

УДК 539.4: 621.315.592

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ОБЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОНАМИ И НЕЙТРОНАМИ

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

Методом микроиндентирования исследованы облученные электронами (энергия 4 МэВ, доза $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \dots 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и нейтронами (доза $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) монокристаллы кремния, легированного германием. Установлено, что изовалентная примесь германия при концентрации выше $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ снижает трещиностойкость монокристаллов кремния и приводит к увеличению микрохрупкости материала. Экспериментальные результаты объяснены с учетом влияния внутренних полей упругих напряжений, обусловленных неоднородным распределением атомов германия в монокристаллах кремния. Указанные деформационные поля способствуют образованию трещин и сколов. Показано, что облучение электронами слабо влияет на микрохрупкость кремния, что обусловлено, вероятнее всего, тем, что при электронном облучении вводятся только точечные дефекты, которые неспособны создавать поля напряжений, существенно изменяющие микротвердость монокристаллов кремния. Установлено, что формирующиеся при облучении нейтронами области пространственного заряда увеличивают микрохрупкость монокристаллов кремния. Изовалентная примесь Ge подавляет указанный эффект.

Введение. Кремний, оставаясь по-прежнему базовым материалом микроэлектроники, становится также и важным конструкционным материалом. На его основе изготавливаются детекторы ионизирующих излучений, сенсоры, микро- и нанoeлектромеханические системы (MEMS/NEMS) и другие гибридные продукты нанотехнологий [1, 2]. В связи с этим даже небольшие изменения его механических свойств (твердости, износостойкости и др.) под действием внешних факторов становятся существенными, а их изучение является актуальным. Облучение кардинальным образом изменяет состояние подсистемы структурных дефектов и, соответственно, влияет на физико-механические свойства монокристаллического кремния. Изменение микротвердости полупроводниковых материалов в процессе облучения исследовано достаточно подробно [3 – 6], однако другие прочностные характеристики (трещиностойкость, микрохрупкость и т.д.) практически не исследовались. Не изучалось также влияние примесей на изменение прочностных характеристик в процессе облучения.

Методика эксперимента. В настоящей работе исследовалось влияние облучения электронами (энергия 4 МэВ, доза $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \dots 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) и нейтронами (доза $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$) на физико-механические свойства монокристаллического кремния, легированного германием при выращивании из расплава по методу Чохральского. Облучение образцов нейтронами проводилось при температуре не выше 70 °С в канале реактора ВВР-Ц. Легирование монокристаллов германием осуществлялось посредством введения его навески в расплав кремния. Концентрация Ge в образцах, определенная методом нейтронно-активационного анализа, варьировалась в диапазоне $3 \cdot 10^{18} \dots 1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Концентрация междоузельного кислорода (N_O), измеренная по спектрам ИК-поглощения [7], во всех исследованных образцах была $\sim 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Монокристаллы имели удельное сопротивление образцов $\sim 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Облучению подвергались также не легированные германием образцы с идентичными параметрами.

Измерения микротвердости (Н) проводились на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине $\alpha = 136^\circ$. Нагрузка (Р) на индентор варьировалась в пределах 50...200 г. Обработка результатов измерений проводилась с использованием методов математической статистики [8]. Это позволило установить, что имеет место нормальный (гауссов) закон случайного распределения величин микротвердости. При этом погрешность измерения микротвердости составляла 3 % (с доверительной вероятностью 0,95). Микрохрупкость (Z) определялась по стандартной методике [9] с погрешностью 5...7 %. Рассчитывались также коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость) K_{1C} и эффективная энергия разрушения γ , оцениваемые по длине радиальной трещины согласно формулам [10]:

$$K_{1C} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{L^{\frac{3}{2}}}; \quad \gamma = \frac{K_{1C}^2}{2E},$$

где E – модуль Юнга (для кремния $1,5 \cdot 10^{11} \text{ Па}$); L – длина трещины. Погрешность измерений K_{1C} и γ составляла 8 %.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Зависимости микротвердости H от величины нагрузки P облученных образцов (рис. 1) для всех исследованных материалов имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов [11]: микротвердость уменьшалась на 5...10 % при увеличении нагрузки от 50 до 100 г, а при дальнейшем возрастании P она изменялась незначительно. Такое приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния может быть обусловлено наличием тонкого приповерхностного слоя с высокой твердостью, обусловленной димеризацией химических связей на поверхности полупроводника [11].

