

## ФИЗИКА

УДК 546.28:621.315.592

### УПРОЧНЕНИЕ КРЕМНИЯ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА SiO<sub>2</sub>/Si

*канд. физ.-мат. наук Д.И. БРИНКЕВИЧ, д-р физ.-мат. наук В.В. ПЕТРОВ,  
канд. физ.-мат. наук В.С. ПРОСОЛОВИЧ  
(Белорусский государственный университет, Минск);  
Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук, доц. С.А. ВАБИЩЕВИЧ  
(Полоцкий государственный университет);  
канд. физ.-мат. наук А.Н. ПЕТЛИЦКИЙ  
(НПО «Интеграл», Минск)*

*Методом микроиндентирования исследовано влияние окисла на прочностные характеристики приповерхностных слоев монокристаллического кремния. Экспериментально показано, что у границы раздела SiO<sub>2</sub>/Si существует упрочненный слой толщиной 0,2 – 0,4 мкм с микротвердостью 20 – 35 ГПа, которая в два-три раза превосходит величину микротвердости, характерную для объема монокристалла. Толщина и величина микротвердости указанного слоя зависят от условий выращивания окисла. Формирование этого слоя обусловлено, вероятнее всего, междоузельными атомами кремния, образующимися у границы раздела SiO<sub>2</sub>/Si при окислении кремния.*

Эффект приповерхностного упрочнения монокристаллического кремния известен давно [1; 2], однако механизм этого явления окончательно не установлен.

На поверхности кремния всегда находится слой окисла, который формируется достаточно быстро – за несколько минут пребывания на воздухе. Толщина этого слоя зависит от ориентации монокристалла и для кремния с ориентацией (100) достигает 4 – 5 нм [3]. Вблизи границы раздела SiO<sub>2</sub>/Si формируются внутренние упругие напряжения, которые могут способствовать упрочнению материала [4]. С другой стороны, установлено [5; 6], что микротвердость наноструктурированных материалов, имеющих разветвленную сеть границ раздела между фазами, очень высока и может достигать 50 – 70 ГПа.

Целью настоящей работы являлось исследование методом индентирования возможного влияния SiO<sub>2</sub> на прочностные характеристики кремния.

Параметры исследовавшихся образцов приведены в таблице.

Параметры, исследовавшихся в работе образцов окисленного кремния

Номер образца	Толщина окисла, мкм	Эффективная энергия разрушения, $\gamma$ , Па·м, при нагрузке (г)				
		10	20	50	100	200
1	0,37	61,2	35,2	24,5	14,1	6,8
2	0,28	27,0	19,1	16,1	9,4	7,4
3	0,34	42,5	32,5	21,7	9,3	6,5

Окисел на кремнии марки КЭФ 4,5 с ориентацией (100) выращивался в промышленных условиях по стандартной методике «сухой – влажный – сухой» (образцы 1, 2 в таблице) либо в «сухом» кислороде (образец 3, таблица). Толщина окисла варьировалась в пределах 0,2 – 0,5 мкм.

Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 по стандартной методике при комнатной температуре. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине  $\alpha = 136^\circ$ . Нагрузка ( $P$ ) на индентор варьировалась в пределах 5 – 200 г. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков и проводилась обработка результатов измерений с использованием методов математической статистики [7]. Это обеспечивало погрешность измерений микротвердости менее 2,5 % (с доверительной вероятностью 0,95).

Микрохрупкость определялась по стандартной 5-балльной методике [8].

Значения коэффициента вязкости разрушения  $K_{1C}$  и эффективной энергии разрушения  $\gamma$  рассчитывались по средней длине радиальных трещин в углах отпечатков согласно формулам [9]:

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

где  $E$  – модуль Юнга (для кремния  $1,5 \cdot 10^{11}$  Па);  $L$  – длина трещины.

Погрешность измерений не превышала 8 %.

Микрохрупкость структур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  была ниже (примерно в два раза) микрохрупкости монокристаллического кремния. Количество разрушенных отпечатков даже при нагрузке 200 г не превышало 2...3 %. Следует отметить, что в Cz – Si при этой нагрузке обычно наблюдается 10 – 20 % разрушенных отпечатков. То есть исследованная в работе пленка термического окисла стабилизирует напряжения, возникающие при индентировании.

