

## Магнитные эффекты в окислении кремния

О. В. Коплак<sup>+</sup>, Р. Б. Моргунов, А. Л. Бучаченко

<sup>+</sup> Научно-образовательный центр “ФХМ” Киевского университета и НАН Украины, 01033 Киев, Украина

Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 30 мая 2012 г.

После переработки 13 июня 2012 г.

Методом масс-спектрометра обнаружено, что магнитное поле ускоряет окисление поверхности кристаллов кремния. Скорость окисления зависит также и от ядерного спина кремния: атомы с магнитными ядрами ( $^{29}\text{Si}$ ) окисляются почти вдвое быстрее, чем атомы с бесспиновыми, немагнитными ядрами ( $^{28}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ ). Оба эффекта – магнитно-полевой и магнитно-изотопный – надежно доказывают, что окисление кремния является спин-селективной реакцией, в которой участвуют радикалы и радикальные пары как промежуточные парамагнитные частицы. Обсуждается спин-селективный, магниточувствительный механизм окисления.

Магнитный изотопный эффект (МИЭ), т.е. зависимость скорости физических и химических процессов от ядерного спина и ядерного магнитного момента реагентов, проявляется в спин-селективных реакциях с участием парамагнитных частиц (атомов, ионов, парамагнитных молекул). Он является надежным индикатором механизма спин-селективных, т.е. магниточувствительных, процессов. Его наблюдение широко используется для распознавания механизмов реакций в химии, геологии, биохимии, экологии, а также в физике твердого тела (магнитопластичность, магнитная память и т.д.) для детектирования магниточувствительных стадий [1–4].

Среди трех изотопов кремния ( $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$ ) только один,  $^{29}\text{Si}$ , имеет ядерный спин  $1/2$  и ядерный магнитный момент  $0.555$  ядерного магнетона (естественное содержание  $4.7\%$ ). Впервые МИЭ на ядрах кремния был обнаружен при фотолизе кремнийсодержащего кетона [5]. В [6] было предсказано влияние магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$  и других магнитных изотопов на подвижность дислокаций и пластичность диамагнитных кристаллов. В настоящей статье экспериментально обнаружены оба эффекта: магнитно-полевой и магнитно-изотопный. Они позволяют получить надежные доказательства спин-зависимого механизма окисления кремния.

Нами использовались два типа кремния:

1) промышленные монокристаллические пластины с двусторонней полировкой, выращенные методом Чохральского и легированные фосфором (Cz-n-Si(111)), с удельным сопротивлением  $4.5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  и толщиной  $460 \text{ мкм}$ . Концентрации изотопов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в этих образцах кремния составляют  $92.27$ ,  $4.68$  и  $3.05\%$  соответственно;

2) монокристаллы кремния, выращенные методом зонной плавки и обогащенные изотопом  $^{29}\text{Si}$ . Концентрации изотопов  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  в этих кристаллах составляют  $8.85$ ,  $72.76$  и  $18.39\%$  соответственно.

Образцы помещались между полюсами постоянного магнита с индукцией  $170 \text{ мТл}$  и выдерживались при нормальных условиях до  $11$  сут. Контрольные образцы этих же двух типов находились в нулевом (земном) магнитном поле при тех же условиях, что и образцы, подвергавшиеся выдержке в магнитном поле.

