

УДК 546.28:621.315.592

МИКРОТВЕРДОСТЬ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НЕОДИМОМ

*канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ
(Полоцкий государственный университет),
канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук В.С. ПРОСОЛОВИЧ,
канд. физ.-мат. наук В.Ю. ЯВИД
(Белорусский государственный университет, Минск)*

Представлены результаты исследования прочностных характеристик кремния, легированного неодимом. Показано, что основной вклад в упрочнение материала при легировании вносят дислокации, генерируемые полями упругих напряжений, создаваемых примесью редкоземельного элемента.

Введение. При производстве полупроводниковых приборов предъявляются жесткие требования к механической прочности пластин кремния, поскольку многие технологические операции (резание, шлифование, полирование и т.д.) связаны с контактным воздействием. Контроль механических свойств важен и при технологическом процессе изготовления полупроводниковых приборов, поскольку в результате термообработок монокристалл подвергается термическим нагрузкам, приводящим к короблению и изгибу пластин. Для количественной оценки механической прочности кремния обычно используются микротвердость и микрохрупкость, так как традиционные механические испытания невозможны вследствие высокой твердости и хрупкости материала. Условия, возникающие в локальной зоне под индентором, во многом аналогичны некоторым практически важным случаям контактного взаимодействия, например, при сухом трении, ударном и абразивном износе, шлифовке и т.д. Поэтому индентирование может быть полезно для моделирования элементарных актов контактного взаимодействия в условиях, приближающихся к реальным эксплуатационным [1].

Дефектно-примесный состав оказывает существенное влияние на механические свойства кремния [2 - 6]. Так, установлено [6, 7], что присутствие редкоземельных элементов гадолиния (Gd) и европия (Eu) в концентрациях свыше $2 \cdot 10^{16}$ см³ приводит к упрочнению монокристалла кремния. Однако влияние других лантаноидов практически не исследовалось. С другой стороны, до настоящего времени не установлен механизм упрочняющего эффекта в кремнии, легированном редкоземельными элементами.

Цель работы - исследование микротвердости и микрохрупкости кремния, легированного редкоземельным элементом неодимом (Nd), и установление механизма влияния лантаноидов на механические свойства монокристалла.

Методика эксперимента. Лантаноиды в концентрации 10^{16} см³ и выше образуют в кремнии включения второй фазы, генерирующие дислокации [7, 8]. С другой стороны, известно [9], что дислокации упрочняют кристаллы. Поэтому для разделения влияния дислокаций и примесных атомов редкоземельных элементов в работе использовались 3 набора образцов:

- 1) контрольный (специально нелегированный) бездислокационный;
- 2) бездислокационный кремний, легированный неодимом (Si:Nd);
- 3) дислокационный Si:Nd с близкой концентрацией лантаноида.

Легирование редкоземельной примесью Nd осуществлялось путем введения ортофосфата неодима в расплав в процессе выращивания по методу Чохральского. Концентрации лантаноида в образцах 2 и 3 серии были одинаковы и составляли по данным нейтронно-активационного анализа $\sim 2 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

Удельное сопротивление всех исследованных образцов ~ 2 Ом-см. Концентрация кислорода по данным ИК-поглощения была одинакова во всех исследованных образцах - $8 \cdot 10^{16}$ см³. Контроль ростовых дислокаций осуществлялся оптическим методом после обработки образцов в травителе Райта (HF:HNO₃ = 1:4). Их плотность в дислокационном кремнии серии 3 составляла $\sim 5 \cdot 10^3$ см⁻²; в стандартном бездислокационном кремнии (серии 1 и 2) - не достигала 10^2 см⁻². Поверхность образцов для измерений микротвердости подготавливалась (полировалась) идентично. Измерения микротвердости проводились вдоль кристаллографического направления (111) по стандартной методике на приборе ПМТ-3 в результате 40...50 испытаний с применением статистического метода обработки данных [10]. Погрешность в измерении микротвердости не превышала 3 %. Микрохрупкость материала оценивали по пятибалльной шкале согласно методике [11]. При этом использовались статистические методы обработки результатов измерений. Каждому из наносимых отпечатков присваивался свой балл хрупкости, который