Отпечатки на нагрузках 100 и 200 г были четкие. На нагрузках 10 – 50 г можно визуально заметить бочковидность отпечатков, которая наиболее выражена для образца 3 (см. таблицу). Указанное обстоятельство свидетельствует о том, что у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  имеют место напряжения растяжения вследствие разности параметров решетки кремния и окисла.

Коэффициент вязкости разрушения  $K_{1C}$  и эффективная энергия разрушения  $\gamma$ , как и в неокисленном кремнии, снижались при увеличении нагрузки (рис. 1, таблица). Наличие окисла приводило к увеличению трещиностойкости при малых нагрузках (примерно до 2 раз в образцах 1 и 2, рис. 1).

Микротвердость ( $H$ )  $\text{SiO}_2$ , которая определялась из измерений  $H$  при минимальной нагрузке 5 г, зависела от условий получения окисла и варьировалась в пределах 7,3 – 9,1 ГПа, что несколько ниже микротвердости монокристаллического кремния.

Обнаружен немонотонный характер зависимости микротвердости от нагрузки  $H(P)$  (рис. 2) с максимумом при нагрузке  $P = 50$  г.

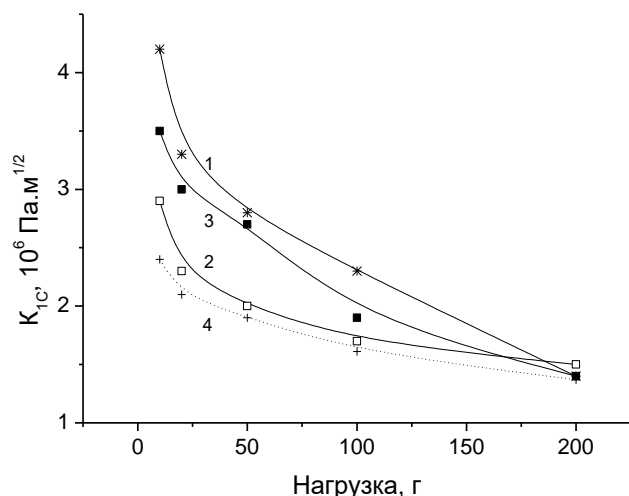


Рис. 1. Зависимость коэффициента вязкости разрушения  $K_{1C}$  от нагрузки для окисленных пластин кремния марки КЭФ 4,5. Номера кривых 1 – 3 соответствуют номерам образцов в таблице, кривая 4 – исходная неокисленная пластина КЭФ 4,5

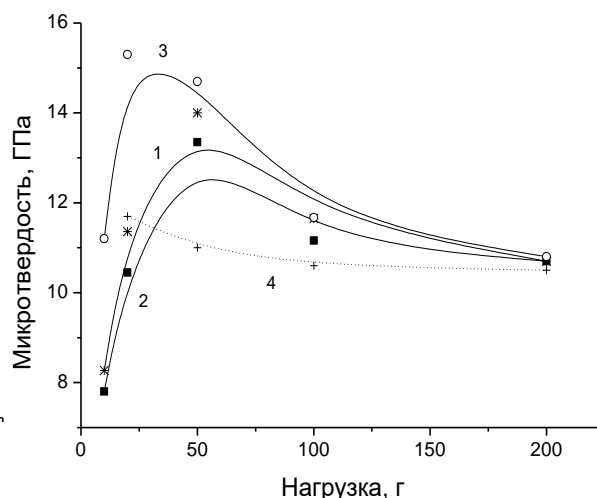


Рис. 2. Зависимость микротвердости от нагрузки для окисленных пластин кремния марки КЭФ 4,5. Номера кривых 1 – 3 соответствуют номерам образцов в таблице, кривая 4 (штриховая) – исходная неокисленная пластина КЭФ 4,5

При дальнейшем увеличении нагрузки до 200 г микротвердость всех исследованных образцов снижалась до значений 10,7 – 10,9, характерных для объемного монокристаллического кремния. Максимум  $H$  наблюдался у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  со стороны кремния и соответствовал глубине проникновения индентора в кремний  $\sim 0,3 - 0,5$  мкм в зависимости от образца (от условий получения окисла). Это свидетельствует о наличии вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  упрочненного слоя толщиной до 0,5 мкм. Эти экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с расчетными данными по толщине приповерхностного упрочненного слоя в кремнии, приведенными в работе [1]. Так, в работе [1] с использованием теоретического моделирования показано, что у поверхности кремния существует тонкий упрочненный слой толщиной около 0,1 мкм, в котором микротвердость может достигать 30 ГПа.