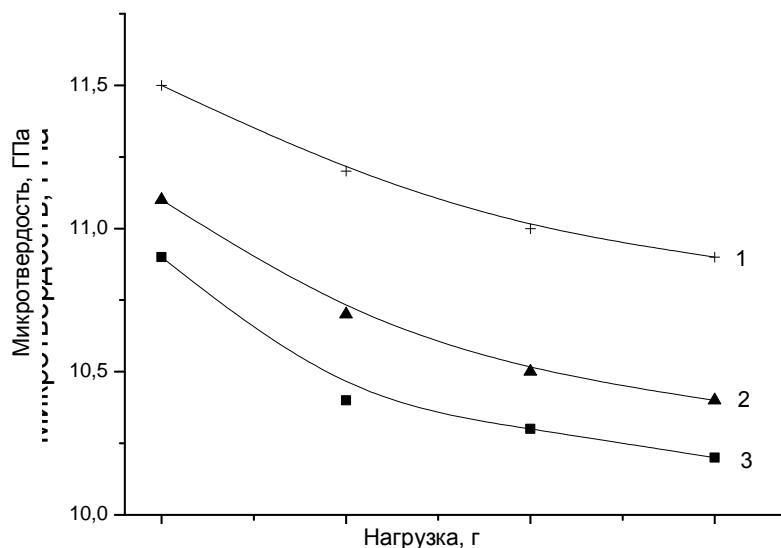


Рис. 1. Зависимость микротвердости облученного электронами p-Si:Ge от нагрузки. Доза $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Содержание германия, см^{-3} : 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^{19}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{20}$

С ростом концентрации германия микротвердость как исходных, так и облученных монокристаллов кремния снижалась (рис. 2), причем наиболее сильно этот эффект выражен в нейтронно-облученных образцах. Эффект разупрочнения при легировании кремния германием наблюдался ранее в работе [12] и обусловлен, вероятнее всего, увеличением длины ковалентной связи вследствие возрастания параметра решетки в Si:Ge, что приводит к снижению энергии межатомных связей и, соответственно, к уменьшению микротвердости.

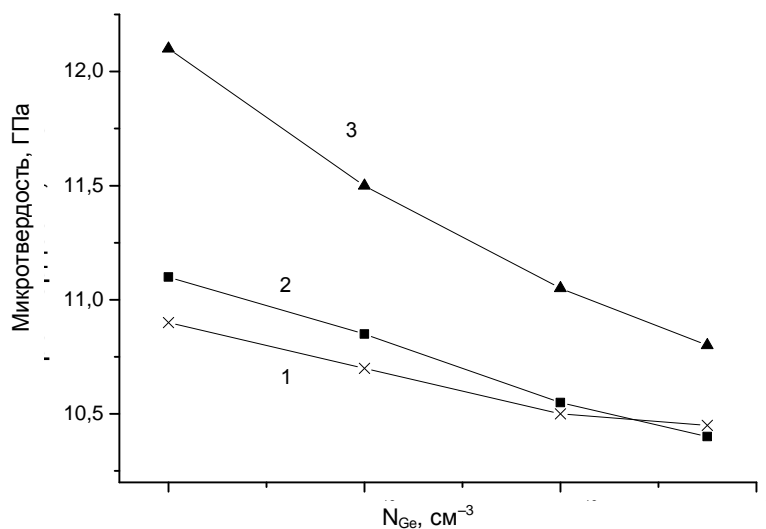


Рис. 2. Зависимость микротвердости от концентрации примеси германия для исходных (1), облученных электронами дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ (2) и нейтронами дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Легирование Ge подавляет эффект радиационного упрочнения в кремнии. В работе [5] указанный эффект наблюдался для нейтронно-облученных монокристаллов. Отметим, что при облучении электронами ука-

занный эффект устойчиво наблюдался только в не легированных германием образцах. При $N_{Ge} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ и выше облучение не изменяло величину микротвердости (кривые 1, 2, рис. 2), а в образцах с концентрацией германия $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ изменение H (2 %) было ниже погрешности измерения величины микротвердости.