определялся по условной шкале, учитывающей число трещин у отпечатка и характер их развития. Средний балл хрупкости Z_p исследуемого материала рассчитывался по формуле:

$$Z_p = \sum_{i=0}^5 i \cdot n_i,$$

где n_i – относительное количество отпечатков, имеющих балл хрупкости $i = (0, 1, 2, 3, 4, 5)$.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены зависимости микротвердости исследованных образцов от нагрузки на индентор. Они имели вид, характерный для твердых материалов – с уменьшением нагрузки микротвердость снижалась на 8...10 %. Наиболее существенные изменения микротвердости происходили в диапазоне нагрузок от 50 до 100 г. Наибольшей микротвердостью (во всем диапазоне нагрузок) обладали образцы 3 серии, содержащие ростовые дислокации. Микротвердость бездислокационного Si:Nd была ниже на 3...4 % контрольного нелегированного кремния (кривые 1, 2), что близко к погрешности эксперимента. С другой стороны, значения микротвердости дислокационного легированного неодимом ($N_{Nd} = 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) кремния во всем диапазоне нагрузок практически совпадали с величиной микротвердости Si:Gd с концентрацией лантаноида $N_{Gd} = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (обозначения \blacktriangle на рис. 1 – данные из работы [6]). Существенное увеличение микротвердости дислокационного Si:PЗЭ наблюдалось только для Si:Er с концентрацией PЗЭ $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, что близко к пределу растворимости лантаноидов в кремнии.

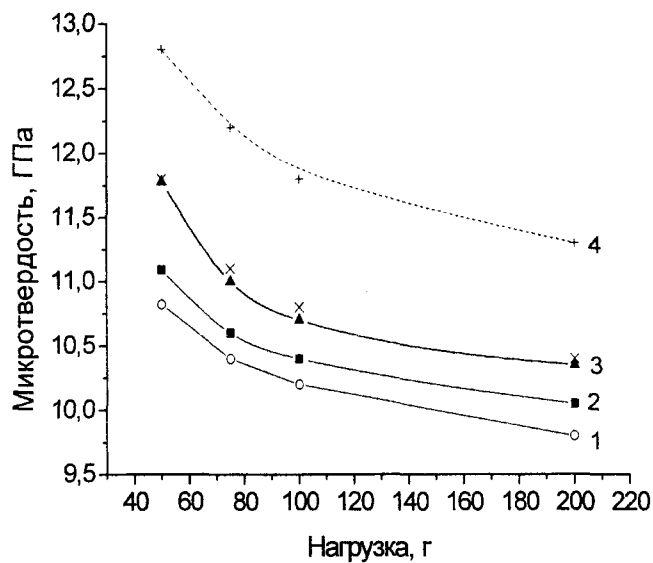


Рис. 1. Зависимость микротвердости от нагрузки:
 для нелегированного кремния (2); дислокационного (3); бездислокационного Si:Nd (1);
 кривая 4 взята из работы [5] для дислокационного Si:Er с $N_{Er} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$;
 x – экспериментальные данные из работы [5] для Si:Gd с $N_{Gd} = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Микрохрупкость всех исследованных образцов увеличивалась при увеличении нагрузки (таблица). Возрастала и доля разрушенных отпечатков – при 200 г она достигала примерно 70 % во всех исследованных образцах. Дислокационный кремний обладает несколько большей микрохрупкостью по сравнению с контрольным и бездислокационным Si:Nd при нагрузках 50...100 г. Наименьшая микрохрупкость наблюдалась у образцов контрольного кремния, что коррелирует с измерениями микротвердости. При больших нагрузках различия исчезают.