Следует отметить, что при малых нагрузках (10 – 50 г) наблюдалось существенное уширение случайного распределения величин микротвердости. Ширина случайного распределения  $H$  при уменьшении нагрузки возрастала с 3 % (при 200 г) до 10 % (при 20 г). При минимальной нагрузке 10 г практически во всех исследованных образцах наблюдалось распределение с двумя близкорасположенными максимумами. Это свидетельствует о формировании в процессе окисления в окисле и вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  областей скопления дефектов с размерами сравнимыми с размерами отпечатка при указанных нагрузках (~ 1 мкм).

Таким образом, экспериментальные данные указывают на немонотонное изменение величины микротвердости в структуре  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Микротвердость у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  существенно выше микротвердости как кремния, так и окисла. Исходя из этого можно предположить, что вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  микротвердость меняется послойно с определенными значениями толщины слоя  $h_i$  и его микротвердости  $H_i^{ct}$ . Для оценки численных значений микротвердости слоев кремния вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  экспериментальные зависимости  $H(P)$  были пересчитаны по формуле [1]:

$$H_i^{ct} = \frac{H_{i+1}h_{i+1} + H_i h_i}{h_{i+1} - h_i}, \tag{2}$$

где  $H_i$  и  $h_i$  – величины микротвердости и глубины проникновения индентора, измеренные при  $i$  нагрузке из дискретного набора нагрузок ( $P = 10 \text{ г}, 20 \text{ г}, \dots$ ).

Результаты расчета представлены в виде гистограмм на рисунке 3. Для всех исследованных образцов  $H_i^{ct}$  максимально у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  снижается при удалении от нее и выходит на стационарное (одинаковое для всех образцов) значение на расстоянии от границы раздела  $h \sim 0,5 \text{ мкм}$ .

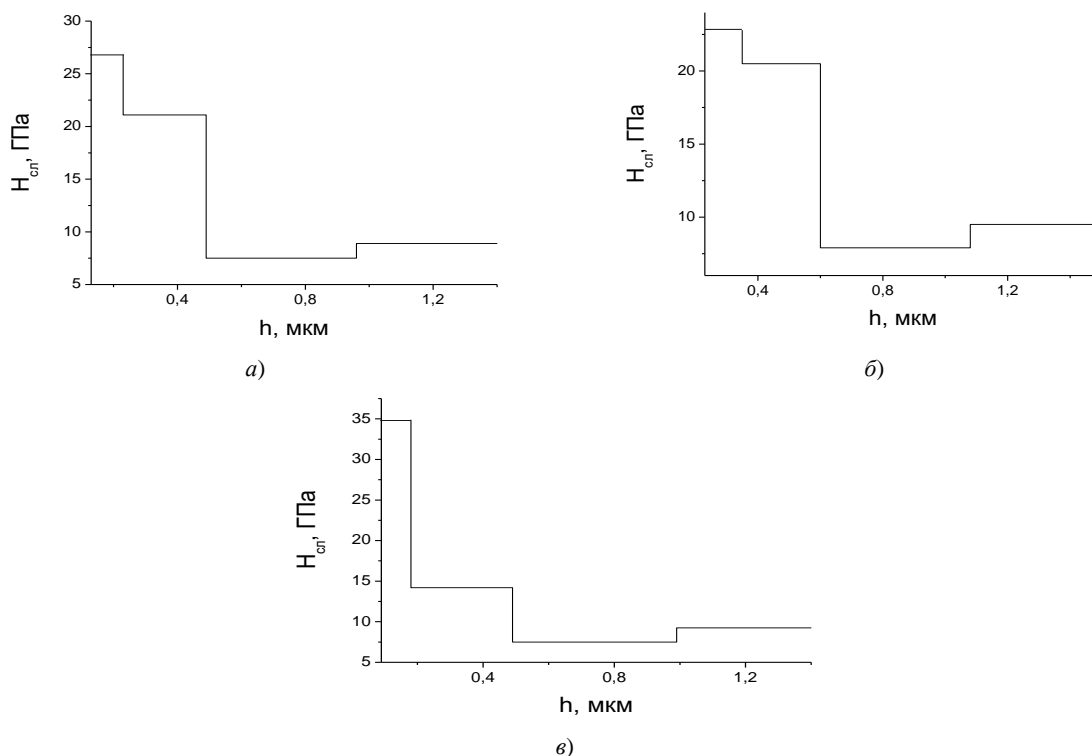


Рис. 3. Гистограммы зависимости слоевой микротвердости кремния от расстояния  $h$  от границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

На основании полученных данных можно сделать вывод, что у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  со стороны кремния находится упрочненный слой толщиной до 0,2 – 0,4 мкм в зависимости от условий выращивания окисла. В этом слое величина  $H_i^{ct}$  в 2 – 3,5 раза превышает величину микротвердости в объеме кремния (см. рис. 2).

