

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АТОМОВ ЗОЛОТА С ПРЕЦИПИТАТАМИ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

С. А. Вабищевич¹, Н. В. Вабищевич¹, Д. И. Бринкевич²,
В. С. Просолович², О. Н. Янковский², Ю. И. Янковский²

¹Полоцкий государственный университет, Новополоцк (Беларусь)

²Белорусский государственный университет, Минск (Беларусь)

Легирование кремния золотом широко используется для снижения времени жизни носителей заряда и, соответственно, повышения быстродействия полупроводниковых приборов [1]. Поскольку выбраковка кремниевых пластин часто связана с их механическими повреждениями, актуальной является задача определения механизма влияния изменения дефектно-примесного состава кремния на его прочностные характеристики.

Целью настоящей работы являлось установление влияния легирования монокристаллического кремния примесью золота на электрофизические свойства и прочностные характеристики материала, подвергнутого высокотемпературной термообработке. В экспериментах использовались пластины бездислокационного кремния марки КЭФ-20. Концентрация кислорода в междоузельном положении варьировалась в пределах $(6,0-10,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, концентрация углерода в положении замещения составляла $6,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ во всех исследованных образцах. Плотность дислокаций, выявляемых селективным травлением, во всех исследованных образцах не превышала 10^2 см^{-2} . Содержание золота в образцах контролировалось методом нейтронно-активационного анализа. Концентрация золота в электрически активном состоянии контролировалась методом измерения эффекта Холла.

Диффузия золота осуществлялась из пленки, нанесенной на поверхность пластин кремния (толщина 2 мм) химическим осаждением из раствора на основе дицианаурата калия в атмосфере водорода при $925 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. После диффузии нарушенный поверхностный слой толщиной до 100 мкм удалялся шлифовкой с последующей полировкой поверхности пластин. Часть образцов (контрольные) проходила идентичную термообработку без диффузии золота. Концентрация примеси Au в этих образцах в процессе термообработки практически не изменялась и была близка к концентрации золота в исходных пластинах (менее $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Генерация термодоноров (ТД) осуществлялась при температурах $450-650 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3 по стандартной методике вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 50–200 г. Выбор нагрузки обусловлен двумя обстоятельствами: (1) глубина проникновения индентора должна быть достаточно большой для исключения влияния поверхности и (2) при индентировании отпечаток не должен разрушаться. При нагрузке 50 г глубина проникновения индентора составляла $\sim 1 \text{ мкм}$, что позволяло минимизировать влияние обработки поверхности.

Кривые зависимости микротвердости H от величины нагрузки P для всех исследованных образцов имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов (рис. 1 и 2). Микротвердость уменьшалась при увеличении нагрузки от 50 до 150 г, а при дальнейшем возрастании P она изменялась незначительно. Такое

приповерхностное упрочнение монокристаллов кремния, по мнению авторов [2], обусловлено димеризацией химических связей на поверхности полупроводника и формированием микрорельефа поверхности. Микротвердость исходных монокристаллов кремния была близка к 9,8 ГПа и практически не зависела от концентрации кислорода (N_0) в исследованном диапазоне $N_0 = (9,3-13,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 1). Термообработка при температуре 925 °С длительностью 5 часов приводила к возрастанию H (кривые 2, 2'). Аналогичный эффект наблюдался ранее авторами [3, 4] в процессе отжига при температурах (150–800 °С). Изменения микротвердости в рассматриваемом случае (2–5 %)

были ниже, чем при 800 °С, где они составили ~ 8 % [4], но превышали соответствующие показатели (1,5–2 %) для низкотемпературного (150 °С) отжига [3].

Термообработка приводила к преципитации кислорода в образцах с N_0 свыше $1,0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (табл.). Ее эффективность возрастала при увеличении содержания кислорода в междоузельном положении. В процессе термообработки наблюдался рост микротвердости всех исследованных образцов (рис. 1, кривые 2, 2'). Однако для образцов, где имела место интенсивная преципитация кислорода (рис. 1, кривая 2') рост H был выражен слабее, т. е. преципитация кислорода приводила к снижению микротвердости кремния. В отличие от термообработки диффузия золота приводила к разупрочнению монокристаллов кремния (рис. 2). В образцах с высокой концентрацией кислорода эффект разупрочнения выражен слабее (кривые 2 и 2' рис. 2).