Следует также отметить, что согласно статистическим расчетам длина трещин вокруг отпечатков в дислокационном кремнии короче, чем в контрольном и бездислокационном Si:Nd, что также указывает на повышенную прочность дислокационного кремния.

Микрохрупкость кремния, легированного неодимом

Номер серии	Образец	Балл микрохрупкости при различных нагрузках, отн. ед.			Для нагрузок 100 г/200 г доля разрушений, %
		50 г	100 г	200 г	
1	Si, контрольный	2,05	3,35	4,30	38,5/77,8
2	Si:Nd, бездислокационный	2,20	3,30	4,20	38,2/75,8
3	Si:Nd, дислокационный	2,40	3,60	4,30	50,2 / 70,3

Величиной, отражающей характер хрупкого разрушения и степень нарастания его с увеличением нагрузки, является показатель хрупкости у материала, который рассчитывается как произведение суммарного бала хрупкости на величину его производной по нагрузке [12]:

$$\gamma = Z_p \left(\frac{\partial Z}{\partial P} \right)_p$$

На рис. 2 приведена зависимость показателя хрупкости от нагрузки для различных материалов. Наибольшим показателем хрупкости обладает контрольный кремний, но с увеличением нагрузки существует тенденция к выравниванию параметра у для всех исследованных образцов. У бездислокационного Si:Nd показатель хрупкости ниже на 20...25 %, чем в идентичном дислокационном кремнии. Таким образом, легирование кремния неодимом, не сопровождающееся генерацией дислокаций, приводит к уменьшению как микрохрупкости, так и показателя хрупкости. Наличие дислокаций приводит к увеличению обоих указанных параметров материала.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основным (доминирующим) фактором, вызывающим эффект упрочнения легированного редкоземельными элементами кремния, является влияние дислокаций. Влияние скоплений редкоземельных элементов (РЗЭ) проявляется лишь при концентрации лантана выше $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Снижение микротвердости в бездислокационном кремнии, легированном неодимом, обусловлено увеличением длины связи вследствие того, что радиус атома Nd (1,82 Å) существенно превышает радиус атома Si (1,17 Å) [13]. Ранее [14] аналогичный эффект наблюдался нами в кремнии, легированном изovalентной примесью германия.

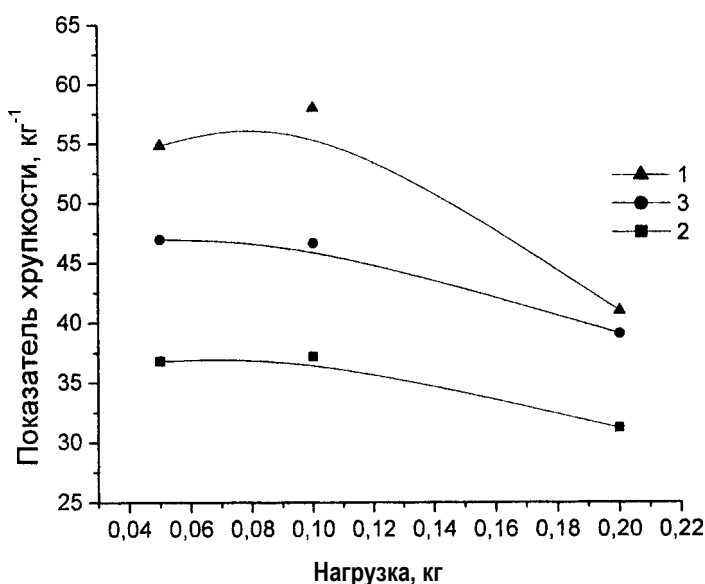


Рис. 2. Зависимость показателя хрупкости у от нагрузки: для нелегированного кремния (1); дислокационного Si:Nd (3); бездислокационного Si:Nd (2)