Для определения элементного, изотопного и химического состава приповерхностных слоев (толщиной  $\sim 1 \text{ нм}$ ) был использован метод масс-спектрометрии вторичных ионов, основанный на измерении интенсивности тока вторичных ионов, эмитируемых из образца под действием пучка первичных ионов (в наших экспериментах  $\text{In}^+$ ). Диапазон масс вторичных ионов составлял  $1\text{--}250$  ат.ед. Плотность ионного тока  $0.1\text{--}0.5 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ . Энергия первичного пучка  $E_{\text{пер}} = 9 \text{ кэВ}$ . Энергия вторичного пучка  $E_{\text{вт}} = 30 \text{ эВ}$ . Эксперимент проводился в вакууме. Давление остаточных газов составляло  $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ . Перед началом экспериментов поверхность образцов подвергалась очистке пучком ионов  $\text{In}^+$  в течение  $30$  мин (сканирование производилось по площадке  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ ). Ионная бомбардировка снимала поверхностный слой в  $1\text{--}2 \text{ нм}$ . После выдержки в магнитном поле образцы помещались в камеру спектрометра и оставались в ней до конца эксперимента во избежание адсорбции газов из атмосферы. Интенсивности токов вторичных ионов нормировались на интенсивность тока вторичных ионов кремния (матричных ионов). Погрешность определялась путем многократного изме-

рения спектров в разных точках образца с последующим усреднением интенсивностей.

В результате выдержки в магнитном поле поверхность кремния окислялась в естественных условиях на воздухе при атмосферном давлении и температуре 293 К. Как было установлено в [4], глубина окисленного слоя варьировалась от 1–2 нм в образцах, не подвергавшихся действию магнитного поля, до 3–4 нм в образцах, в которых окисление ускорялось внешним магнитным полем или магнитным полем ядерных спинов.

Химический состав поверхностных слоев промышленных образцов кремния, установленный с помощью вторичной ионной масс-спектропии, представлен в таблице. После выдержки образцов в магнитном поле ток вторичных ионов Si уменьшается на 15–40%, а эмиссия кислородсодержащих ионов возрастает примерно в том же соотношении. Очевидно, что уменьшение тока вторичных ионов Si вызвано окислением атомов кремния и превращением их в продукты окисления. В контрольных образцах промышленного кремния изменений химического состава не обнаружено. Это является прямым доказательством того, что окисление кремния ускоряется в магнитном поле в соответствии с ранее полученными данными [4].

**Интенсивности токов вторичных ионов, испускаемых поверхностью кремния до экспозиции образцов в магнитном поле и после нее\***

Атомная масса	Ион	До магнитного поля	После магнитного поля
28	Si <sup>+</sup>	1000	764
29	Si <sup>+</sup>	175	96
30	Si <sup>+</sup>	40	35
44	SiO <sup>+</sup>	76	96
72	Si <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	30	38

\*Ионные токи даны в относительных единицах, нормированных на ток вторичных ионов <sup>28</sup>Si<sup>+</sup>. Время экспозиции образцов в магнитном поле 7 сут.

Из таблицы следует, что уменьшение тока вторичных ионов Si зависит от изотопа: магнитный изотоп <sup>29</sup>Si окисляется быстрее, чем немагнитные изотопы <sup>28</sup>Si и <sup>30</sup>Si (соответствующие изменения ионных токов 43, 24 и 15%). На рис. 1 показаны зависимости токов вторичных ионов кремния от времени для разных изотопов. Различия в скоростях окисления изотопов <sup>28</sup>Si и <sup>30</sup>Si в пределах погрешности измерений отсутствуют. Вместе с тем магнитный изотоп <sup>29</sup>Si окисляется вдвое быстрее, чем немагнитные. Такой же магнитный изотопный эффект наблю-

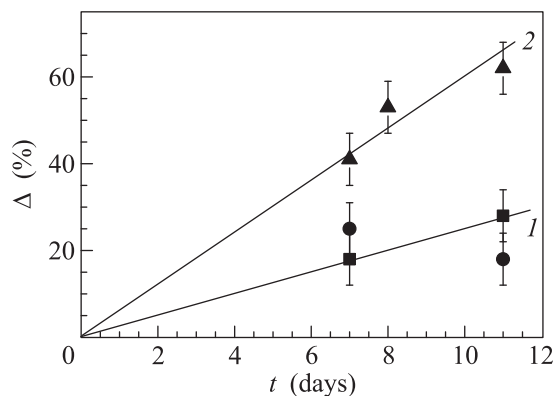


Рис. 1. Зависимости относительного изменения тока вторичных ионов кремния  $\Delta$  с поверхности Cz-Si (111) от времени: 1 – для <sup>28</sup>Si (кружки) и <sup>30</sup>Si (квадраты), 2 – для <sup>29</sup>Si (треугольники)

дается при окислении кремния, выращенного методом зонной плавки и сильно обогащенного изотопом <sup>29</sup>Si (рис. 2).

