $\times 500$; b – after 240 h exposure in a constant magnetic field, $\times 400$; c – after 720 h of exposure in a constant magnetic field, $\times 400$

Травление образцов после выдержки в магнитном поле на протяжении 240 ч выявляет значительное количество свирл-дефектов, в то время как плотность дислокаций уменьшается (рис. 4 б).

Значительные изменения наблюдаются в микроструктуре образцов, экспонированных в магнитном поле в течение 720 ч, а именно: свирл-дефекты и цепочки дислокаций, наблюдаемые на образцах с 240 ч экспозицией, не выявляются, а вместо этого появилось большое количество отдельных дислокаций в виде ямок травления (рис. 4 в). В целом плотность дефектов стала меньшей по сравнению с образцом 240 ч экспозиции.

В структуре образцов Cz – Si(Mg) после выдержки в магнитном поле в течение 240 ч (рис. 5 б) особенных изменений по сравнению с исходным состоянием (рис. 5 а) не выявлено, однако после 720 ч экспозиции в структуре оказывается большое количество отдельных дислокаций в виде ямок травления (рис. 5 в).

В современных модельных представлениях магнитное поле вызывает спин-зависимый распад

химических связей в структурных нанокластерах [4], формирование вакансионно-кислородных комплексов ($V - O, Si_xV_yO_z$), т. е. А-дефектов, которые впоследствии могут стать зародышами двухмерных дефектов, таких как дислокации [3; 5].

Можно сделать предположение, что формирование поликристаллической структуры образцов нелегированного кремния под воздействием постоянного магнитного поля обусловлено изменением волновых функций валентных электронов (как следствие ларморовской прецессии и связанного с ней эффекта Зеемана) и тем же изменением плотности электронных состояний в пространстве-времени, то есть направлений, в которых реализуется ковалентная связь.

Перестройка направлений ковалентной связи, в свою очередь, приводит к изменению типа кристаллической решетки, то есть происходит фазовое превращение.

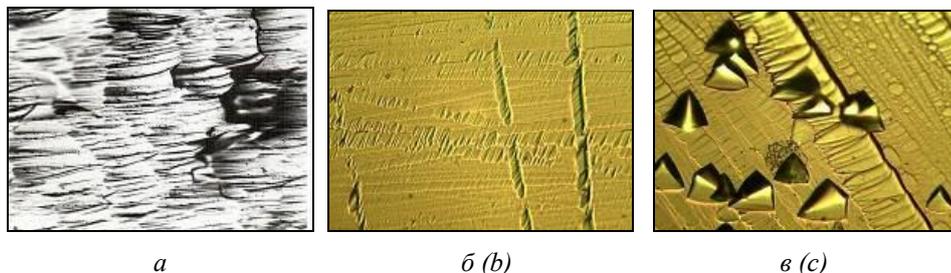


Рис. 5. Микроструктура образцов Cz – Si, легированных Mg: а – исходное состояние, $\times 1\,000$; б – после 240 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 400$; в – после 720 ч экспонирования в постоянном магнитном поле, $\times 400$ / Fig. 5. Microstructure of specimens Cz – Si, alloyed with Mg: а – initial state, $\times 1\,000$; б – after 240 h exposure in a constant magnetic field, $\times 400$; в – after 720 h of exposure in a constant magnetic field, $\times 400$

Вероятной причиной формирования большого количества двойников в структуре является образование в определенных объемах образца ромбической фазы кремния по механизму сдвига [6]. То, что в нелегированном кремнии сдвиговое

превращение $Si_{ГДК} \rightarrow Si_{РОМБ}$ происходит при температурах выше $350\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 1) говорит о том, что в данном случае оно обусловлено исключительно влиянием магнитного поля.

