

## ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННОГО Si:Ge

Д. И. Бринкевич<sup>1</sup>, В. С. Просолович<sup>1</sup>, В. В. Петров<sup>1</sup>,  
Н. В. Вабищевич<sup>2</sup>, С. А. Вабищевич<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, [brinkevich@bsu.by](mailto:brinkevich@bsu.by)

<sup>2</sup>Полоцкий государственный университет, [vabser@psu.by](mailto:vabser@psu.by)

Кремний, оставаясь по-прежнему базовым материалом микроэлектроники, становится также и важным конструкционным материалом. На его основе изготавливаются детекторы ионизирующих излучений, сенсоры, микро- и наноэлектромеханические системы (MEMS/NEMS) и другие гибридные продукты нанотехнологий [1]. В связи с этим даже небольшие изменения его механических свойств под действием внешних факторов становятся существенными, а их изучение – актуальным. Облучение кардинальным образом изменяет состояние подсистемы структурных дефектов и, соответственно, влияет на физико-механические свойства монокристаллического кремния. Изменение микротвердости полупроводниковых материалов в процессе облучения исследовано достаточно подробно [2–4], однако другие прочностные характеристики (трещиностойкость, микрохрупкость и т. д.) практически не исследовались. Не изучалось также влияние примесей на изменение прочностных характеристик в процессе облучения.

В настоящей работе исследовалось влияния облучения электронами (энергия 4 МэВ, доза  $\Phi = 5 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) и нейтронами (доза  $\Phi = 5 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ ) на физико-механические свойства кремния, легированного Ge при выращивании из расплава по методу Чохральского. Облучение образцов нейтронами проводилось при температуре не выше 70 °С в канале реактора ВВР-Ц. Легирование монокристаллов германием осуществлялось посредством введения его навески в расплав кремния. Концентрация Ge в образцах, определенная методом нейтронно-активационного анализа, варьировалась в диапазоне  $3 \cdot 10^{18} - 1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Концентрация междоузельного кислорода ( $N_O$ ), измеренная по спектрам ИК поглощения, во всех исследованных образцах была  $\sim 9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Монокристаллы имели удельное сопротивление образцов  $\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Облучению подвергались также нелегированные германием образцы с идентичными параметрами.

Измерения микротвердости ( $H$ ) проводились на приборе ПМТ-3 по стандартной методике. 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 50–200 г. При этом погрешность измерения микротвердости составляла 3 % (с доверительной вероятностью 0,95). Микрохрупкость ( $Z$ ) определялась по стандартной методике [5] с погрешностью 5–7 %. Рассчитывались также коэффициент вязкости разрушения (трещиностойкость)  $K_{IC}$  и эффективная энергия разрушения  $\gamma$ , оцениваемые по длине радиальной трещины согласно формулам [6]:

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

где  $E$  – модуль Юнга (для кремния  $1,5 \cdot 10^{11}$  Па),  $L$  – длина трещины. Погрешность измерений  $K_{IC}$  и  $\gamma$  составляла 8 %.

С ростом концентрации германия микротвердость как исходных, так и облученных монокристаллов кремния снижалась (рис. 1), причем наиболее сильно этот эффект выражен в нейтронно-облученных образцах. Эффект разупрочнения при легировании кремния германием наблюдался ранее в работе [7] и обусловлен, вероятнее всего, увеличением длины ковалентной связи вследствие возрастания параметра решетки в Si:Ge, что приводит к снижению энергии межатомных связей и, соответственно, к уменьшению микротвердости.

Легирование Ge подавляет эффект радиационного упрочнения в кремнии. Отметим, что при облучении электронами указанный эффект устойчиво наблюдался только в нелегированных германием образцах. При  $N_{Ge} = 3 \cdot 10^{19}$  см<sup>-2</sup> и выше облучение не изменяло величину микротвердости (кривые 1, 2 рис. 1), а в образцах с концентрацией германия  $3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-2</sup> изменение  $H$  (~3 %) было близко к погрешности измерения.