В облученных электронами образцах имеет место нормальный (гауссов) закон случайного распределения величин микротвердости с шириной ΔH примерно 3 %, что совпадает со значениями ΔH , характерными для исходных необлученных монокристаллов кремния. В облученных нейтронами образцах полуширина случайного распределения значений микротвердости возрастала (табл. 1) и его не всегда возможно было описать гауссовым распределением (особенно при малых нагрузках), что свидетельствует о неоднородности материала и наличии в кремнии областей разупорядочения (с размерами $\sim 1 \dots 5 \text{ мкм}$, сравнимыми с размером отпечатка при малых нагрузках). Причем при увеличении дозы свыше $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ полуширина случайного распределения микротвердости снижалась, что указывает на перекрытие областей разупорядочения. Легирование кремния германием приводило к сужению случайного распределения значений микротвердости (образцы 1 и 4, табл. 1).

Таблица 1

Полуширина ΔH случайного распределения величин микротвердости в облученных нейтронами образцах. Нагрузка 50 г

Номер образца	$N_{Ge}, \text{ см}^{-3}$	ΔH (%) при различных дозах нейтронов		
		$\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	$\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$	$\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$
1	0	9,1	8,4	4,6
2	$9 \cdot 10^{18}$	8,2	7,2	4,6
3	$3 \cdot 10^{19}$	6,6	5,4	4,0
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	5,7	3,8	3,5

Механизм радиационного упрочнения до настоящего времени однозначно не установлен. Так, по мнению авторов [13], упрочнение обусловлено торможением дислокаций скоплениями радиационных дефектов. С другой стороны, в работе [14] отмечалось, что кластеры радиационных дефектов не проявляют себя как «жесткие» неразрушающиеся препятствия и не являются сильной помехой для движения дислокаций. Дефектами, ответственными за радиационное упрочнение, являются точечные дефекты, абсорбирующиеся на дислокациях. Предполагается, что ими могут быть междоузельные атомы. С этой точки зрения можно логично объяснить полученные нами экспериментальные результаты. Так, подавление эффекта радиационного упрочнения при легировании кремния германием обусловлено, на наш взгляд, более низкой концентрацией дефектов междоузельного типа, формирующихся в процессе нейтронного облучения Si:Ge [15]. Указанное обстоятельство обусловлено тем, что изовалентные примеси в кремнии являются центрами аннигиляции дефектов междоузельного и вакансионного типа [16].

Германий снижает трещиностойкость монокристаллов кремния (рис. 3). Эффект проявляется при концентрации германия выше $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ во всем диапазоне исследовавшихся нагрузок. Аналогичное влияние примесь Ge оказывает и на эффективную энергию разрушения γ .