Полученные экспериментальные данные могут быть объяснены следующим образом.

В бездислокационных полупроводниковых структурах изменение прочностных характеристик обусловлено, в первую очередь, перераспре-

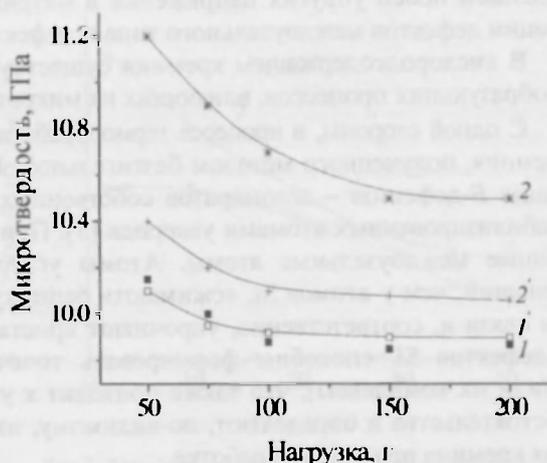


Рис. 1. Зависимость величины микротвердости (H) от нагрузки (P) для исходных (1, 1') и термообработанных (2, 2') пластин кремния. Концентрация кислорода, см^{-3} : 1, 2 – $9,3 \cdot 10^{17}$; 1', 2' – $1,35 \cdot 10^{18}$

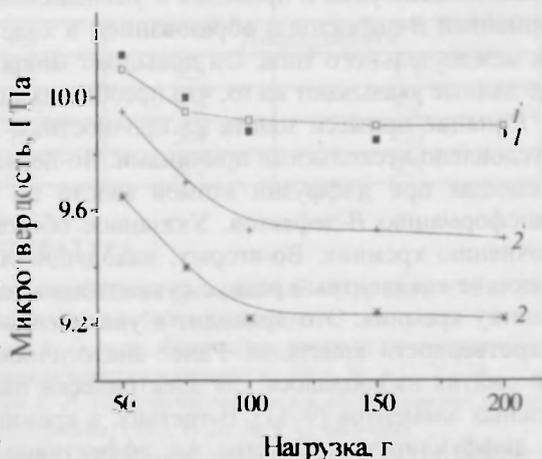


Рис. 2. Зависимость величины микротвердости (H) от нагрузки (P) для исходных (1, 1') и диффузионно-легированных золотом (2, 2') пластин кремния. Концентрация кислорода, см^{-3} : 1, 2 – $9,3 \cdot 10^{17}$; 1', 2' – $1,35 \cdot 10^{18}$

делением полей упругих напряжений в матрице материала при изменении концентрации дефектов междуузельного типа и дефектов в положении замещения.

В кислородсодержащем кремнии существует несколько конкурирующих дефектообразующих процессов, влияющих на микротвердость материала.

С одной стороны, в процессе термообработки при температурах, близких к 900 °С кремния, полученного методом безтигельной зонной плавки, имеет место трансформация *B*-дефектов – агломератов собственных междуузельных атомов кремния Si_i, стабилизированных атомами углерода [5]. При нагреве *B*-дефекты испускают собственные междуузельные атомы. Атомы углерода, имеющие ковалентный радиус меньший, чем у атомов Si, «сжимают» решетку кремния, вызывая уменьшение длины связи и, соответственно, упрочняют кристалл. Кроме того, инжектированные из *B*-дефектов Si, способны формировать точечные дефекты междуузельного типа (и/или их комплексы), что также приводит к упрочнению кристалла [6]. Указанные обстоятельства и определяют, по-видимому, наблюдавшийся нами эффект упрочнения кремния при термообработке.

Как известно [7], атомы кислорода препятствуют росту и размножению дислокаций при деформации кремния и, соответственно, должны способствовать упрочнению кремния. Таким образом, процесс преципитации кислорода, сопровождающийся удалением атомов кислорода из междуузельного положения, должен приводить к разупрочнению монокристаллов кремния. Кроме того, преципитация кислорода сопровождается генерацией собственных междуузельных атомов [8], что также должно приводить к подавлению трансформации *B*-дефектов в процессе нагрева и, соответственно, к снижению величины микротвердости.

