

А.О. КОРОБКО, Н.М. ЛАПЧУК, Е.Н. ШУМСКАЯ

О ФОРМИРОВАНИИ МАГНИТНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ КОБАЛЬТА

A model for the formation of magnetic ordering in *p*-type silicon due to implantation of cobalt ions was proposed. A comparative analysis of other models for the creation of «magnetic» silicon was performed.

Имплантация кремния ионами магнитных атомов (например, Со) позволяет создавать магнитные нанокластеры и слои силицидов для использования в качестве новых материалов в электронной технике: металлических контактов, электродов затвора, коммутационных материалов [1-4].

Основной задачей нашего исследования является изучение проявления магнитных свойств дефектов кремния после его имплантации ионами кобальта, учет влияния магнитного упорядочения на аморфную фазу вещества, а также сравнение полученных результатов с другими способами создания магнитного упорядочения в кремнии.

Методика эксперимента

Имплантация кремния *p*-типа ($\rho=3$ кОм; ориентация поверхности (100)) ионами кобальта проводилась при комнатной температуре в стационарном режиме на ускорителе ионов ROMEО в Университете им. Фридриха Шиллера (ФРГ). Энергия ионов при имплантации 380 кэВ, флюенсы имплантации $1 \cdot 10^{14}$, $3 \cdot 10^{14}$, $1 \cdot 10^{15}$, $3 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ см⁻², плотность ионного тока 0,12-0,20 мкА/см².

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) измеряли на спектрометре «RadioPAN SE/X 2543» в *X*-диапазоне (резонатор Н¹⁰²) при частоте модуляции поляризующего магнитного поля 100 кГц. Чувствительность спектрометра $5 \cdot 10^{12}$ спин/мТл. Регистрацию сигналов ЭПР осуществляли при температурах $T=300$ и 77 К.

Результаты и их обсуждение

Одним из методов придания кремнию магнитных свойств является метод низкоэнергетичной ионной имплантации кремния ионами ферромагнитных частиц различных флюенсов, например ионами Co^+ .

В результате измерений методом ЭПР при температуре $T=77$ К кремния p -типа, облученного ионами кобальта, при всех флюенсах имплантации нами зарегистрирована широкая линия (рис. 1), обусловленная этой магнитной примесью (ширина линии $\Delta B=170$ мТл, значение g -фактора смещено в область малых полей), а также узкая линия с $g=2,0057$. Широкая линия свидетельствует о проявлении магнитных свойств дефектов p -Si, а узкая [5] - о наличии областей аморфизации.

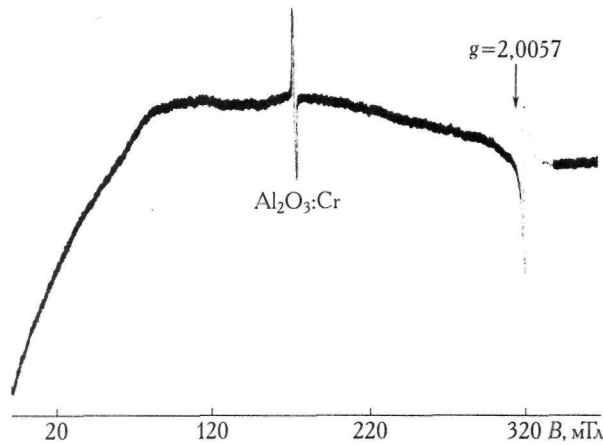


Рис. 1. Спектр ЭПР p -Si, имплантированного ионами кобальта ($E=380$ кэВ, $\Phi=3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Измерения проводились при $T=77$ К. (Аналогичный спектр наблюдается для всех остальных флюенсов имплантации)

Во время регистрации спектров ЭПР и при развертке поляризующего магнитного поля от малых до больших значений индукции и в обратном направлении регистрируемые сигналы ЭПР не совпадали, образуя петлю гистерезиса, что подтверждает данные о наличии областей магнитного упорядочения в Si и дает основания предполагать возможные проявления их намагничивания и размагничивания. (Аналогичный эффект наблюдался в синтетическом алмазе, содержащем примесь металла катализатора [6].)

По результатам измерений ЭПР, имплантированных кобальтом кристаллов p -Si, предлагается модель из трех положений, объясняющая появление магнитного упорядочения (вероятное распределение атомов кобальта в кристаллическом кремнии p -типа).

