

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ТРЕТЬЕЙ ГРУППЫ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЯ

Вабищевич Н.В. \*, Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А. \*, Просолович В.С., Явид В.Ю.

\*Полоцкий государственный университет, ул.Блохина,29, 211440, г.Новополоцк  
Белорусский государственный университет, пр.Независимости,4, 220050, г. Минск

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. 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]. Целью настоящей работы было исследование микротвердости и микрохрупкости кремния, легированного редкоземельными элементами, а также акцепторными примесями третьей группы (Al, B, Ga, In).

Известно, что присутствие в кремнии в небольших концентрациях атомов РЗЭ приводит к очистке материала от технологических примесей[2]. С другой стороны, лантаноиды в концентрации  $10^{16}$  см<sup>-3</sup> и выше образуют в кремнии включения второй фазы, генерирующие дислокации [3], что приводит к упрочению кристаллов. Поэтому для разделения влияния дислокаций и примесных атомов редкоземельных элементов в работе использовались 3 набора образцов: контрольный (специально нелегированный) бездислокационный; бездислокационный кремний, легированный неодимом (Si:Nd) и дислокационный Si:Nd с близкой концентрацией лантаноида. Концентрации лантаноида в образцах 2 и 3 серий были одинаковы и составляли по данным нейтронно-активационного анализа  $\sim 2 \cdot 10^{15}$  см<sup>-3</sup>. Удельное сопротивление всех исследованных образцов составляло  $\sim 20$  Ом·см. Контроль ростовых дислокаций осуществлялся оптическим методом после обработки образцов в травителе Райта. Их плотность в дислокационном кремнии серии 3 была  $\sim 5 \cdot 10^3$  см<sup>-2</sup>; в стандартном бездислокационном кремнии (серии 1 и 2) - не достигала  $10^2$  см<sup>-2</sup>. Легирование примесями III группы осуществлялось в процессе выращивания монокристаллов по методу Чохральского. Исследуемые монокристаллы имели удельное сопротивление  $\sim 1$  Ом·см.

Поверхность образцов для измерений микротвердости (МТ) подготавливалась (полировалась) идентично. Измерения МТ проводились вдоль кристаллографического направления (111) по стандартной методике на приборе ПМТ-3 в результате 40-50 испытаний. Погрешность в измерении микротвердости не превышала 3 %. Микрохрупкость материала оценивали по пятибалльной шкале согласно методике [4]. 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.

На рис.1 представлены зависимости МТ исследованных образцов от нагрузки на индентор. Они имели вид характерный для твердых материалов: с уменьшением нагрузки микротвердость снижалась на 10-8 %. МТ бездислокационного Si:Nd была ниже на 3-4 % контрольного нелегированного кремния (кривые 1,2), что близко к погрешности эксперимента. Существенное увеличение микротвердости дислокационного Si:РЗЭ наблюдалось только для Si:Er с концентрацией РЗЭ  $7 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, что близко к пределу растворимости лантаноидов в кремнии.

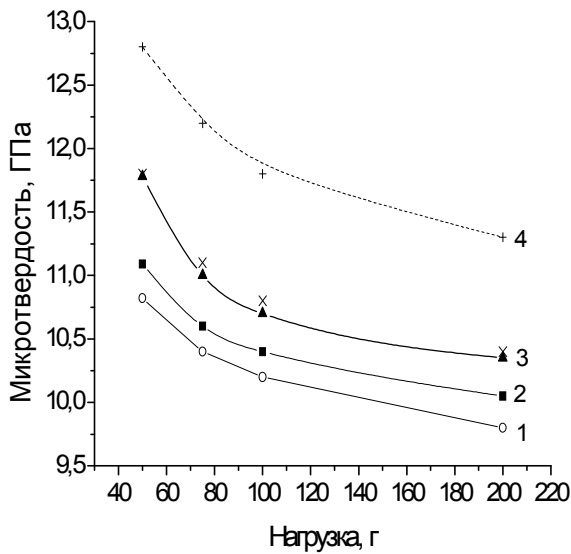


Рис.1. Зависимость микротвердости от нагрузки для нелегированного кремния (2), дислокационного Si:Nd (3) и бездислокационного Si:Nd (1), дислокационного Si:Er с  $N_{Er} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (4). x – помечены экспериментальные данные из работы [5] для Si:Gd с  $N_{Gd} = 4 \cdot 10^{16}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