Таким образом, можно с большой долей уверенности утверждать, что эффект приповерхностного упрочнения монокристаллического кремния обусловлен упрочняющим воздействием границы раздела «естественный окисел – кремний».

Упрочнение кремния вблизи границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  может быть обусловлено несколькими различными механизмами. Так, например, указанный эффект может быть вызван наличием у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  области пространственного заряда, обусловленной поверхностными состояниями. Возможное влияние поверхностных состояний на температурную зависимость микротвердости теоретически исследовано в работе [10]. С другой стороны, обнаруженное упрочнение может быть обусловлено междоузельными атомами кремния, образующимися у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при окислении кремния [11]. Известно [12], что дефекты междоузельного типа упрочняют монокристаллы кремния.

На наш взгляд, наиболее вероятной причиной упрочнения являются поля упругих напряжений у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , возникающие вследствие несоответствия параметров решеток кремния и окисла. Указанные напряжения могут препятствовать выносу материала из-под индентора.

Таким образом, экспериментально показано, что у границы раздела  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  существует упрочненный слой толщиной 0,2 – 0,4 мкм с микротвердостью 20 – 35 ГПа, в три раза превосходящей величину  $H$ , характерную для объема монокристалла. Толщина и величина микротвердости указанного слоя зависит от условий выращивания окисла. Его формирование, вероятнее всего, обусловлено полями упругих напряжений, возникающими вследствие несоответствия параметров решеток кремния и окисла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О распределении величины микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1225 – 1227.
2. Hebbache, M. Nanoindentation: depth dependence of silicon hardness studied within contact theory / M. Hebbache // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 68, № 12. – P. 125310/1 – 6.
3. Исследование естественного окисла на поверхности монокристаллического кремния (111) и (100) марки КЭФ (111) и марки КДБ методом спектроскопии отражения / Е.О. Филатова [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 36 – 41.
4. Gao, Faming. Theoretical model of intrinsic hardness / Faming, Gao // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73, № 13. – P. 132104/1 – 132104/4.
5. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Д.В. Штанский [и др.] // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 1122 – 1129.
6. Андриевский, Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50 – 73.
7. Калоша, В.К. Математическая обработка результатов эксперимента / В.К. Калоша, С.И. Лобко, Т.С. Чикова. – Минск: Высш. шк., 1991. – 164 с.
8. 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.
9. Колесников, Ю.В. Механика контактного разрушения / Ю.В. Колесников, Е.М. Морозов – М.: Наука, 1989. – 220 с.
10. Danyluk, S. Surface states and the temperature dependence of nanoindentation damage in silicon / S. Danyluk, S.-W. Lee // J. Appl. Phys. – 1988. – V. 64, № 8. – P. 4075 – 4081.
11. Александров, О.В. Модель образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния / О.В. Александров, А.И. Дусь // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 45, № 4. – С. 474 – 480.
12. Vabishchevich, S.A. Microhardness of silicon sheets, subjected to gettering treatment / S.A. Vabishchevich, N.V. Vabishchevich, D.I. Brinkevich // J. Advanced Materials. – 2005. – V. 12, № 2. – P. 125 – 128.

Поступила 15.09.2011

#### SILICON YARDENING AT THE $\text{SiO}_2/\text{Si}$ INTERFACE

**D. BRINKEVICH, V. PETROV, V. PROSOLOVICH,  
N. VABISHCHEVICH, S. VABISHCHEVICH, A. PETLITSKIY**

*The oxide influence on strength characteristics monocrystal silicon surface layers was investigated by the microindentation method. It was experimentally shown, that the border of  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  has strengthened layer with microhardness 20 – 35 GPa which in two – three times surpasses size of microhardness, characteristic for volume of a monocrystal. Thickness of this layer was 0,2 – 0,4 microns. Thickness and microhardness of the specified layer depend on conditions of oxide cultivation. Formation of this layer is caused, most likely, by interstitial atoms of silicon formed at border of  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  at silicon oxidation.*