У элементов побочных подгрупп периодической таблицы элементов, или d -элементов, в образовании химических связей наряду с электронами внешней оболочки атомов принимают участие и электроны, находящиеся на предвнешней оболочке. Если у элементов главных подгрупп (например, Si) все неспаренные электроны внешней оболочки валентны и принимают участие в химических связях, то для неспаренных d -электронов предвнешней оболочки элементов побочных подгрупп это вовсе необязательно [7, 8].

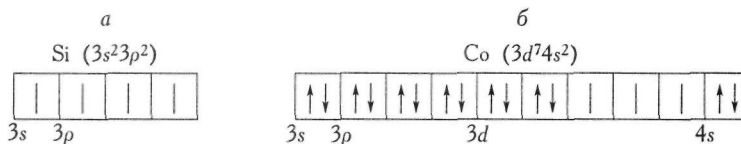


Рис. 2. Расположения электронов на орбиталях: *a* - в атоме кремния в веществе, *б* - в атоме кобальта в веществе

Так как атом Si ($3s^2 3p^2$) четырехвалентен (рис. 2 *a*), то четыре валентных электрона принимают участие в образовании химических связей. У атома Co ($3d^7 4s^2$) - три валентных электрона на предвнешней оболочке (рис. 2 *б*), однако в образовании связей могут участвовать не все из них (некоторые могут

участвовать в магнитном упорядочении в соединениях под воздействием внешнего поля).

Рассмотрим возможные положения атомов кобальта в решетке Si после имплантации. Примем, что после имплантации в кремний ион кобальта захватывает свободный электрон и становится нейтральным атомом.

1. Атомы кобальта локализованы в очагах аморфной фазы.

В этой ситуации при имплантации кремния ионы кобальта выбивают атомы кремния из узлов решетки, создавая аморфные области. Если атомы кобальта остаются в аморфной области, то они могут взаимодействовать с одиночными оборванными связями атома кремния или с группами оборванных связей Si-Si, образуя связи Si-Co (на химическую связь идет только один электрон).

Тогда под воздействием внешнего магнитного поля во время регистрации ЭПР происходит упорядочение неспаренных электронов и они выстраиваются параллельно внешнему магнитному полю, проявляя магнитные свойства. Если атом кобальта образует химическую связь с тремя атомами кремния, то он становится магнитно-неактивным. Однако Co все равно влияет на оборванные связи Si-Si (аморфный кремний), и эти изменения регистрируются методом ЭПР (изменение g -фактора от очагов аморфного кремния, ширины линии, зависимость g -фактора от ориентации образца в магнитном поле). Возможность присутствия неметаллического Co (в результате имплантации ионов Co^+ в кремний) в приповерхностной области кремния было зафиксировано в [9]. Воздействие температурного нагрева (быстрый температурный отжиг в течение 60 с при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) на область аморфного кремния приводит к рекристаллизации слоев и смещению профиля залегания кобальта к поверхности образца (по данным резерфордовского обратного рассеяния (RBS)). Также наблюдается увеличение концентрации металлического кобальта, что связано с разрывом связей в неметаллических образованиях. В [9] были зафиксированы похожие результаты для кобальта, имплантированного в SiO_2 .

2. Имплантированные ионы кобальта находятся от поверхности кремния на расстоянии, равном среднему проекционному пробегу, и образуют слой силицидов кобальта или кластеров кобальта.

Если атомы кобальта, создав в кремнии область разупорядочения, залегают в нем на некоторой глубине и образуют области новой фазы или протяженные слои, то возможна ситуация, характерная для случая создания силицидов кобальта (соединений типа $CoSi_2$, а также $CoSi$) методом ионной имплантации, в результате которой этот захороненный слой является границей раздела между кристаллической и аморфной фазами кремния. Такие соединения успешно применяют для изолирования и внутренней коммутации приборов [10]. Температурная обработка только упрочняет данный вид соединения и ускоряет процесс образования силицидов, что объясняется термической нестабильностью $3d$ -элементов, т. е. с повышением температуры они легко образуют преципитаты и силициды [11].

3. Кобальт в решетке кремния является атомом замещения или междоузельным атомом.