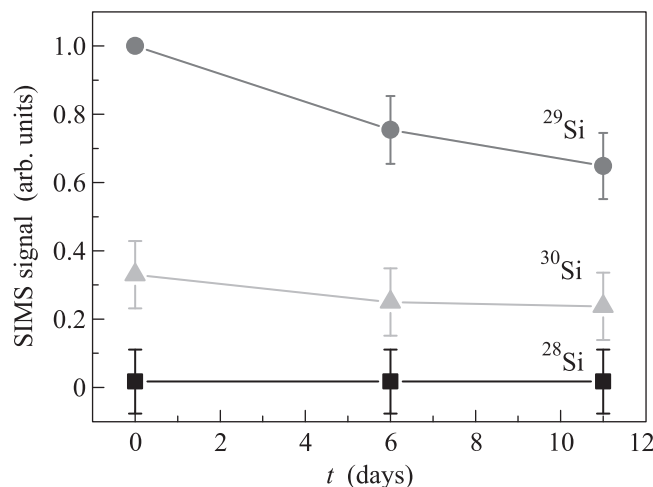
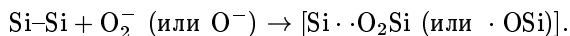


Рис. 2. Зависимости интенсивности тока ионов Si<sup>+</sup> от времени  $t$ , нормированной на сигнал ионов <sup>29</sup>Si<sup>+</sup> при  $t = 0$

Оба эффекта (магнитно-изотопный и магнитно-полевой) доказывают, что окисление кремния является спин-селективным процессом, в котором участвуют парамагнитные промежуточные частицы: радикалы, ион-радикалы и радикальные пары. Кислород в кремнии присутствует в различных химических и спиновых состояниях. При этом молекулярный и атомный кислород (O<sub>2</sub> и O) находятся в основном триплетном спиновом состоянии, а радикальные анионы O<sub>2</sub><sup>-</sup> и O<sup>-</sup> – в дублетных состояниях.

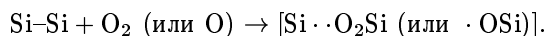
Рассмотрим реакции дублетных спиновых состояний. Их внедрение в химическую связь ≡Si-Si≡ со-

проводится рождением промежуточных радикалов и ион-радикалов:



Пáры (они указаны в квадратных скобках) состоят из радикалов Si и окси- или пероксианионов. Последующие реакции в парах приводят к продуктам окисления, таким, как SiOOSi или SiOSi. Будучи в дублетном состоянии, эти пары не подвержены влиянию ни внешнего магнитного поля, ни внутреннего поля магнитных ядер  $^{29}\text{Si}$ . В таком механизме никаких магнитных эффектов не ожидается.

Внедрение  $\text{O}_2$  или O в Si-Si химическую связь генерирует триплетные радикальные пары:



