

Баишаков Игорь Аркадьевич – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Доросинец Владимир Адамович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников.

Лукашевич Михаил Григорьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников.

Мазаник Александр Александрович – аспирант кафедры физики полупроводников. Научный руководитель – М.Г. Лукашевич.

Тихонова Татьяна Федоровна – научный сотрудник НИИ ФХП БГУ.

Скрипка Дмитрий Алексеевич – студент 5-го курса физического факультета. Научный руководитель – М.Г. Лукашевич.

УДК 546.28:621.315.592

*Д.И. БРИНКЕВИЧ, С.А. ВАБИЩЕВИЧ, Н.В. ВАБИЩЕВИЧ,
В.С. ПРОСОЛОВИЧ, Ю.Н. ЯНКОВСКИЙ, В.Ю. ЯВИД*

МИКРОТВЕРДОСТЬ КОВАЛЕНТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ПРИМЕСЯМИ

The influence of the rare-earth doping on the microhardness of the Cz-silicon and Cz-germanium monocrystals has been studied. It is established that rare-earth atom (Dy, Er, Nd) clusters increase the microhardness of the covalent semiconductors. The decrease of the microhardness of silicon wafers from the monocrystal top take place because this elements are the effective getters for the background technological impurities.

В последние годы возрос интерес к исследованию влияния примесей, в том числе редкоземельных, на прочностные характеристики полупроводников [1–4]. Однако экспериментальные результаты не только не согласуются, но часто и противоречат друг другу. Так, введение лантаноидов (Er, Dy) в зону расплава при выращивании Si бестигельной зонной плавкой приводило к снижению микротвердости (H) монокристалла [4]. В то же время при исследовании Si:Gd, выращенного по методу Чохральского, обнаружено, что H возрастает по мере роста концентрации Gd в образцах [5]. Также неоднозначно влияние редкоземельных элементов (РЗЭ) на свойства эпитаксиальных слоев GaAs [2, 3].

Цель настоящей работы – выяснить специфику влияния РЗЭ на прочностные свойства монокристаллов ковалентных полупроводников.

В настоящей работе исследовались монокристаллы кремния и германия n -типа (Cz-Si), легированные редкоземельными элементами (Dy, Er, Gd, Nd) в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского. Легирование примесями осуществлялось путем введения навесок соответствующих элементов в расплав. Параллельно исследовались нелегированные образцы с идентичными параметрами, выращенные в тех же условиях, что и легированные монокристаллы.

Измерения микротвердости проводились на приборе ПМТ-3. В качестве индентора использовался алмазный наконечник в форме четырехгранной пирамиды с квадратным основанием и углом при вершине 136° . Нагрузка на индентор варьировалась в пределах 50–200 г. Учитывая анизотропию микротвердости кремния и германия [6], измерения проводили вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$. Относительная погрешность измерения микротвердости для различных образцов составляла 3–5 %. Микрохрупкость материала оценивали по пятибалльной шкале согласно методике [6].

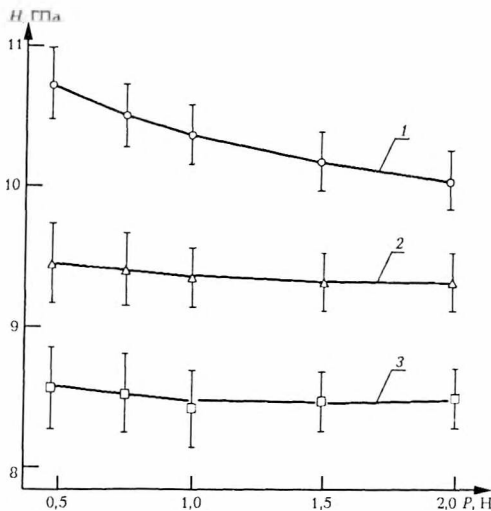


Рис. 1. Зависимость микротвердости H от нагрузки P образцов, вырезанных из верхних частей слитков кремния:

1 – контрольного, 2 – Si:Gd, 3 – Si: Er

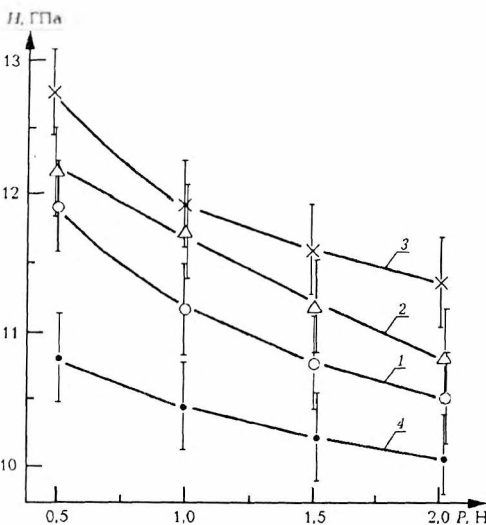


Рис. 2. Зависимость микротвердости n -Si от величины нагрузки для образцов, вырезанных из нижних частей слитков:

1 – Si:Gd ($N_{Gd} = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), 2 – Si:Er ($N_{Er} = 2,3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$),
3 – Si:Er ($N_{Er} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), 4 – контрольного

стандартной методике, описанной ранее в [6]. Экспериментальные результаты показали, что при легировании кремния редкоземельными элементами микрохрупкость ведет себя аналогично микротвердости. В образцах из верхних частей слитков она снижается (таблица), а на пластинах из нижних частей – растет.

Объяснить полученные экспериментальные результаты, а также результаты работ [4, 5] можно следующим образом: как известно [7], для РЗЭ характерны очень малые величины эффективных коэффициентов распределения в кремнии, что приводит к неравномерному распределению лантаноидов по кристаллу. В верхних частях слитков РЗЭ практически нет – их кон-

На рис. 1 и 2 представлены результаты измерения микротвердости образцов кремния, вырезанных из различных частей слитков. Зависимости H от нагрузки на индентор (P) для всех исследовавшихся образцов имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов: величина H уменьшалась на 2–5 % при возрастании нагрузки от 50 до 100 г. Дальнейшее увеличение нагрузки практически не влияло на H . Отмеченное уменьшение H эффективнее проявлялось в образцах с большей по абсолютному значению микротвердостью.

Отметим существенные различия в характере влияния РЗЭ на прочностные свойства образцов кремния, вырезанных из верхних и нижних частей слитков. В первом случае (см. рис. 1) введение лантаноидов в расплав приводило к существенному (10–12 %) уменьшению микротвердости. Во втором – легирование РЗЭ способствовало упрочнению монокристаллов как кремния (см. рис. 2), так и германия (рис. 3), причем значения H возрастали по мере роста концентрации РЗЭ (кривые 2, 3, рис. 2).

Поскольку для оценки стойкости полупроводниковых материалов к механической обработке важным параметром является микрохрупкость, был проведен качественный анализ микрохрупкости исследуемых образцов по

центрация ниже предела обнаружения ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) методом нейтронно-активационного анализа. В нижних частях монокристаллов их концентрация может достигать $(3-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [8].

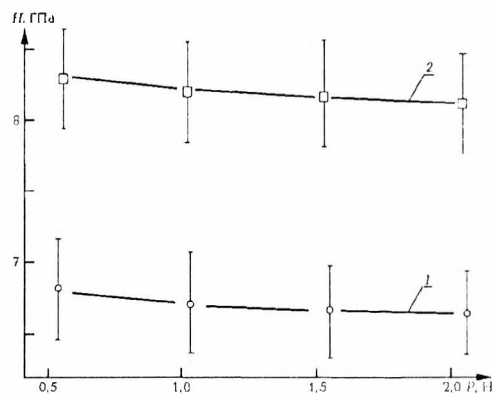


Рис. 3. Зависимость микротвердости H от нагрузки для:

1 — нелегированного германия и 2 — Ge:Nd, P

Средние баллы микрохрупкости монокристаллов кремния

Материал	Балл хрупкости
Si	$4,2 \pm 0,4$
Si:Dy	$3,5 \pm 0,3$
Si:Er	$3,2 \pm 0,3$

элементами, имеющими низкие коэффициенты испарения из расплава и температуру плавления выше, чем у кремния [12]. Это может быть обусловлено тем, что такие РЗЭ, например Er, не только испаряются менее интенсивно, но и в данном случае менее вероятен захват капли жидкой примеси фронтом растущего кристалла, что приводит к более равномерному распределению лантаноидов в кристалле и более эффективному геттерированию ими технологических примесей.

В нижних частях монокристаллов, где концентрация РЗЭ существенна, эффект геттерирования не наблюдается [11]. Это может быть обусловлено тем, что технологические примеси в расплаве связываются РЗЭ и вместе с ними попадают в кристалл.