При концентрациях свыше $2 \cdot 10^{16}$ см¹³ редкоземельные элементы образуют скопления размерами примерно до 1...5 мкм [7, 8]. С другой стороны, известно [15], что примесные преципитаты способствуют упрочению металлов вследствие блокирования движения дислокаций. Причем максимальный эффект достигается при равномерном распределении преципитатов при условии, что расстояние между ними составляет ~ 100 межатомных расстояний. Близкие к указанным условиям в Si:PЗЭ могут быть реализованы лишь при концентрациях лантаноида, превышающих 10^{17} см¹³. Оптимальных условий невозможно достичь даже при концентрациях, близких к пределу легирования кремния редкоземельными элементами ($5 \cdot 10^{18}$... $1 \cdot 10^{19}$ см¹³).

Выводы

Таким образом, установлено, что основной вклад в упрочение легированного редкоземельными элементами кремния вносят дислокации, генерируемые полями упругих напряжений, создаваемыми лантаноидами. Скопления редкоземельных элементов существенное влияние на микротвердость и микрохрупкость монокристаллов оказывают лишь при концентрациях свыше 10^{17} см¹³. Изолированные атомы лантаноидов снижают микротвердость кремния вследствие воздействия полей упругих напряжений, приводящего к увеличению длины связи в кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Определение комплекса механических свойств материалов в нанобъемах методами наноиндентирования / Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2001. - Т. 3, №2. - С. 122-135.
2. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д. Влияние рода и концентрации мелких примесей на микротвердость и фотомеханический эффект в полупроводниках // Физика и техника полупроводников. - 2001. - Т. 35, №4. - С. 385-386.
3. Effect of oxide precipitate sizes on the mechanical strength of Czochralski silicon wafers / K. Sueoko, M. Akatsuka, N. Katahama, N. Adachi // Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2. - 1997. - Vol. 36, № 12A. - P. 709.5 - 7099.
4. Sumino K. Dislocations and mechanical properties of silicon // Mater. Sci. and Eng. B. - 1989. - V. 4, №1-4. - P. 335-341.
5. Обратимое изменение микротвердости кристаллов Si, вызванное малыми дозами облучения электронами / Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, И.А. Пушнин, Н.Ю. Сучкова // Физика твердого тела. - 2004. - Т. 46, № 10. - С. 1790 - 1792.
6. Влияние легирования редкоземельными элементами на микротвердость кремния и германия / Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич и др. // Неорганические материалы. - 2003. - Т. 39, № 11. - С. 1287-1289.
7. Особенности структуры кремния, легированного гадолинием / С.П. Дранчук, Ю.А. Карпов, В.И. Шаховцов, В.Л. Шиндич // Неорганические материалы. - 1981. - Т. 17, № 5. - С. 757 - 761.
8. Особенности структуры кремния, легированного редкоземельными элементами / В.Е. Гусаков, В.В. Петров, В.С. Просолович, С.А. Чесноков // Электронная техника. Сер. Материалы. - 1989. - № 4. - С. 29 - 32.
9. Судзуки Т., Есиага Х., Такеути С. Динамика дислокаций и прочность. - М.: Мир, 1989. - 296 с.
10. Калоша В.К., Лобко С.И., Чикова Т.С. Математическая обработка результатов эксперимента. - Мн.: Высшая школа, 1982. - 103 с.
11. Концевой Ю.А. Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. - М.: Радио и связь, 1982. - 240 с.
12. Вальковская М.И., Пушкаш Б.М., Марончук Э.Е. Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость. - Кишинев: Штиинца, 1984. - 107 с.
13. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. - Киев: Наукова думка, 1965. - 808 с.
14. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Петров В.В. Влияние примесей III^в и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния // Микроэлектроника, - 1997. - Т. 26, №4. - С. 297-300.
15. Макклиток Ф., Аргон А. Деформация и разрушение материалов. - М.: Мир, 1970. - 443 с.