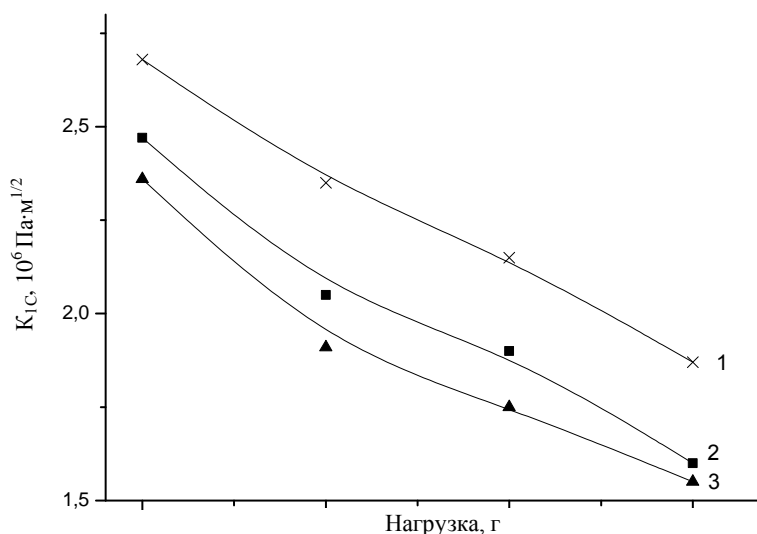


Рис. 3. Зависимость трещиностойкости K_{1C} облученного электронами p-Si:Ge от нагрузки. Доза $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Содержание германия, см^{-3} : 1 – 0; 2 – $3 \cdot 10^{19}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{20}$

Несколько иной характер влияния примеси Ge на микрохрупкость кремния. При нагрузках 100 г и выше значения Z в контрольном материале и Si:Ge практически совпадали. Существенный рост (до 50 %) микрохрупкости при легировании германием наблюдался только на малых нагрузках (табл. 2). Легирование германием также приводило к существенному увеличению доли разрушенных при индентировании отпечатков, особенно при малых нагрузках. Так, при нагрузке 50 г в Si:Ge с N_{Ge} от $3 \cdot 10^{19}$ до $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ доля разрушенных отпечатков (4 и 5 баллы микрохрупкости согласно [9]) достигала 27...30 %, в то время как в контрольном материале она не превышала 5 %. При увеличении нагрузки до 200 г доля разрушенных отпечатков составляла ~ 80 % во всех исследованных образцах.

Таблица 2

Микрохрупкость Z (в баллах согласно [9]) образцов, облученных электронами дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

Номер образца	$N_{Ge}, \text{ см}^{-3}$	Микрохрупкость при нагрузке, баллов		
		50 г	100 г	200 г
1	0	1,9	3,4	4,2
2	$3 \cdot 10^{18}$	2,3	3,4	4,2
3	$3 \cdot 10^{19}$	2,9	3,6	4,1
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	2,9	3,5	4,0

Снимки отпечатков индентора (нагрузка 200 г) на облученных электронами монокристаллах Si:Ge представлены на рисунке 4.

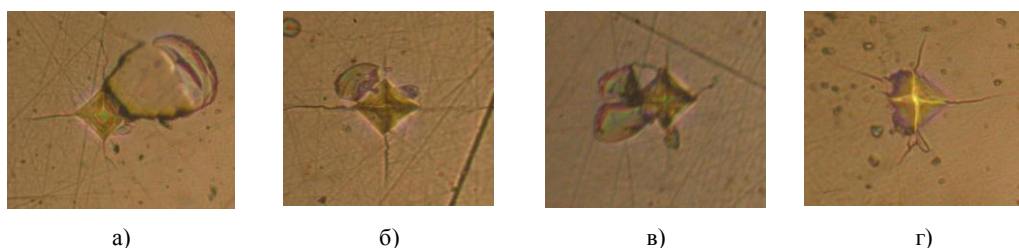


Рис. 4. Характерные разрушения вокруг отпечатков при индентировании кремния, облученного электронами дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Нагрузка 200 г:
а – контрольный; б – $N_{Ge} = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; в – $N_{Ge} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; г – $N_{Ge} = 1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$

Видно, что при увеличении концентрации германия возрастает количество сколов вокруг отпечатка, при этом размеры сколов уменьшаются. Так, в контрольном материале обычно наблюдаются одиночные крупные сколы (рис. 4, а). В монокристаллах с $N_{Ge} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ количество сколов достигает 3, но их размеры существенно меньше (рис. 4, в). В монокристаллах с максимальной концентрацией германия отпечаток теряет свою форму (разрушается) вследствие очень большого количества мелких сколов (рис. 4, г).