В облученных электронами образцах имеет место нормальный (гауссов) закон случайного распределения величин микротвердости с шириной  $\Delta H \sim 3$  %, что совпадает со значениями  $\Delta H$ , характерными для исходных необлученных монокристаллов кремния. В облученных нейтронами образцах полуширина случайного распределения значений микротвердости возрастала и его не возможно было описать гауссовым

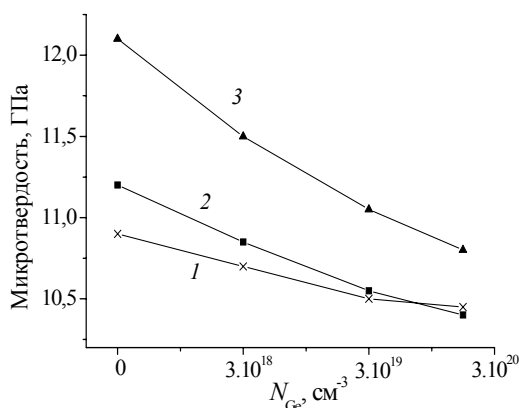


Рис. 1. Зависимость микротвердости от концентрации примеси германия для исходных (1), облученных электронами дозой  $1 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup> (2) и нейтронами дозой  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Нагрузка 100 г

распределением (особенно при малых нагрузках), что свидетельствует о неоднородности материала и наличии в нем областей разупорядочения (с размерами ~ 1–5 мкм, сравнимыми с размером отпечатка при малых нагрузках). Причем при увеличении дозы свыше  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup> полуширина случайного распределения микротвердости снижалась, что указывает на перекрытие областей разупорядочения. Легирование кремния германием приводило к сужению случайного распределения значений микротвердости.

Механизм радиационного упрочнения до настоящего времени однозначно не установлен. Предполагается [8], что дефектами, ответственными за радиационное упрочнение, являются точечные дефекты, поглощающиеся на дислокациях.

Предполагается, что ими могут быть междоузельные атомы. С этой точки зрения можно логично объяснить полученные нами экспериментальные результаты. Так, подавление эффекта радиационного упрочнения при легировании кремния германием обусловлено, на наш взгляд, более низкой концентрацией дефектов междоузельного типа, формирующихся в процессе нейтронного облучения Si:Ge. Указанное обстоятельство обусловлено тем, что изовалентные примеси являются центрами аннигиляции дефектов междоузельного и вакансионного типа [9].

Примесь германия снижает трещиностойкость облученных электронами монокристаллов кремния (рис. 2). Эффект проявляется при концентрации германия выше

$1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  во всем диапазоне исследовавшихся нагрузок. Аналогичное влияние примесь Ge оказывает и на эффективную энергию разрушения  $\gamma$ .

Несколько иной характер влияния примеси Ge на микрохрупкость кремния. При нагрузках 100 г и выше значения  $Z$  в контрольном материале и Si:Ge практически совпадали. Существенный рост (до 50 %) микрохрупкости при легировании германием наблюдался только на малых нагрузках (табл. 1). Легирование германием также приводило к существенному увеличению доли разрушенных при индентировании отпечатков особенно при малых нагрузках. Так при нагрузке 50 г в Si:Ge с  $N_{\text{Ge}}$  от  $3 \cdot 10^{19}$  до  $1,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  доля разрушенных отпечатков (4 и 5 баллы микрохрупкости согласно [5]) достигала 27–30 %, в то время как в контрольном материале она не превышала 5 %. При увеличении нагрузки до 200 г доля разрушенных отпечатков составляла ~ 80 % во всех исследовавшихся образцах.

При увеличении концентрации Ge возрастает количество сколов вокруг отпечатка, при этом размеры сколов уменьшаются. Так в контрольном материале обычно наблюдаются одиночные крупные сколы. В монокристаллах с  $N_{\text{Ge}} = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  количество сколов достигает 3, но их размеры существенно меньше.

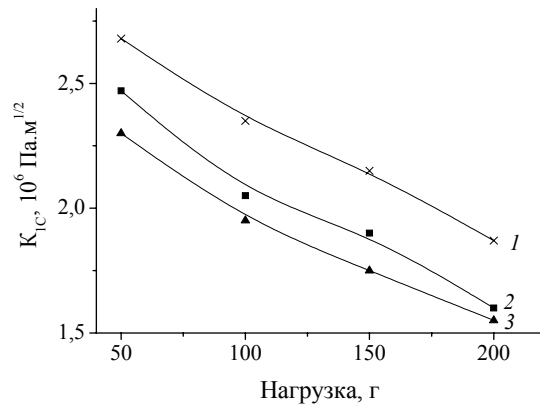


Рис. 2. Зависимость трещиностойкости  $K_{IC}$  облученного электронами  $p$ -Si:Ge от нагрузки. Доза  $\Phi = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Содержание германия,  $\text{см}^{-3}$ : 1 – 0; 2 –  $3 \cdot 10^{19}$ ; 3 –  $1,5 \cdot 10^{20}$

Таблица 1

**Микрохрупкость (в баллах) образцов, облученных электронами  $\Phi=1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$**

Номер образца	$N_{\text{Ge}}, \text{ см}^{-3}$	Микрохрупкость при нагрузке, баллов		
		50 г	100 г	200 г
1	0	1,9	3,4	4,2
2	$3 \cdot 10^{18}$	2,3	3,4	4,2
3	$3 \cdot 10^{19}$	2,9	3,6	4,1
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	2,9	3,5	4,0

В монокристаллах с максимальной концентрацией германия отпечаток теряет свою форму (разрушается) вследствие очень большого количества мелких сколов.

