

Barbara SALAMON
Jacek SZUBER ,
Instytut Fizyki
Zespół Technologii Materiałów
Półprzewodnikowych

BADANIA WYGRZEWANIA PARAMAGNETYCZNYCH CENTRÓW POWIERZCHNIOWYCH
W SPROSZKOWANYCH MONOKRYSTAŁACH Si METODĄ EPR

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań, metodą EPR, wpływu wygrzewania na własności paramagnetycznych centrów powierzchniowych w sproszkowanych monokryształach Si. Nie potwierdziły one pomiarów i hipotezy Wady, który sygnał EPR paramagnetycznych centrów powierzchniowych w sproszkowanych monokryształach Si przypisał centrom Si-A.

WSTĘP

Badaniami, metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego, własności paramagnetycznych centrów powierzchniowych wytworzonych w pobliżu powierzchni Si przez kruszenie monokryształów Si w powietrzu - zajmowało się kilku autorów [1-5]. Część prac [1-3] miała charakter jakościowy a wyniki badań ilościowych Wady ze współpracownikami [4] i Hanemana ze współpracownikami [5] przeprowadzonych w zbliżonych warunkach eksperymentalnych zaprzeczały sobie.

Celem pracy było powtórne zbadanie wpływu wygrzewania na zachowanie się paramagnetycznych centrów powierzchniowych w sproszkowanym Si przez pomiar nie tylko zmian ilości centrów przy wygrzewaniu ale także pomiar parametrów sygnałów EPR, takich jak: szerokość linii ΔH_{pp} , współczynnik rozszczepienia g oraz współczynnik kształtu Z . Pomiar przeprowadzono w zakresie temperatur 200-600°C z uwagi na różne wyniki badań własności centrów powierzchniowych w tym zakresie otrzymane przez wyżej wymienionych autorów [4, 5].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

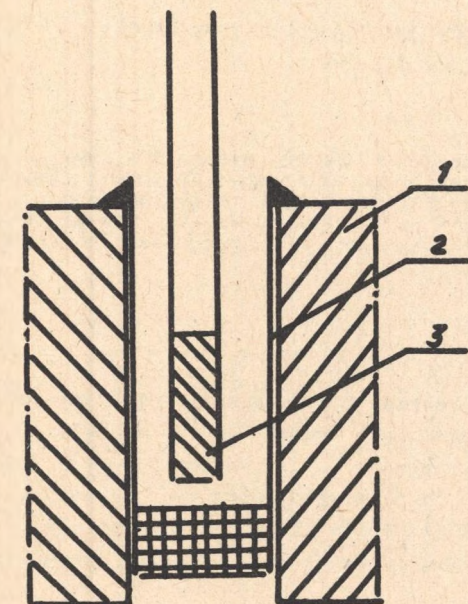
W badaniach użyto monokryształów Si typu n o oporności właściwej 100 Ω cm. Kruszono je w młódcierzu korundowym na proszek, który zawierał w przybliżeniu 10^{17} spinów/g. Wygrzewanie przeprowadzono w powietrzu w rurkach kwarcowych o średnicy 4 mm w poziomym piecu oporowym. Kontrolę temperatury wygrzewania przeprowadzono z dokładnością do $\pm 5^\circ\text{C}$.

Pomiary EPR przeprowadzono na spektrometrze EPR typ WT-1 na pasmo X z podwójną modulacją pola magnetycznego 100 kHz, z odbiciową cylindryczną komorą rezonansową TE_{111} , wyposażonym w układ automatycznego strojenia częstotliwości klistronu, w temperaturze pokojowej.

Do określenia koncentracji paramagnetycznych centrów powierzchniowych wykorzystano wzorec DFPH (dwufenylopiakrylohydrazyl) firmy Light-Koch Comp. o szerokości linii EPR $\Delta H_{pp} = 2,7$ Gs i koncentracji niesparowanych elektronów $1,275 \cdot 10^{21}$ na 1 g substancji.