Таким образом, с одной стороны, ожидать связанного с очисткой от технологических примесей уменьшения микротвердости в образцах из нижних частей слитков не приходится. С другой — атомы редкоземельных элементов (или их скопления) тормозят движение дислокаций в Si, что и приводит к упрочению кремния.

Анализ влияния РЗЭ на прочностные характеристики полупроводников затруднен следующими обстоятельствами: эффективно взаимодействуя с фоновыми технологическими примесями как в расплаве, так и в твердой фазе, лантаноиды активно изменяют дефектно-примесный состав полупроводников [12, 13]. Причем характер этого изменения зависит не только от концентрации РЗЭ в расплаве, но и в большей степени от условий выращивания и последующей термической обработки [11, 14]. В то же время примеси (как и дефекты) эффективно влияют на прочностные характеристики

В то же время, как отмечалось ранее [9–10], микротвердость кремния чувствительна к наличию в материале технологических примесей, которые эффективно взаимодействуют с дислокациями, препятствуя их размножению при деформациях, что приводит к упрочнению кристаллов.

Уменьшение микротвердости образцов Si:РЗЭ, вырезанных из верхних частей слитков, может быть обусловлено геттерированием лантаноидами технологических примесей в расплаве [11]. Присутствие РЗЭ в расплаве приводит также к снижению концентрации ростовых В-дефектов в выращенных монокристаллах. Более низкие значения H в Si:Er обусловлены тем, что наилучшие результаты по очистке кремния следует ожидать при легировании

полупроводников, причем одни из них, например О и N в кремнии, упрочняют кристалл, другие же – Ge в кремнии, Mg, Ca и Ba в германии – снижают микротвердость.

Таким образом, установлено, что атомы РЗЭ и их скопления тормозят движения дислокаций, что приводит к увеличению микротвердости. Однако геттерирование технологических примесей лантаноидами в расплаве, характерное для верхних частей слитков, способствует снижению значений микротвердости. Конкуренционное действие обоих процессов может в зависимости от содержания РЗЭ в кремнии и германии приводить как к упрочнению, так и к разупрочнению монокристаллов ковалентных полупроводников.

1. Герасимов А.Б., Чирадзе Г.Д. // ФТП. 2001. Т. 36. № 4. С. 385.
2. Кулиш У.М., Гамидов З.С., Кузнецова И.Ю. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1989. Т. 25. № 10. С. 1741.
3. Арбенина В.В., Кабанова Е.Г. // Неорг. материалы. 1999. Т. 35. № 12. С. 1420.
4. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А., Петров В.В. // Микроэлектроника. 1997. Т. 26. № 4. С. 297.
5. Дранчук С.П., Карпов Ю.А., Шаховцов В.И., Шипдич В.Л. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1981. Т. 17. № 5. С. 757.
6. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М., 1982.
7. Бочкарев Э.П., Гришин В.П., Карпов Ю.А., Марунина Н.И. // Свойства легированных полупроводников. М., 1977. С. 88.
8. Гусаков В.Е., Петров В.В., Просолович В.С. и др. // Электронная техника. Сер. Материалы. 1989. № 4. С. 29.
9. Nagata H., Sumino K. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 53. № 7. P. 4838.
10. Sumino K. // Defect Semiconductors Symp., Boston, Mass., Nov., 1982. New York; Boston, 1983. P. 307.
11. Borschensky V.V., Brinkevich D.I., Petrov V.V., Prosolovich V.S. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 301. Rare Earth Doped Semicond. Pittsburgh, 1993. P. 73.
12. Головин Б.И., Карпов Ю.А., Петров В.В. и др. // Получение и исследование полупроводниковых материалов: Науч. тр. Гиредмета. М., 1986. Т. 133. С. 121.
13. Алимов О.М., Петров В.В., Харченко Т.Д., Явид В.Ю. // Неорг. материалы. 1996. Т. 32. № 10. С. 1165.
14. Карпов Ю.А., Мазуренко В.В., Петров В.В. и др. // ФТП. 1984. Т. 18. № 2. С. 368.

Поступила в редакцию 08.10.2001.

Бринкевич Дмитрий Иванович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников.

Вабищевич Сергей Ананьевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики Полоцкого госуниверситета.

Вабищевич Наталья Вячеславовна – ассистент кафедры физики Полоцкого госуниверситета.

Просолович Владислав Савельевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников.

Яковский Юрий Николаевич – старший научный сотрудник кафедры физики полупроводников.

Явид Валентин Юлианович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник кафедры физики полупроводников.