Таким образом, в кислородсодержащем Si существуют два конкурирующих процесса, влияющих на поведение микротвердости при нагреве. Первый связан с преципитацией кислорода и приводит к уменьшению микротвердости. Второй – с трансформацией *B*-дефектов и образованием в ходе термообработки структурных дефектов междуузельного типа. Он повышает микротвердость кремния. Экспериментальные данные указывают на то, что преобладающим является второй процесс.

Влияние примеси золота на прочностные характеристики кремния может быть обусловлено несколькими причинами. Во-первых, избыточная концентрация Si_i, возникающая при диффузии атомов золота по междуузлиям в кремнии, подавляет трансформацию *B*-дефектов. Указанное обстоятельство должно приводить к разупрочнению кремния. Во-вторых, находящиеся в положении замещения атомы Au, имеющие ковалентный радиус существенно больший, чем у атомов Si, растягивают решетку кремния. Это приводит к увеличению длины связи и снижению величины микротвердости кристалла. Ранее аналогичное разупрочняющее влияние деформаций сжатия наблюдалось для электрически пассивных примесей Ge, Sn и редкоземельных элементов [9–11]. В-третьих, в кремнии, полученном методом Чохральского, диффундирующие атомы Au, эффективно взаимодействуют с кислородом [4]. Действительно, в настоящей работе установлено, что наличие в материале примеси золота замедляло начальную скорость введения термодоноров (рис. 3).

С другой стороны, в материалах, легированных золотом, имеет место увеличение эффективности процессов преципитации кислорода (табл.). Вероятнее всего, атомы Au захватываются растущими в процессе термообработки преципитатами и в электрически активное положение замещения не переходят. Так в исследованном нами

кремнии с $N_0 = 1.35 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ подавляющая часть атомов золота (свыше 90 %) не проявляла электрической активности и, соответственно, не находилась в положении замещения.

Указанное обстоятельство должно способствовать подавлению эффекта разупрочнения при диффузии золота в кремнии с высоким содержанием междоузельного кислорода.

Таким образом, установлено, что повышение микротвердости кремния в ходе высокотемпературной термообработки обусловлено, вероятнее всего, трансформацией *B*-дефектов и образованием в ходе нагрева структурных дефектов междоузельного типа. Диффузионное легирование золотом приводит к разупрочнению монокристаллов кремния. Преципитация кислорода подавляет указанный процесс вследствие взаимодействия диффундирующих атомов золота Au, с кислородом и захвата их растущими преципитатами.

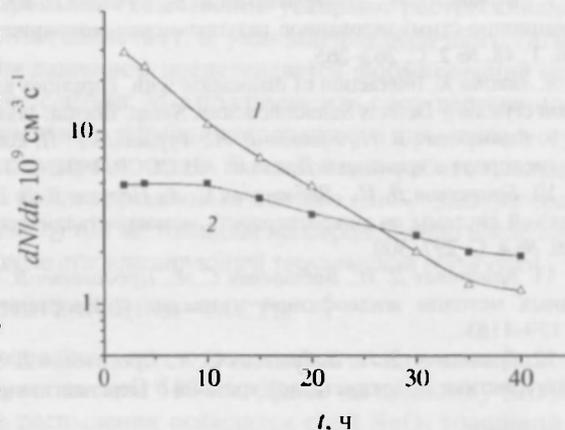


Рис. 3. Зависимость скорости введения термоионов от длительности нагрева при 450 °C:
1 – контрольный; 2 – Si:Au

Изменение концентрации междоузельного кислорода в кремнии в процессе термообработки при 925 °C длительностью 5 ч

| Номера пластин | $N_0 \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$ | | $N_{Au} \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-3}$ | |
|----------------|---------------------------------------|------|--|-----|
| | Исходный | ГО | Диффузия Au ¹ | |
| 1 | 9.3 | 9.2 | 9.3 | 3.1 |
| 2 | 12.0 | 11.0 | 9.8 | 5.3 |
| 3 | 12.9 | 7.9 | 5.4 | 7.0 |
| 4 | 13.5 | 5.2 | 3.7 | 9.5 |