Таблица 1

Температуры фазовых превращений легированного кремния и соответствующие им значения коэффициента термического расширения / Temperatures of phase transitions in the silicon and respective values of thermal expansion coefficient

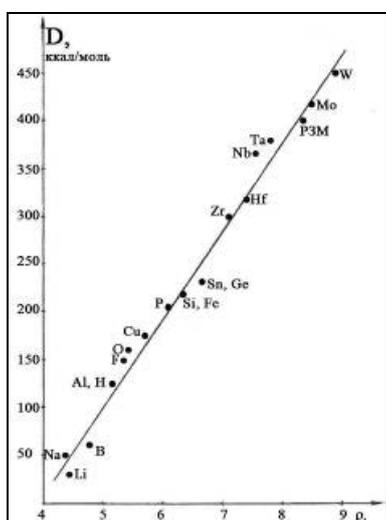
Cz – Si / легирующий элемент	Температура / коэффициент термического расширения $^\circ\text{C} / \alpha \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$		
	I $Si_{ГДК} \leftrightarrow Si_{РОМБ}$	II $Si_{РОМБ} \leftrightarrow Si_{ОЦК\text{ III}}$	III $Si_{ОЦК\text{ III}} \leftrightarrow Si_{ГПУ}$
Cz – Si	350 / 4,3	700 / 4,4	900 / 5,3
Cz – Si + Al	450 / 5,0	750 / 4,5	900 / 6,0
Cz – Si + Zr	500 / 4,5	–	850 / 4,7
Cz – Si + Hf	380 / 4,5	–	850 / 4,7

После 720 ч экспозиции существенных изменений в структуре образцов не наблюдалось, при этом измерения показали увеличения микротвердости и удельного электросопротивления по сравнению с

образцами, которые экспонировались в течение 240 ч. Это указывает на дальнейшее протекание фазового превращения и стабилизацию структуры под воздействием магнитного поля. Признаков

реализации фазовых превращений в структуре образцов, легированных Al, Zr, Hf и Mg под воздействием магнитного поля, не выявлено, однако плотность дефектов кристаллического строения значительно выросла.

Все приведенные выше легирующие элементы повышают критические температуры $Si_{ГЦК} \rightarrow Si_{РОМБ}$ и $Si_{РОМБ} \rightarrow Si_{ОЦКШ}$ фазовых превращений в кремнии (табл. 1), и, возможно, увеличивают термодинамическую стабильность фаз к влиянию магнитного поля (магнитное поле, равно как и повышение температуры, вносит дополнительную энергию в систему). Также вероятно, что легирующие элементы стабилизируют высокотемпературную $Si_{ОЦКШ}$ фазу, тем же исключая низкотемпературные сдвигово-диффузионные фазовые превращения и формирование двойников в структуре.



Известно, что алюминий сильно уменьшает энергию взаимодействия атомов кремния и облегчает реализацию сдвигового и сдвигово-диффузионного фазовых превращений в кремнии, а гафний, наоборот, – значительно повышает ее (рис. 6), то есть тормозит фазовые превращения и стабилизирует $Si_{ГЦК}$ структуру кремния.

Но, как установлено в данной работе, структурные изменения в образцах Cz – Si (Al) и Cz – Si (Hf) под действием постоянного магнитного поля практически одинаковые (рис. 2 и 4 соответственно). Это позволяет допустить, что обработка в магнитном поле нивелирует влияние легирующих элементов на энергию взаимодействия атомов кремния в кристаллической решетке и тормозит фазовые превращения.

Рис. 6. Взаимосвязь между энергией связи (D , ккал/моль) и зарядовой плотностью (ρ_L) для межатомного расстояния, соответствующего кристаллической решетке кремния при растворении в нем разных легирующих элементов [7] / Fig.6. The relationship between binding energy (D , kcal / mol) and the charge density (ρ_L) for interatomic distance corresponding to a silicon crystalline lattice at dissolving different alloying elements [7]

В образцах легированного кремния, которые экспонировались в магнитном поле на протяжении 240 ч, повышение плотности дефектов внутреннего строения можно объяснить изменением волновых функций электронов. Достаточно локальное изменение волновых функций электронов и перестройка кристаллической решетки будут вызывать разрыв ковалентных связей с соседними электронами, волновые функции которых

недостаточно изменились для изменения ориентации ковалентной связи (плотности электронных состояний в пространстве – времени). Такой локальный разрыв связи между атомами приведет к появлению полной дислокации или частичной дислокации вместе с дефектом упаковки атомов.