Do dokładnego określenia parametrów sygnałów EPR wykorzystano wzorec Mn^{2+} w MgO będący polikrystalicznym spiekem $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ i MgO w stosunku wagowym 1:100. Daje on 6 linii struktury nadsubtelnej o znanych wartościach współczynnika g i znanej odległości pomiędzy poszczególnymi liniami, co pozwala na jednoczesny pomiar parametrów g i ΔH_{pp} badanych centrów EPR. Linie nr 3 i 4 o g odpowiednio 2,0326 i 1,9804 rozdzielone $\Delta H = 87,5$ Gs [7] pozwalają na dokładny pomiar parametrów linii EPR centrów paramagnetycznych o g zbliżonym do 2,00. Wzorec wykonano z wyjściowych substratów przez ich spiekanie w $700^\circ C$ przez 10 godzin.

Ponieważ spektrometr WT-1 nie posiadał podwójnej komory rezonansowej na wzorec i badaną próbkę, aby pomiary, zarówno wzorca jak i badanych centrów, były przeprowadzone w tych samych warunkach pola mikrofalowego i magnetycznego zastosowano rozwiązanie, którego schemat przedstawia rys. 1. Do cylindrycznej wnęki o średnicy 8 mm wprowadzono na stałe ampulę kwarcową o



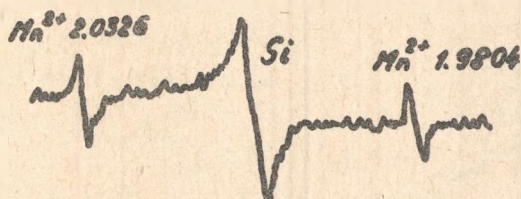
Rys. 1. Układ ampulek kwarcowych w cylindrycznej komorze rezonansowej zapewniający jednoczesny pomiar badanej próbki i wzorca w analogicznych warunkach pola magnetycznego i mikrofalowego

1 - cylindryczna komora rezonansowa typu odbiciowego TE_{111} , 2 - ampula z wzorcem, 3 - ampulka z badaną próbką

średnicy zewnętrznej równej w przybliżeniu średnicy wnęki, w której umieszczono wzorec Mn^{2+} w MgO. Następnie do ampule z wzorcem wprowadzano właściwą ampulkę EPR o średnicy 4 mm z badaną próbką. Zapewniało to niezmiennosc warunków pomiarowych.

Pomiary przeprowadzono w następujących warunkach rejestracji widm EPR: amplituda modulacji 2,9 Gs, zakres przemieszczenia 100 Gs, czas przemieszczenia 5 min., moc mikrofalowa 30 mW, stała czasowa filtra RC 1 s.

Typowe widmo EPR paramagnetycznych centrów powierzchniowych Si na tle linii Mn^{2+} przedstawia rys. 2.

