

УПРОЧНЕНИЕ КРЕМНИЯ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА SiO_2/Si

Д. И. Бринкевич¹, Н. В. Вабищевич², С. А. Вабищевич², А. Н. Петлицкий³,
В. С. Просолович¹, А. И. Простомолотов⁴

¹Белорусский государственный университет, prosolovich@bsu.by

²Полоцкий государственный университет

³ОАО «Интеграл»

⁴Институт проблем механики РАН им. А.Ю.Ишлинского

На поверхности кремния всегда находится слой окисла, который формируется достаточно быстро - за несколько минут пребывания на воздухе. Вблизи границы раздела SiO_2/Si формируются внутренние упругие напряжения, которые могут изменять физико-механические свойства материала. В связи с этим целью настоящей работы являлось исследование методом индентирования возможного влияния SiO_2 на прочностные характеристики приповерхностных слоев кремния.

Окисел на кремнии марки КЭФ 4,5 с ориентацией (100) выращивался в промышленных условиях при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$ по стандартной методике «сухой кислород – влажный кислород – сухой кислород» (толщины окислов 0,37 и 0,28 мкм для образцов №1 и №2, соответственно) либо в «сухом» кислороде (толщина окисла 0,34 мкм, образец №3). Микроиндентирование проводилось на приборе ПМТ-3 при комнатной температуре. При каждом измерении на поверхность образца наносилось не менее 50 отпечатков, что обеспечивало погрешность измерений микротвердости (H) менее 2,5 %. Значения коэффициента вязкости разрушения K_{IC} рассчитывались по средней длине радиальных трещин в углах отпечатков.

При нагрузках 10-50 г можно визуально заметить бочковидность отпечатков, наиболее выраженную для образца №3. Это свидетельствует о том, что у границы раздела SiO_2/Si имеют место напряжения растяжения вследствие разности параметров решетки кремния и окисла. Микротвердость 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. Коэффициент вязкости разрушения K_{IC} , как и в исходном неокисленном кремнии, снижались при увеличении нагрузки (рис.1). Наличие на поверхности пластины окисла приводило к увеличению трещиностойкости при малых нагрузках (до ~ 2 раз в образцах № 1 и № 2, рис.1).

Обнаружен немонотонный характер зависимости величин микротвердости от нагрузки $H(P)$ (рис.2) с максимумом при нагрузке $P = 50$ г. При дальнейшем увеличении нагрузки до 200 г микротвердость всех исследовавшихся образцов снижалась до значений 10,7–10,9, характерных для монокристаллического кремния. Максимум H наблюдался у границы раздела SiO_2/Si со стороны кремния и соответствовал глубине проникновения индентора в кремний ~ 0,3-0,5 мкм в зависимости от условий получения окисла. Это свидетельствует о наличии вблизи границы раздела SiO_2/Si упрочненного слоя толщиной до 0,5 мкм.

Следует отметить, что при малых нагрузках (10-50 г) наблюдалось существенное уширение случайного распределения величин микротвердости, что свидетельствует о формировании в процессе окисления в окисле и вблизи границы раздела SiO_2/Si

областей скопления дефектов с размерами сравнимыми с размерами отпечатка при указанных нагрузках (~ 1 мкм).

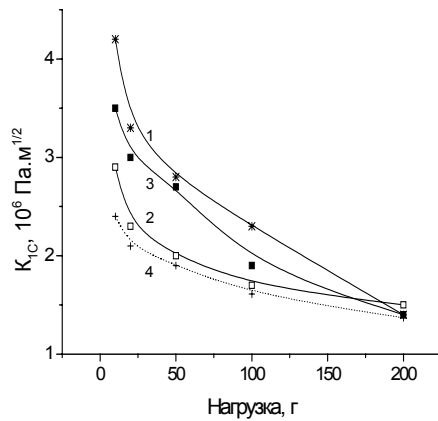


Рис.1. Зависимость K_{IC} от нагрузки для окисленного кремния. Номера кривых 1-3 соответствуют номерам образцов, кривая 4 –неокисленная пластина КЭФ 4,5

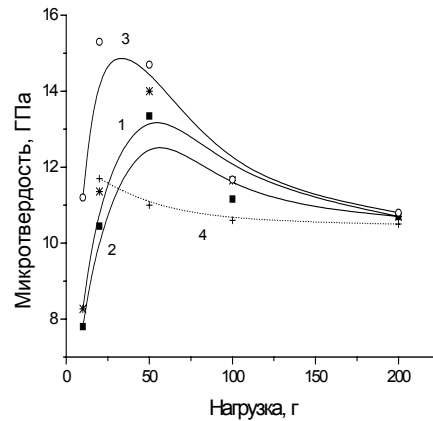


Рис.2. Зависимость микротвердости от нагрузки для окисленного Si. Номера кривых 1-3 соответствуют номерам образцов, кривая 4 – неокисленная пластина