Полный электронный спин пары в триплетном состоянии равен 1, а спины  $\text{Si} \cdot$  и  $\cdot \text{O}_2\text{Si}$  равны 1/2. Такое внедрение кислородной молекулы в Si-Si-связь было теоретически обосновано расчётами *ab initio* молекулярной динамики [7]. Из-за спинового запрета эти пары в триплетном состоянии не способны соединиться и образовать продукты окисления в синглетном состоянии. Для этого необходима триплет-синглетная спиновая конверсия, индуцированная зеемановским взаимодействием с внешним магнитным полем или сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с магнитным ядром  $^{29}\text{Si}$ . В рамках данного механизма и внешнее магнитное поле, и внутреннее магнитное поле ядра  $^{29}\text{Si}$  стимулируют триплет-синглетную конверсию и ускоряют окисление кремния в полном соответствии с экспериментальными наблюдениями. При этом в промышленных образцах, где доминирует немагнитный изотоп  $^{28}\text{Si}$ , конверсия стимулируется внешним полем, а в изотопно-обогащенных – в основном сверхтонким взаимодействием. Внешнее магнитное поле может вызывать эффект, сравнимый по величине с магнитно-изотопным эффектом, поскольку длительность выдержки образцов в магнитном поле велика и, по-видимому, достаточна для накопления значительного количества элементарных событий магнитостимулированного окисления даже в отсутствие магнитно-изотопного эффекта.

Скорость синглет-триплетной конверсии управляется разностью зеемановских энергий  $\Delta g\beta H$  (где  $\Delta g$  – разность  $g$ -факторов пары,  $\beta$  – магнетон Бора,  $H$  – напряженность магнитного поля). Считая,

что значения  $g$ -факторов в паре частиц составляют 2.001 и 2.015 (как в кварце [8]), для  $H = 170$  мТл получаем скорость синглетно-триплетной конверсии  $\Delta g\beta H \approx 70$  МГц. Константа сверхтонкого взаимодействия в кремнии, как и в кварце, составляет около 20 мТл [3]. Принимая константу сверхтонкого взаимодействия равной  $a(^{29}\text{Si}) \approx 20$  мТл, получаем скорость синглет-триплетной конверсии, управляемой ядрами  $^{29}\text{Si}$ , равной  $a(^{29}\text{Si}) \approx 560$  МГц. Таким образом, вклад сверхтонкого взаимодействия в синглет-триплетную конверсию пар с ядрами  $^{29}\text{Si}$  на порядок величины превышает вклад зеемановского взаимодействия. В этом и заключается причина того, что магнитно-изотопный эффект в окислении кремния наблюдается даже в высоком поле 170 мТл. Механизм триплет-синглетной конверсии под действием сверхтонкого взаимодействия детально разъясняется в [3, 6].

Оба магнитных эффекта (и магнитно-полевой, и магнитно-изотопный) однозначно показывают, что окисление кремния является спин-селективным радикальным процессом, в котором первичной стадией служит внедрение парамагнитных молекул  $\text{O}_2$  в решетку кремния и генерация пары радикалов  $\text{Si} \cdot$  и  $\cdot \text{O}_2\text{Si}$ . Именно она является источником магнитных эффектов. Этот вывод согласуется с результатами молекулярной динамики.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ # 10-03-00314а, а также программы Президиума РАН по магнитным материалам. Авторы признательны академику М.Ф. Чурбанову за предоставление образцов изотопного кремния и проф. М.А. Васильеву за помощь в проведении экспериментов.

1. A. L. Buchachenko, Chem. Rev. **95**, 2507(1995).
2. R. V. Morgunov and A. L. Buchachenko, Phys. Rev. B **82**, 014115 (2010).
3. А. Л. Бучаченко, *Новая изотопия в химии и биохимии*, М.: Наука, 2006.
4. O. V. Koplak, A. I. Dmitriev, T. Kakeshita, and R. V. Morgunov, J. Appl. Phys. **110**, 044905 (2011).
5. E. N. Step, V. F. Tarasov, and A. L. Buchachenko, Chem. Phys. Lett. **144**, 523 (1988).
6. А. Л. Бучаченко, Письма в ЖЭТФ **84**, 590 (2006) [JETP Lett. **84**, 590 (2006)].
7. A. Bongiorno and A. Pasquarello, Phys. Rev. Lett. **93**, 086102 (2004).
8. R. Mashkovtsev and D. Howard, J. Weil. Phys. Rev. B **76**, 214114 (2007).