Средние значения микротвердости структурных составляющих исследованных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Средние значения микротвердости структурных составляющих исследованных образцов / The averages of microhardness of investigated specimens

Образец	Длительность выдержки / значения микротвердости, МПа							
	Исходное состояние		240 ч			720 ч		
	матрица	дислокации	матрица	дислокации	двойники / свирл-дефекты	матрица	дислокации	двойники
Cz – Si	6 500	5 600	9 710	9 550	12 020 / –	9 880	11 555	10 600
Cz – Si(Al)	6 400	5 500	11 220	12 670	– / 10 020	8 780	11 760	–
Cz – Si(Mg)	7 150	6 250	8 940	11 000	– / –	9 420	11 810	–
Cz – Si(Zr)	7 250	7 500	10 000	12 570	– / –	8 680	10 475	–
Cz – Si(Hf)	7 750	7 400	9 030	12 460	– / 11 030	10 420	12 710	–

Анализ таблицы 2 свидетельствует, что легирующие элементы, невзирая на их влияние на энергию связи атомов кремния, увеличивают (в разной степени) средние значения микротвердости структурных составляющих исследованных образцов после выдержки в постоянном магнитном поле на протяжении 240 ч.

Такие результаты изменения микротвердости хорошо коррелируют с результатами микроструктурного исследования, и, как было предположено выше, обработка в магнитном поле на протяжении 240 ч нивелирует влияние легирующих элементов на энергию взаимодействия атомов кремния, тормозит фазовые превращения и стабилизирует высокотемпературную фазу Si_{ОЦКП}.

Другая зависимость изменения микротвердости структурных составляющих исследованных образцов наблюдается после выдержки в постоянном магнитном поле на протяжении 720 ч. Средние значения микротвердости как матрицы, так и структурных дефектов повышаются в образцах нелегированного кремния и кремния, легированного магнием и гафнием. Наоборот, уменьшение средних значений микротвердости матрицы и структурных составляющих наблюдается на образцах кремния, легированного алюминием и цирконием. Следовательно, влияние постоянного магнитного поля на протяжении 720 ч не только нивелирует влияние легирующих элементов на энергию взаимодействия атомов кремния, но и способствует облегчению протекания сдвиговых и сдвигово-диффузионных фазовых превращений в кремнии.

Также постепенное уменьшение плотности дефектов и микротвердости в структуре образцов

Si – Al, Si – Zr после 720 ч экспозиции в магнитном поле можно связать со стабилизацией структуры во время долговременной выдержки в магнитном поле и уменьшением теплоемкости (энтальпии) системы путем аннигиляции определенной части структурных дефектов. Такие изменения наблюдаются в образцах во время их отжига в печи.

При производстве полупроводниковых приборов важной характеристикой исходного кремния является время жизни неосновных носителей заряда ($\tau_{\text{НИЗ}}$). Хорошо известно [8], что электрофизические свойства, а именно, время жизни неосновных носителей заряда, является структурно-чувствительной характеристикой.

В таблице 3 приведены значения электрофизических параметров образцов нелегированного и легированного кремния до и после обработки магнитным полем с индукцией 70 мТл.

Анализ таблицы 3 свидетельствует о снижении электрофизических параметров всех исследованных образцов, но следует отметить, что его характер не является однозначным для всех образцов. Снижение электрофизических свойств исследованных образцов после выдержки в постоянном магнитном поле находится в корреляционной зависимости с изменением микроструктуры исследованных образцов. Так, образование поликристаллической структуры нелегированного кремния после его выдержки в постоянном магнитном поле на протяжении как 240, так и 720 ч объясняет резкое падение удельного электросопротивления и времени жизни неосновных носителей заряда на три порядка.