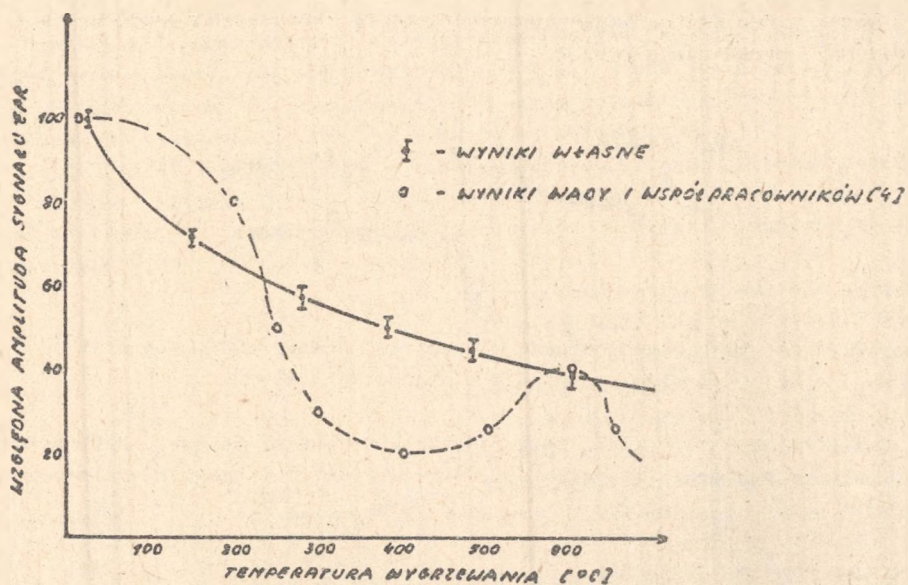


Rys. 2. Widmo EPR paramagnetycznych centrów powierzchniowych w Si na tle widma linii 3 i 4 wzorca Mn^{2+} w MgO

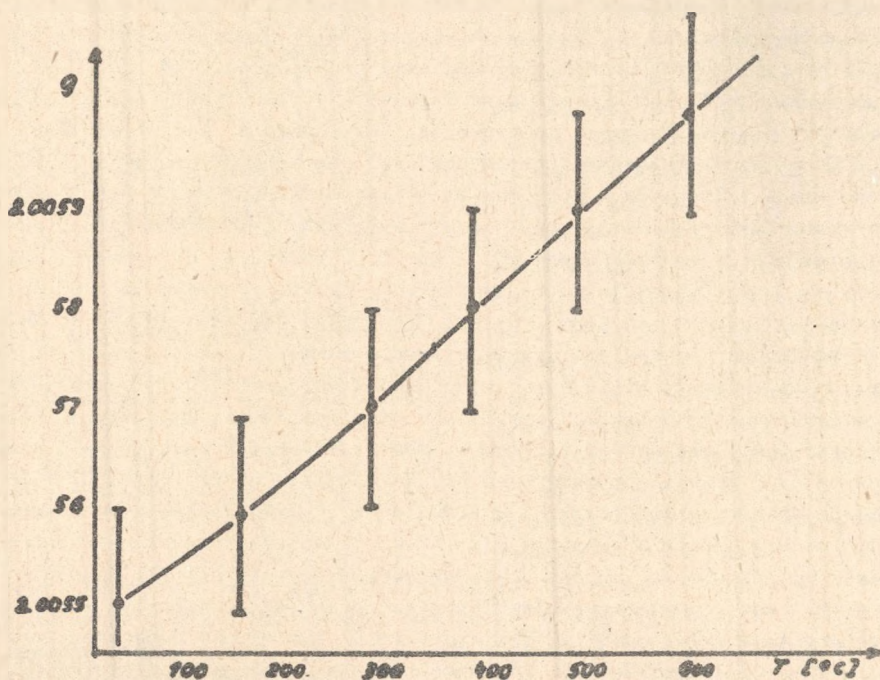
Czasy relaksacji T_1 i T_2 zmierzono konwencjonalną metodą nasyceniową [9] przy zastosowaniu miernika mocy mikrofalowej w torze mikrofalowym.