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. М.: Мир, 1984. 472 с. (Ravi K.V. Imperfections and impurities in semiconductor silicon. – N.Y. e. a, 1981).
2. Герасимов А. Б., Чирадзе Г. Д., Казаров Р. Э. и др. Физическая природа изменения микротвердости по глубине образца // Физика и химия обработки материалов. 2004. № 3. С. 71–74.
3. Березина Г. М., Коршунов Ф. П., Мурин Л. И. Изменение микротвердости кремния при низкотемпературном отжиге // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 683–686.
4. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Петров В. В. Влияние примесей IIIВ и IV групп периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 4. С. 297–300.
5. Бринкевич Д. И., Крюков В. Л., Мерааи Ф. и др. Влияние кислорода на поведение примеси золота в кремнии // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 12. С. 1587–1589.
6. Высоцкая В. В., Горин С. Н., Сидоров Ю. А. О природе *B*-дефектов в кремнии // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 3. С. 453–457.

7. Головин Ю. И., Дмитриевский А. А., Сучкова Н. Ю. Структура комплексов, ответственных за радиационно-стимулированное разупрочнение монокристаллов кремния // Физика твердого тела 2006. Т. 48. № 2. С. 262–265.

8. Sumino K. Interaction of dislocation with impurities and influence on the mechanical properties of silicon crystals // Defects Semiconductors. Symp. Boston. Mass. Nov. 1982. N.Y. 1983. P. 307–321.

9. Вигдорович В. Н., Крюков В. Л., Фурманов Г. П. Взаимосвязь диффузии золота и преципитации кислорода в кремнии // Доклады АН СССР. 1991. Т. 317. № 2. С. 359–363.

10. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Петров В. В. Влияние примесей III и IV групп периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 4. С. 297–300.

11. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Просолович В. С. Микротвердость слоев кремния, выращенных методом жидкофазной эпитаксии // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1159–1163.

12. Бринкевич Д. И., Вабищевич С. А., Просолович В. С. Механизм влияния Nd на прочностные характеристики монокристаллов кремния // Перспективные материалы. 2007. № 7. С. 31–34.

СТРУКТУРА И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ SnO₂, СФОРМИРОВАННЫХ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

С. Л. Прокопьев, А. И. Кожевко, С. А. Барташевич, П. И. Гайдук

*Белорусский государственный университет,
st-prokopyev@yandex.ru, gaiduk@bsu.by*

ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры на основе слоев SnO₂ широко используются для детектирования широкого круга примесей, присутствующих в воздухе, в том числе представляющих опасность для здоровья. В частности, такими примесями являются ацетон (CH₃COCH₃), метан (CH₄), монооксиды азота (NO), углерода (CO – угарный газ) и ряд других [1–4].

Повышение чувствительности сенсорных слоев к детектируемым газам является актуальной задачей при разработке газовых сенсоров. В свою очередь, чувствительность напрямую связана с проводимостью сенсорного слоя, изменение которой в присутствии детектируемого газа обусловлено реакциями адсорбции и десорбции молекул газа, протекающими в основном в приповерхностной области сенсорного слоя [1, 5]. Очевидно, в этом случае на большей глубине проявляется эффект шунтирования полезного сигнала, что вызывает уменьшение чувствительности. Сенсорные слои, сформированные в виде толстых (~1 мкм) пленок, обладают заметным шунтирующим свойством, затрудняющим их применение по мере уменьшения концентрации детектируемых примесей в атмосфере. В качестве одного из вариантов подавления шунтирования полезного сигнала является уменьшение толщины сенсорных слоев. Так, в работах [6, 7] проводились исследования тонких сенсорных слоев (до 150–250 нм). В этом случае повышение чувствительности происходит за счет увеличения полезной площади поверхности сенсорного слоя по отношению к его объему. Однако уменьшение толщины сенсорного слоя приводит к снижению его механической прочности и сокращению срока службы газового сенсора в целом [6, 8, 9]. При этом высокие рабочие температуры газовых сенсоров (около 400 °С) и продолжи-