Данный случай соответствует положению кобальта в качестве междоузельного атома или атома замещения в кремнии. Вообще примесь металла группы железа в позиции замещения можно рассматривать как экзотический случай, поскольку, судя по экспериментальным данным, подавляющая часть примесей $3d$ -элементов относится к междоузельным примесям [12]. Замещая атом кремния в узле решетки, атом кобальта связывается с окружающими атомами кремния посредством взаимодействия своих валентных электронов внешних оболочек с электронами внешней оболочки кремния. Дело в том, что в случае замещающих примесей в кристаллах Si электроны с $3d$ -оболочки атомов переходят

на $4s$ - и $4p$ -оболочки и образуют тетраэдрические связи с ближайшими атомами кремния [13]. Электронная конфигурация кобальта находится в положении замещения $3d^5 4s^2 4p^2$ (рис. 3 а) [14]. Как уже говорилось, результаты исследований ЭПР и нейтронного активационного анализа (НАА) показывают, что $3d$ -элементы (от Ti до Co) в основном занимают междоузельные положения [11]. При этом примесь $3d$ -элементов является примесью внедрения, все валентные электроны переходят на $3d$ -оболочку и конфигурация атома кобальта имеет вид $3d^9 4s^0$ (рис. 3 б) [14]. Под действием температуры атом кобальта может быть вытеснен из кристаллической решетки кремния и будет продвигаться к границе раздела фаз, где, скорее всего, и останется, принимая участие в образовании силицидов внутри кремния.

В нашем случае возникновение широких линий в спектрах ЭПР кремния связано с расположением ионов кобальта в области аморфного кремния.

Влияние магнитного упорядочения сказывается и на аморфных областях. Так, линия с g -фактором 2,0055 и шириной 0,5 мТл, характерная для парамагнитных центров аморфных областей, была значительно модифицирована в результате имплантации ионов кобальта: g -фактор регистрируемой узкой линии изменяется в пределах $(2,0057-2,0061) \pm 0,00005$, ширина линии $\Delta B = 0,48-0,65$ мТл, при низких флюенсах имплантации эта линия соответствует области разупорядочения. Анизотропия g -фактора аморфного кремния, проявляющаяся при вращении образца в магнитном поле, также свидетельствует о существовании магнитных включений вблизи аморфных слоев.

Интересен случай создания магнитного упорядочения в кремнии при его имплантации высокоэнергетичными ионами инертных газов Xe^+ и Kr^+ (5,68 ГэВ и 210 МэВ соответственно) [15, 16]. При исследовании образцов методом ЭПР авторами были обнаружены широкие линии с g -факторами 2,2 и 3,4 и шириной 20 и 32 мТл для



Рис. 3. Расположения электронов на орбиталях:
а – в узле решетки кремния атома кобальта, б – в междоузлии решетки кремния атома кобальта

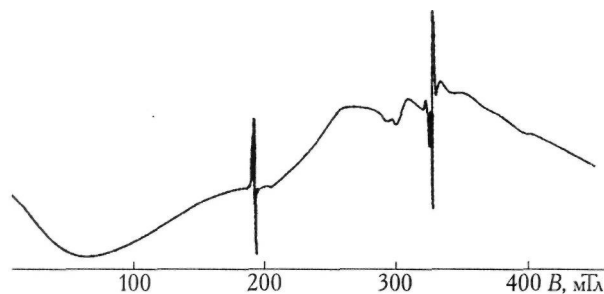


Рис. 4. Спектр ЭПР кремния, имплантированного ионами Xe^+ ($E=5,68$ ГэВ, $\Phi=5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) [16].
Измерения проводились при $T=300$ К

ионов Xe^+ и Kr^+ соответственно (рис. 4). Как и в случае ионной имплантации кремния кобальтом, при регистрации спектров ЭПР образцов кремния, имплантированных Xe^+ и Kr^+ , наблюдается несовпадение сигналов при прямом и обратном сканировании, свидетельствующее о том, что исследуемые образцы имеют магнитно-упорядоченные включения и могут намагничиваться и размагничиваться в некотором диапазоне полей. Появление магнитно-упорядоченных структур авторы [16] связывают с формированием дислокаций при высокоэнергетичной имплантации и коллективным поведением их оборванных связей во внешнем поле, что является совершенно другим механизмом создания «магнитного» кремния. Рассмотрим его более подробно.

Формирование дислокаций ведется за счет ионной имплантации тяжелых ионов высоких энергий, вызывающей локальный разогрев матрицы и приводящей к созданию полей упругих напряжений (необходимые условия для возникновения дислокаций). Дислокации являются стоком для точечных дефектов и примесных атомов; на их границах образуются оборванные связи. В области дислокаций наблюдается повышенная локальная плотность атомов, и волновые функции электронов в кристалле перекрываются таким образом, что согласно запрету Паули магнитные моменты этих электронов должны быть взаимно сорентированы (происходит квантовомеханический обмен). Наличие повышенной локальной плотности атомов, обменного взаимодействия между ними и является необходимым условием для проявления ферромагнитных свойств материала [17].