Объяснить полученные экспериментальные результаты можно, учитывая тот факт, что в кремнии, легированном германием, присутствуют поля упругих напряжений, перекрытие которых наблюдается при концентрациях $(1...3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [17, 18]. При $N_{Ge} \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ атомы германия распределены в кристалле неоднородно, формируются области с повышенной концентрацией изовалентной примеси, что приводит к замедлению роста деформационного потенциала в Si:Ge и выходу его на насыщение. Указанные деформационные поля способствуют образованию трещин и сколов. При больших нагрузках внешние упругие напряжения существенно превосходят внутренние (обусловленные атомами германия) упругие напряжения, поэтому влияние Ge на прочностные характеристики кремния при нагрузке 200 г невелико.

Отметим, что облучение электронами слабо влияет на микрохрупкость кремния – она возрастает (на 10...12 %) только при максимальной использованной нагрузке 200 г. Это обусловлено, вероятнее всего, тем, что при электронном облучении вводятся только точечные дефекты. Протяженные дефекты при таком облучении не формируются и, соответственно, не генерируются поля упругих напряжений, способные снижать микротвердость материала.

С другой стороны, при облучении кремния нейтронами наблюдается формирование областей разупорядочения, состоящих из насыщенного многовакансионными комплексами ядра и оболочки, содержащей комплексы вакансий с примесями [19]. Вокруг областей разупорядочения формируются поля упругих напряжений, способные существенно влиять на прочностные характеристики материалов. Действительно, облучение нейтронами приводило к увеличению микрохрупкости монокристаллов при всех использованных нагрузках (табл. 3, 4). Легирование германием подавляло указанный эффект. Ниже в Si:Ge

была и доля разрушенных при индентировании отпечатков. Так, в контрольном материале при $\Phi > 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ она варьировалась от 45...50 % (при нагрузке 50 г) до 90...95 % (при нагрузке 200 г), а в Si:Ge с N_{Ge} , превышающей $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при том же флюенсе нейтронов этот параметр не превышал 30 % (при нагрузке 50 г) и 75 % (при нагрузке 200 г). Атомы германия в монокристаллическом кремнии являются центрами аннигиляции дефектов междоузельного и вакансионного типа [16], что приводит к уменьшению размеров областей разупорядочения и, соответственно, к подавлению полей упругих напряжений, создаваемых областями разупорядочения. Указанное обстоятельство и обуславливает снижение микрохрупкости нейтронно-облученного Si:Ge.

Таблица 3

Микрохрупкость Z (в баллах согласно [9]) образцов, облученных нейтронами дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Номер образца	$N_{\text{Ge}}, \text{ см}^{-3}$	Микрохрупкость при нагрузке, баллов		
		50 г	100 г	200 г
1	0	3,4	4,0	4,6
2	$9 \cdot 10^{18}$	2,9	3,7	4,2
3	$3 \cdot 10^{19}$	2,9	3,2	3,9
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	2,8	3,1	3,8

Таблица 4

Микрохрупкость Z (в баллах согласно [9]) образцов, облученных нейтронами. Нагрузка 100 г

Номер образца	$N_{\text{Ge}}, \text{ см}^{-3}$	Микрохрупкость при нагрузке, баллов		
		$\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	$\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$	$\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$
1	0	3,7	4,0	4,0
2	$9 \cdot 10^{18}$	3,3	3,7	3,9
3	$3 \cdot 10^{19}$	3,2	3,2	3,5
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	3,1	3,1	3,6