WYNIKI POMIARÓW, DYSKUSJA

Wykorzystując metodykę opisaną w rozdziale 2 zmierzono zmiany parametrów sygnałów EPR paramagnetycznych centrów powierzchniowych w sproszkowanych monokryształach Si. Punkty doświadczalne stanowią średnią 5 pomiarów. Na rys. 3 przedstawiono zależność amplitudy sygnału EPR centrów powierzchniowych w funkcji temperatury wygrzewania, co jest miarą zmian ilości tych centrów w czasie wygrzewania. Wygrzewanie przeprowadzono w czasie 15 minut. Z zależności tej widać odmienny charakter zmian ilości centrów powierzchniowych w stosunku do wyników literaturowych Wady i współpracowników [4]. Nie posiada ona charakterystycznych punktów przegięcia jak w pracy [4] w temperaturach 400 i 600°C co świadczy o tym, że nie zmienia się rodzaj centrów powierzchniowych, jak to proponowali autorzy pracy [4], a jedynie ich ilość. Na rys. 4 przedstawiającym zależność zmian współczynnika g od temperatury wygrzewania także widać, że nie mamy do czynienia ze zmianą rodzaju centrów, ponieważ współczynnik g musiałby wykazywać zmiany raczej ostre. Zmienia się on niewiele co świadczy o niewielkiej zmianie charakteru centrów w trakcie adsorpcji cząsteczek O_2 . Już wcześniej Chan ze współpracownikami [5] stwierdził, że przy wzroście liczby atomów powierzchniowych tlenu w strukturze Si-SiO₂ rośnie współczynnik g . Centra o $g = 2.0055$ związane z rozerwanymi niesparowanymi wiązaniami powierzchniowymi w płaszczyźnie (111) komórki elementarnej Si. Współczynnik g na rys. 4 także wykazuje niewielką tendencję do wzrostu, co prawdopodobnie jest związane ze zmianą charakteru oddziaływań pomiędzy paramagnetycznymi cząsteczkami O_2 i niesparowanymi wiązaniami powierzchniowymi w sproszkowanych monokryształach Si. Wzrost g objawiał się w tym, że linia EPR centrów powierzchniowych Si przesuwiała się na tle widma Mn^{2+} w MgO w kierunku linii 2.0326.

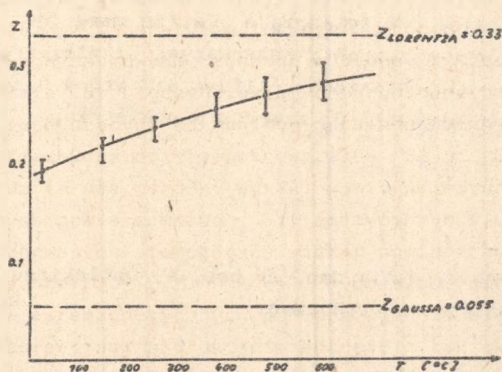


Rys. 3. Zmiana amplitudy sygnału EPR paramagnetycznych centrów powierzchniowych w funkcji temperatury wygrzewania dla czasu wygrzewania 15 minut



Rys. 4. Zależność zmian współczynnika rozszczepienia spektroskopowego g w funkcji temperatury wygrzewania dla czasu wygrzewania 15 minut, paramagnetycznych centrów powierzchniowych w proszkach Si.

Na rys. 5 przedstawiono zmiany współczynnika kształtu sygnałów EPR Z , który oszacowano jako stosunek amplitudy I pochodnej krzywej absorpcji w odległości równej trzykrotnej wartości połowy szerokości liczonej od środka linii do amplitudy I pochodnej w środku linii.

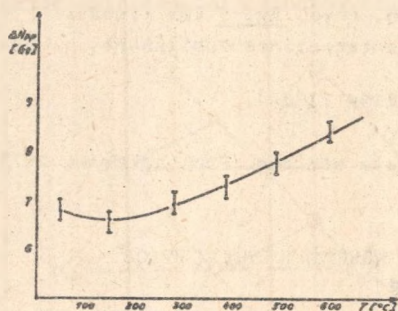


Rys. 5. Zależność zmiany współczynnika kształtu linii Z w funkcji temperatury wygrzewania dla czasu wygrzewania 15 minut centrów powierzchniowych w proszkach Si

Z rys. 5 widać, że linia ma charakter coraz bardziej lorentzowski, co świadczy o tym, że w wyższych temperaturach wygrzewania tworzą się centra, w których przeważają oddziaływania wymienne, podczas gdy w temperaturach niższych przeważają raczej oddziaływania dipolowe paramagnetycznych centrów powierzchniowych z paramagnetycznymi cząsteczkami O_2 [10].