Для оценки численных значений микротвердости $H_i^{сл}$ вблизи границы раздела SiO_2/Si экспериментальные зависимости $H(P)$ были пересчитаны по формуле согласно [1]

$$H_i^{сл} = \frac{H_{i+1}h_{i+1} + H_i h_i}{h_{i+1} - h_i}, \quad (1)$$

где $H_i^{сл}$ – микротвердость i -того слоя, H_i и h_i – величины микротвердости и глубины проникновения индентора, измеренные при i -той нагрузке из дискретного набора нагрузок ($P = 10$ г, 20 г ...). Результаты расчета представлены в виде гистограмм на рис.3. Для всех исследовавшихся образцов $H_i^{сл}$ максимально у границы раздела SiO_2/Si , снижается при удалении от нее и выходит на стационарное (одинаковое для всех образцов) значение ~ 9,5 ГПа. Можно сделать вывод о том, что у границы раздела SiO_2/Si со стороны кремния находится упрочненный слой толщиной до 0,2 – 0,4 мкм в зависимости от условий выращивания окисла. Величина $H_i^{сл}$ вблизи границы раздела SiO_2/Si в 2 – 3,5 раза превышает величину микротвердости в объеме кремния (рис.3). Полученные данные коррелируют с результатами моделирования, проведенного в работе [1], в которой показано, что микротвердость упрочненного слоя может достигать 30 ГПа.

Таким образом, можно с большой долей уверенности утверждать, что эффект приповерхностного упрочнения монокристаллического кремния обусловлен упрочняющим воздействием границы раздела окисел - кремний. Упрочнение кремния вблизи границы раздела SiO_2/Si может быть обусловлено несколькими различными механизмами. Так например, указанный эффект может быть вызван наличием у гра-

ницы раздела SiO_2/Si области пространственного заряда, обусловленной поверхностными состояниями. С другой стороны, обнаруженное упрочнение может быть обусловлено полями упругих напряжений у границы раздела SiO_2/Si , возникающими вследствие несоответствия параметров решеток кремния и окисла. Указанные напряжения могут препятствовать выносу материала из-под индентора. Однако, как следует из оценки величин, как области пространственного заряда, определяемой длиной экранирования Дебая, так и расстояния, на котором существенное значение могут иметь деформационные поля, и сравнения их с размерами экспериментально установленных упрочненных слоев, данные факторы в рассматриваемых условиях не должны оказывать определяющего влияния на физико-механические свойства кремния вблизи границы раздела SiO_2/Si .

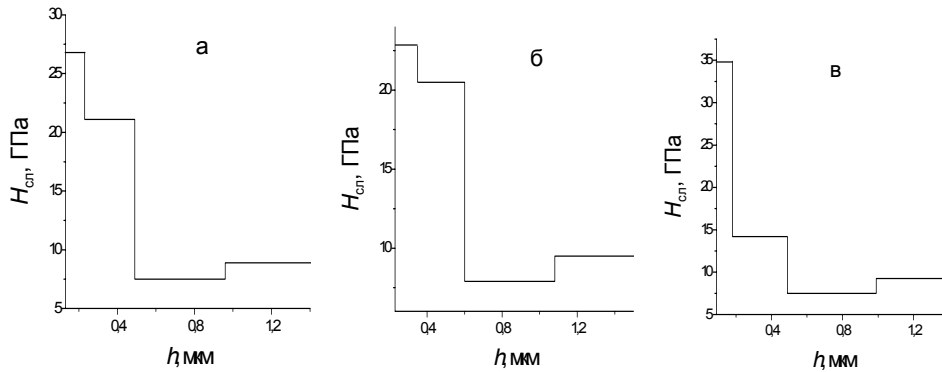


Рис.3. Гистограммы зависимости слоевой микротвердости кремния от расстояния h от границы раздела SiO_2/Si для образцов 1 – а, 2 – б, 3 – в

На наш взгляд, наиболее вероятной причиной формирования упрочненного слоя являются междоузельные атомы кремния (I), образующиеся у границы раздела SiO_2/Si при окислении кремния. Наличие скоплений таких дефектов вблизи границы раздела SiO_2/Si подтверждается при анализе формы случайного распределения величин микротвердости, где наблюдались два близкорасположенных максимума. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что микротвердость упрочненного приграничного слоя H_{cnp} в структурах с окислом, выращенным в “сухом” кислороде (рис.3в), в 1,5 – 1,8 раза выше, чем при выращивании окисла по схеме “сухой-влажный-сухой” (рис.3а,б). При выращивании во “влажном” кислороде окисел получается более “рыхлым”, т.е. он содержит большое количество дефектов вакансионного типа, являющихся стоками для междоузельных атомов кремния. Собственные междоузельные атомы Si диффундируют на эти стоки, что должно приводить к снижению их концентрации у границы раздела SiO_2/Si и, соответственно, к снижению величины микротвердости H_{cnp} приграничного упрочненного слоя (сравни рис.3в и 3а,б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов, А.Б. О распределении величины микротвердости по глубине образца / А.Б. Герасимов [и др.] // Физика твердого тела. 1999. Т.41. № 7. С.1225.