Таблица 3

Электрофизические свойства образцов легированного кремния после экспонирования в постоянном магнитном поле / The electrophysical parameters of alloyed silicon specimens

Образец	Электрофизические параметры	Исходное состояние	240 ч экспонирования	720 ч экспонирования
Cz – Si	ρ , Ом × см	80...100	$(46...49) \times 10^{-5}$	$(836...925) \times 10^{-6}$
	τ , мкс	574	0,65	0,63
	Тип проводимости	<i>p</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Cz – Si – Al	ρ , Ом × см	200...210	55...65	60...65
	τ , мкс	12,1...12,5	0,40	0,32
	Тип проводимости	<i>p</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Cz – Si – Hf	ρ , Ом × см	180...192	12,8...14,3	13,5...14,0
	τ , мкс	148	23,08	28,11
	Тип проводимости	<i>p</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Cz – Si – Mg	ρ , Ом × см	170...190	44,8...46,2	43,7...50,0
	τ , мкс	134...138	16,32	14,55
	Тип проводимости	<i>p</i>	<i>P</i>	<i>P</i>
Cz – Si – Zr	ρ , Ом*см	308...324	13,0...23,5	22,5...25,6
	τ , мкс	228	93,3	69,57
	Тип проводимости	<i>n</i>	<i>N</i>	<i>N</i>

Аналогичная зависимость, но с менее резким снижением электрофизических параметров, наблюдается в образцах Cz – Si (Al) и Cz – Si (Mg), легированных элементами, которые снижают энергию взаимодействия атомов кремния – на один порядок. Выдержка в постоянном магнитном поле образцов кремния, легированных элементами, которые повышают энергию взаимодействия атомов кремния – Zr и Hf, приводит к снижению электрофизических параметров в 2,5...6 раз.

Также уменьшение времени жизни носителей может быть связано с содержанием кислорода в приповерхностных слоях кремния. Как показано в работе [3], во время магнитной обработки кремния в поверхностных слоях материала сильно повышается содержание кислорода, ионов щелочных металлов (K+, Na+), гидроксильных групп и других радикалов, что связано с активацией поверхности и усилением ее адсорбционной способности под воздействием слабого магнитного поля. Кислород в основном состоянии (триплетном) и радикальные группы, адсорбируемые на поверхности кремния, имеют способность захватывать носители тока [4], но существенно уменьшать время их существования в свободном виде.

Легирование кремния элементами, которые имеют большее родство к кислороду – Zr, Hf, Mg, Al, может уменьшать влияние последнего на время жизни носителей тока путем его связывания (в указанной последовательности относительно снижения). Это является возможной причиной того,

что образцы, легированные вышеупомянутыми элементами, при высокой микротвердости имеют сравнительно высокие значения времени жизни неосновных носителей тока (исключение – Si (Al)).

Выводы

Проведена обработка образцов нелегированного и легированного кремния, выращенного по методу Чохральского, в постоянном магнитном поле с индукцией 0,070 Тл.

Отмечено влияние слабого магнитного поля на структуру, механические и электрофизические свойства исследуемых полупроводниковых материалов, а именно: увеличение плотности дефектов внутреннего строения, значительное повышение микротвердости и деградация электрофизических свойств образцов.

В работе предложены качественные объяснения магнитостимулированных явлений, которые наблюдались в исследуемых образцах, с точки зрения спиновой конверсии, изменения плотности электронных состояний в пространстве – времени и влияния легирующих элементов на критические точки фазовых превращений (первого рода) в кремнии.