Известен [18] способ изменения магнитных свойств парамагнитных твердых кристаллов в результате пластической деформации. Отличие процессов формирования дислокаций при пластической деформации от формирования при ионной имплантации состоит в том, что температурные и упругие поля в этом случае имеют макроразмеры, сравнимые с размером образца; и дислокационная структура, и геометрия возникающих дислокаций определяются взаимной ориентацией упругих полей и кристаллографических плоскостей скольжения дислокаций. Одним из следствий является возникновение для парамагнетиков зависимости магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля, свойственной лишь магнитно-упорядоченным материалам. Так, например, в работе [19] при сопоставительном исследовании магнитной восприимчивости исходного монокристаллического кремния *n*-типа и пластически деформированных образцов с введенными дислокациями была зафиксирована нелинейная зависимость напряженности магнитного поля в области 50-600 мТл и одновременное появление дополнительного парамагнетизма матрицы, величина которого возрастала с увеличением плотности дислокаций.

В результате проведенных исследований по имплантации кремния *p*-типа ионами кобальта было установлено, что магнитное упорядочение возникает вследствие расположения ионов кобальта в области аморфного кремния. Этому соответствуют две возможные ситуации, регистрируемые методом ЭПР: взаимодействие атомов кобальта с оборванными Si-Si связями (металлический кобальт) - ферромагнитное упорядочение спинов под действием поля (возникновение гистерезиса, широкой линии кобальта) или косвенное влияние неметаллического кобальта на аморфную фазу вещества (изменение *g*-фактора от очагов аморфного кремния, ширины линии и его зависимость от ориентации образца в магнитном поле). Сравнительный анализ других моделей создания «магнитного» кремния позволил установить корреляцию результатов исследования при различных способах создания магнитного упорядочения в кремнии.

1. Peng Q., Wong S.P., Wilson I.H. et al. // Thin Solid Films. 1995. Vol. 270. № 1-2. P. 573.
2. Tan Z., Namavar F., Budnick J.I. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. № 7. P. 4077.
3. Cintora-Gonzalez O., Muller D., Estournes C et al. // NIMB. 1999. Vol. 147. № 1-4. P. 422.
4. Bulle-Lieuwma C.W.T., van Ommen A.H., van IJzendoorn L.J. // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. № 3. P. 244.
5. Коробко А.О. // XIII Респ. студ. конф. по физике конденсированных сред: Тез. докл. науч. конф., Гродно, 2005 / Мин. обр. Республики Беларусь; Гродненский гос. ун-т им. Я. Купалы. Гродно, 2005.
6. Поклонский Н.А., Лапчук Н.М., Коробко А.О. // Актуальные проблемы физики твердого тела: Тез. докл. Междунар. науч. конф. к 40-летию ИФТТП НАН Беларуси и 90-летию его основателя Н.Н. Сироты, Минск, 4-6 нояб. 2003 г. Мн., 2003. С. 244.
7. Эмсли Дж. Элементы. М., 1993.

8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М., 1969.
9. Cintora-Gonzalez O., Muller D., Estournes C. et al. // NIMB. 2001. Vol. 178. № 1-4. P. 144.
10. Комаров Ф.Ф., Комаров А.Ф. Физические процессы при ионной имплантации в твердые тела. Мн., 2001.
11. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., 1990.
12. Kiko in K.A., Fleurov V.N. Transition metal impurities in semiconductors. Singapore, 1994.
13. Вудбури Г., Людвиг Дж. // Электронный спиновый резонанс в полупроводниках: Сб. ст. М., 1962. С. 328.
14. Beeler F., Andersen O.K., Scheffler M. // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. № 14. P. 1498.
15. Поклонский Н.А., Шуйская Е.Н., Лапчук Н.М. // Кремний-2000: Тез. докл. II Рос. конф. по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния. М., 2000. С. 97.
16. Вариченко В.С., Лапчук Н.М., Стельмах В.Ф., Шумская Е.Н. // Взаимодействие излучения с твердым телом: Тез. докл. науч. конф. Мн., 1997. С. 79.
17. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные свойства вещества. М., 1983.
18. Страхов Л.П. // Вопросы электроники твердого тела. Сер. физ. наук. Л., 1978. Вып. 7. С. 115.
19. Вывенко О.Ф., Нищев К.Н., Ткачева Т.М. Магнитное упорядочение в пластически деформированном кремнии. Свойства и структура дислокаций в полупроводниках: Сб. докл. науч. конф. Черноголовка, 1989. С. 74.

Поступила в редакцию 07.06.05.

Александра Олеговна Коробко - студентка 6-го курса физического факультета.

Наталья Михайловна Лапчук - кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Елена Николаевна Шумская - кандидат физико-математических наук.