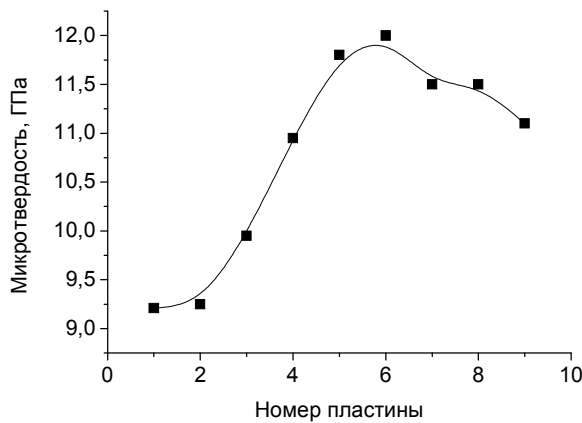


Рис.2. Зависимость микротвердости кремния по длине слитка, выращенного методом Чохральского из расплава, содержащего алюминий. Нумерация пластин идет с верха слитка

Микрохрупкость и доля разрушенных отпечатков для всех исследовавшихся образцов увеличивалась при увеличении нагрузки. Установлено, что 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.

При концентрациях свыше  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  редкоземельные элементы образуют скопления размерами до  $\sim (1-5) \text{ мкм}$  [2,3]. С другой стороны, известно [6], 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  $\sim 100$  межатомных расстояний. Близкие к указанным условия в Si:PЗЭ могут быть реализованы лишь при концентрациях лантаноида, превышающих  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Оптимальные условия не достигаются даже при концентрациях

близких к пределу легирования кремния редкоземельными элементами ( $5 \cdot 10^{18} \div 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ). Снижение микротвердости в бездислокационном Si:PЗЭ обусловлено увеличением длины связи вследствие того, что радиус атома лантаноида ( $\sim 1,80 \text{ \AA}$ ) существенно превышает радиус атома Si ( $1,17 \text{ \AA}$ ).

Микротвердость монокристаллического кремния n-типа проводимости, легированного Al, исследовалась по длине слитка. Согласно экспериментальным данным, представленным на рис.2, микротвердость Cz-Si:Al,P возрастала к низу слитка. Изменение микротвердости материала составило  $\sim 20\%$ , причем изменение этого параметра происходит значительно интенсивнее в верхней половине слитка. При выращивании Cz-Si примесь алюминия вследствие очень низкого коэффициента распределения вытесняется в расплав, что, в свою очередь, влечет за собой повышение концентрации примеси Al к низу слитка. В области где концентрация Al была существенно больше концентрации фосфора величина МТ превышала 11 ГПа и несколько снижалась с ростом  $N_{Al}$ .

Из данных, представленных в таблице ясно, что введение примесей Ga, In в

Таблица. Микротвердость легированного кремния

| Материал | $N, \text{ см}^{-3}$ | МТ, ГПа | Погрешность, % |
|----------|----------------------|---------|----------------|
| Si:B     | $4 \cdot 10^{15}$    | 11,0    | 2,2            |
| Si:Ga    | $3 \cdot 10^{15}$    | 10,74   | 2,4            |
| Si:In    | $3 \cdot 10^{15}$    | 10,56   | 2,5            |

монокристалл приводит к снижению его микротвердости. При введении Ga и In в кремний должны (как и в случае Si:PЗЭ вследствие различий ковалентных радиусов) возникать внутренние деформационные поля в решетке, приводящие к увеличению длины ковалентной связи. Это обстоятельство должно повлечь за собой разупрочнение материала. Отмеченные в таблице изменения микротвердости могут быть связаны именно с возникновением в матрице монокристалла небольших деформационных полей,

обусловленных атомами примесей указанных примесей.

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 близких к  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Изолированные атомы лантаноидов и элементов группы IIIA (Ga, In) снижают микротвердость кремния вследствие воздействия полей упругих напряжений, приводящего к увеличению длины связи в кристалле.

#### Список литературы

- [1] Ю.И.Головин, В.И.Иволгин, В.В.Коренков, Н.В.Коренкова, Р.И.Рябко. Конденсированные среды и межфазные границы. **3**, 2, 122 (2001).
- [2] С.П.Дранчук, Ю.А.Карпов, В.И.Шаховцов, В.Л.Шиндич. Неорганические материалы. **17**, 5, 757 (1981).
- [3] В.Е.Гусаков, В.В.Петров, В.С.Просолович, С.А.Чесноков, Ю.Н.Янковский. Электронная техника. Сер. Материалы. **4**, 29 (1989).
- [4] Ю.А.Концевой, Ю.М.Литвинов, Э.А.Фаттахов Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. Радио и связь, М. (1982). 240 с.
- [5] Д.И.Бринкевич, С.А.Вабищевич, Н.В.Вабищевич, В.С.Просолович, Ю.Н.Янковский. Неорганические материалы. **39**, 11, 1287 (2003).
- [6] Ф.,Макклиток, А.Аргон. Деформация и разрушение материалов. Мир, М. (1970). 443 с.