Установлено, что использование магнитного поля позволяет управлять свойствами полупроводникового кремния за счет облегчения или торможения сдвигов и сдвигово-диффузионных фазовых превращений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Случинская И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников : монография / И. А. Случинская. – Москва, 2002. – 134 с. – Режим доступа: <http://pico.mephi.ru/pdf/om.pdf>
2. Куцова В. З. Влияние легирования и термической обработки на структуру и свойства полупроводникового кремния / В. З. Куцова, О. А. Носко, А. М. Сулай // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – № 6. – 2014. – С. 65–72. – Режим доступа: <http://www.metalljournal.com.ua/metal-gp6-2014>
3. Макара В. А. Вплив магнітної обробки на микротвердість та структуру приповерхневих шарів кристалів кремнію / В. А. Макара, М. О. Васильев, Л. П. Стебленко // *Фізика і хімія твердого тіла*. – Т. 10, № 1. – 2009. – С. 193–198. – Режим доступа: http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/start/pccs/vol10/1001-33.pdf
4. Зельдович Я. Б. Магнито-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я. Б. Зельдович, А. Л. Бучаченко, Е. Л. Франкевич // *УФН*. – № 155 (1). – 1988. – С.3–45. – Режим доступа: <http://www.biophys.ru/archive/biomag-00001.pdf>
5. Урусовская А. А. Эффекты магнитного воздействия на механические свойства и реальную структуру немагнитных кристаллов / А. А. Урусовская, В. И. Альшиц, А. Е. Смирнов, Н. Н. Беккауэр // *Кристаллография*. – № 48 (5). – 2003. – С. 855–872. – Режим доступа: http://www.jetpletters.ac.ru/ps/994/article_15127.shtml
6. Напівпровідниковий кремній : монографія / [І. Ф. Червоний, В. З. Куцова, О. А. Носко]. – Запоріжжя : ЗДІА, 2009. – 446 с.
7. Носко О. А. Особенности структуры, фазовые превращения легированного кремния и модифицированных заэвтектических силуминов и разработка способов повышения их свойств / Дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук. – Днепропетровск. – 2006. – 215 с. – Режим доступа: <http://www.lib.ua-ru.net/diss/cont/260112.html>
8. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии : монография / К. Рейви. – Москва : Мир, 1984. – 472 с. – Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/910977>

REFERENCES

1. Sluchinskaya I.A. *Osnovy materialovedeniya i tehnologii poluprovodnikov* [Fundamentals of materials science and semiconductor technology]. Moscow, 2002, 134 p. (in Russian)
2. Kutsova V., Nosko O. and Sulay A. *Vliyanie legirovaniya i termicheskoy obrabotki na strukturu i svojstva poluprovodnikovogo kremniya* [Effect of alloying and heat treatment on the structure and properties of semiconductor silicon]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'* [Metallurgical and mining industry]. No. 6, 2014, pp. 65–72. (in Russian)

3. Makara V., Vasilev M. and Steblenko L. *Vpliv magnitnoi obrobki na mikrotverdist' ta strukturu pripoverhnevih shariv kristaliv kremniyu* [Effect of magnetic treatment on microhardness and structure of the surface layers of silicon crystals]. *Fizika i himiya tverdogo tila* [Physics and Chemistry of Solid State]. Vol. 10, no. 1, 2009, pp. 193–198. (in Ukrainian)
4. Zeldovich Y., Buchachenko A., and Frankiewicz E. *Magnito-spinovye `effekty v himii i molekulyarnoj fizike* [Magneto-spin effects in chemistry and molecular physics]. *UFN* [UFN]. No. 155 (1), 1988, pp. 3–45. (in Russian)
5. Urusovskaya A., Alshits V., Smirnov A. and Bekkauer N. *Effekty magnitnogo vozdeystviya na mehanicheskie svoystva i real'nyu strukturu nemagnitnyh kristallov* [The effects of magnetic influence on the mechanical properties and the structure of the non-magnetic crystals]. *Kristallografiya* [Crystallography]. No. 48 (5), 2003, pp. 855–872. (in Russian)
6. Chervony I., Kutzova V. and Nosko O. *Napivprovodnikovij kremnij* [Semiconductor silicon]. Zaporizhzhia : ZSEA, 2009, 446 p. (in Ukrainian)
7. Nosko O.A. *Osobennosti struktury, fazovye prevrascheniya legirovannogo kremniya i modifitsirovannyh za `evtekticheskikh siluminov i razrabotka sposobov povysheniya ih svoystv* [Features of structure, phase transitions and doped silicon modified hypereutectic silumin and ways to develop and improve their properties]. *Dissertatsia na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata tekhnicheskikh nauk* [The dissertation on competition of a scientific degree of candidate of technical sciences]. Dnepropetrovsk, 2006, 215 p. (in Russian)
8. Ravy K. *Defekty i primesi v poluprovodnikovom kremnii* [Defects and impurities in semiconductor silicon]. Moscow : Mir, 1984, 472 p. (in Russian)

Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, проф. Н. Е. Калининой (Украина), д-ром техн. наук, проф. И. Ф. Червонным (Украина).

Поступила в редколлегию 11.04.2017

Принята в печать 13.04.2017