Заключение. В результате исследования установлено, что изовалентная примесь германия снижает трещиностойкость монокристаллов кремния и приводит к увеличению микрохрупкости Si:Ge. Экспериментальные результаты объяснены с учетом влияния полей упругих напряжений, создаваемых атомами Ge в монокристаллах кремния. Показано, что формирующиеся при облучении нейтронами области пространственного заряда увеличивают микрохрупкость монокристаллов кремния. Изовалентная примесь Ge подавляет указанный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / под ред. А.Л. Асеева. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 368 с.
2. Нанотехнологии в ближайшем десятилетии / под ред. М.К. Роко [и др.]. – М.: Мир, 2002. – 293 с.
3. Березина, Г.М. Изменение микротвердости кремния при низкотемпературном отжиге / Г.М. Березина, Ф.П. Коршунов, Л.И. Мурин // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 4. – С. 683 – 686.
4. Влияние внешних факторов на релаксацию микротвердости в монокристаллах кремния / В.А. Макара [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т. 25, № 7. – С. 1079 – 1086.
5. Вабищевич, С.А. Подавление радиационного упрочнения кремния, легированного германием / С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич, Д.И. Бринкевич // Физика и химия обработки материалов. – 2006. – № 4. – С. 12 – 14.
6. Головин, Ю.И. Влияние типа и концентрации легирующей примеси на динамику бета-индуцированного изменения микротвердости кремния / Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 26 – 28.
7. Ильин, М.А. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии / М.А. Ильин, В.Я. Коварский, А.Ф. Орлов // Заводская лаборатория. – 1884. – Т. 50, № 1. – С. 24 – 32.
8. Калоша, В.К. Математическая обработка результатов эксперимента / В.К. Калоша, С.И. Лобко, Т.С. Чикова. – Минск: Высшая школа, 1991. – 164 с.

9. Концевой, Ю.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур / Ю.А. Концевой, Ю.М. Литвинов, Э.А. Фаттахов. – М.: Радио и связь, 1982. – 240 с.
10. Колесников, Ю.В. Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов. – М.: Наука, 1989. – 220 с.
11. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2004. – № 3. – С. 71 – 74.
12. Бринкевич, Д.И. Влияние примесей III и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния / Д.И. Бринкевич, С.А. Вабищевич, В.В. Петров // Микроэлектроника. – 1997. – Т. 26, № 4. – С. 297 – 300.
13. Влияние нейтронного облучения на микротвердость арсенида галлия / З.В. Джибути [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 17. – С. 45 – 47.
14. Реутов, В.Ф. О вкладе нанокластеров в радиационное упрочнение металлов / В.Ф. Реутов // Физика металлов и металловедение. – 2003. – Т. 96, № 6. – С. 92 – 99.
15. Борщевский, В.В. ИК поглощение в нейтронно-облученном кремнии, легированном германием / В.В. Борщевский, Д.И. Бринкевич, В.В. Петров // Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – Т. 53, № 3. – С. 499 – 502.
16. Oxygen in silicon doped with isovalent impurities / L.I. Khirunenko [et al] // Physica B: Condensed Matter. – 1999. – V. 273 – 274. – P. 317 – 321.
17. Термическое дефектообразование в кремнии, легированном германием / Д.И. Бринкевич [и др.] // Неорганические материалы. – 1989. – Т. 25, № 8. – С. 1376 – 1378.
18. Структурное несовершенство монокристаллического кремния, легированного германием / Н.И. Горбачева [и др.] // Кристаллография. – 1986. – Т. 31, № 5. – С. 994 – 996.
19. Физические процессы в облученных полупроводниках / под ред. Л.С. Смирнова. – Новосибирск: Наука, 1977. – 256 с.

Поступила 05.01.2010

PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON IMPLANTED BY ELECTRONS AND NEUTRONS

S. VABISHCHEVICH, N. VABISHCHEVICH,
D. BRINKEVICH

Properties of silicon monocrystals doped with germanium implanted by electrons (energy 4 MeV, dose $\Phi = 5 \cdot 10^{12} \dots 1 \cdot 10^{15} \text{ sm}^{-2}$) and neutrons (dose $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ sm}^{-2}$) are investigated by method of microindentation. It is established, that the implantation of Ge at concentration more than $1 \cdot 10^{19} \text{ sm}^{-3}$ leads to the increase of monocrystals capacity creates splits and the silicon microshortness. This effect can be govern by the influence of the intrinsic fields of the elastic stress which is caused by nonuniform distribution of Ge atoms in silicon monocrystals. Indicated deformation fields promote split and chip. It is shown, that the electrons irradiation small influence on the silicon microshortness. Point defects introduce in material during the implantation by electrons. This defects create the small stress fields which can not essential change microhardness of the silicon monocrystals. It is found that the implantation by neutrons leads to the formation of the space-charge regions. It is the reason for the increase of the microshortness of the silicon monocrystals. Isovalent impurity Ge suppress specified this effect.