Charakter oddziaływań potwierdzają także zmiany szerokości linii ΔH_{pp} przedstawione na rys. 6.

Należy ponadto zwrócić uwagę, że gdyby z sygnałem o $g = 2.0055$ były związane centra Si-A to w temperaturze ciekłego azotu powinny dawać strukturę subtelną, której nikt w literaturze do tej pory nie przedstawił.



Rys. 6. Zależność zmian szerokości linii EPR paramagnetycznych centrów powierzchniowych w proszkach Si w funkcji temperatury wygrzewania w czasie 15 minut

Metodą nasyceniową zmierzono czasy relaksacji centrów powierzchniowych o $g = 2.0055$, które wyniosły odpowiednio $T_1 = 9,8 \cdot 10^{-5}$ s oraz $T_2 = 2,3 \cdot 10^{-8}$ s, co było w dużej zgodności z wynikami literaturowymi [2, 3].

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone pomiary własności paramagnetycznych centrów powierzchniowych w Si nie potwierdziły wyników Wady i współpracowników [4], że powyżej 400°C wygrzewane centra powierzchniowe mają charakter centrów Si-A. Zmiany parametrów sygnałów EPR świadczą o tym, że mamy do czynienia z jednym rodzajem centrów związanych z rozerwanyymi i niesparowanymi wiązaniami powierzchniowymi na powierzchni (111) w Si, które ulegają wysyceniu przez paramagnetyczne cząsteczki O₂ zawarte w powietrzu.

PODZIĘKOWANIE

Składamy gorące podziękowanie doc. dr hab. A. Opilskiemu za wnikliwe przejrzenie pracy i szereg cennych uwag.

LITERATURA

- [1] Fletcher R.C. i inni: Phys. Rev. 94 (1954) 1392.
- [2] Feher G.: Phys. Rev. 114 (1959) 1219.
- [3] Walters G.K., Estle T.L.: J. Appl. Phys. 32 1854 (1961).
- [4] Wada T. i inni: J. Phys. Soc. Japan 22 4 1060 (1967).
- [5] Haneman D. i inni: Phys. Rev. 8 170 3 719 (1968).
- [6] Szuber J.: Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Mat.-Fiz. (1977 (w druku).
- [7] Kaljuszin L.P. i inni: Swobodnyje radikaly i ich priewraszceniya w obłuczonych biełkach. Atomizdat Moskwa 1976.
- [8] Kramer K.D. i inni: Zeitschrift Angew. Phys. XVI 5 285 (1963).
- [9] Poole Ch.: Electron Spin Resonance. Interscience Publishers, Nowy Jork, 1967.
- [10] Chan P. i inni: J. Appl. Phys. 35 7 1154 (1964).
- [11] Czoeh R.: R A M I S (1975) 75/6.
- [12] Więckowski A.: Radio spektroskopia ciała stałego. PWN, Warszawa 1975.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОГРЕВА МАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЦЕНТРОВ
В ПРОШКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ Si МЕТОДОМ EPR

Р е з ю м е

Были представлены результаты исследований методом влияния прогрева на свойства магнитных парамагнитных центров в прошковых монокристаллах Si. Они не подтвердили измерений и гипотезы Вады, который сигнал EPR магнитных парамагнитных центров в прошковых монокристаллах приписал центрам Si-A.

INVESTIGATION OF SOAKING OF PARAMAGNETIC SUPERFICIAL CENTRES
IN POWDERED MONOCRYSTALS Si BY MEANS OF EPR METHOD

S u m m a r y

There have been presented results of investigation by means of the EPR method of how soaking influences the properties of paramagnetic superficial centres in powdered monocrystals Si. The results have not confirmed the measurements and hypothesis of Wada, who attributed the signal EPR of paramagnetic superficial centres in powdered monocrystals Si to centres Si-A.