Объяснить полученные экспериментальные результаты можно учитывая тот факт, что в кремнии, легированном германием, присутствуют поля упругих напряжений, перекрытие которых наблюдается при концентрациях  $(1-3) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [10]. При  $N_{\text{Ge}} \sim 1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  атомы германия распределены в кристалле неоднородно, формируются области с повышенной концентрацией изовалентной примеси, что приводит к замедлению роста деформационного потенциала в Si:Ge и выходу его на на-

существование. Указанные деформационные поля способствуют образованию трещин и сколов. При больших нагрузках внешние упругие напряжения существенно превосходят внутренние (обусловленные атомами германия) упругие напряжения, поэтому влияние Ge на прочностные характеристики кремния при нагрузке 200 г не велико.

Отметим, что облучение электронами слабо влияет на микрохрупкость кремния – она возрастает (на 10–12 %) только при максимальной использованной нагрузке 200 г. Это обусловлено, вероятнее всего, тем, что при электронном облучении вводятся только точечные дефекты. Протяженные дефекты при таком облучении не формируются и, соответственно, не генерируются поля упругих напряжений, способные снижать микрохрупкость материала.

С другой стороны, при облучении кремния нейтронами наблюдается формирование областей разупорядочения, состоящих из насыщенного многовакансионными комплексами ядра и оболочки, содержащей комплексы вакансий с примесями [11]. Вокруг областей разупорядочения формируются поля упругих напряжений, способные существенно влиять на прочностные характеристики материалов. Действительно, облучение нейтронами приводило к увеличению микрохрупкости монокристаллов при всех использованных нагрузках (табл. 2, 3). Легирование германием подавляло указанный эффект. В Si:Ge ниже была и доля разрушенных при индентировании отпечатков. Так, в контрольном материале при  $\Phi > 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  она варьировалась от 45–50 % (при нагрузке 50 г) до 90–95 % (при нагрузке 200 г), а в Si:Ge с  $N_{\text{Ge}}$ , превышающей  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при том же флюенсе нейтронов этот параметр не превышал 30 % (при нагрузке 50 г) и 75 % (при нагрузке 200 г). Атомы германия в монокристаллическом кремнии являются центрами аннигиляции дефектов междоузельного и вакансионного типа [9], что приводит к уменьшению размеров областей разупорядочения и, соответственно, к подавлению полей упругих напряжений, создаваемых областями разупорядочения. Указанное обстоятельство и обуславливает снижение микрохрупкости нейтронно-облученного Si:Ge.

Таблица 2

**Микрохрупкость (в баллах) образцов, облученных нейтронами  $\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$**

Номер образца	$N_{\text{Ge}}, \text{ см}^{-3}$	Микрохрупкость при нагрузке, баллов		
		50 г	100 г	200 г
1	0	3,4	4,0	4,6
2	$9 \cdot 10^{18}$	2,9	3,7	4,2
3	$3 \cdot 10^{19}$	2,9	3,2	3,9
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	2,8	3,1	3,8

Таблица 3

**Микрохрупкость при нагрузке 100 г. образцов, облученных нейтронами**

Номер образца	$N_{Ge}, \text{см}^{-3}$	Микрохрупкость, баллов		
		$\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{см}^{-2}$	$\Phi = 1 \cdot 10^{17} \text{см}^{-2}$	$\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2}$
1	0	3,7	4,0	4,0
2	$9 \cdot 10^{18}$	3,3	3,7	3,9
3	$3 \cdot 10^{19}$	3,2	3,2	3,5
4	$1,5 \cdot 10^{20}$	3,1	3,1	3,6

Отжиг при 350 °С облученных электронами монокристаллов Si приводил к восстановлению величин микротвердости  $H$ , микрохрупкости  $Z$  и трещиностойкости  $K_{1C}$  до значений, характерных для исходного необлученного кремния. Отжиг нейтронно-облученных монокристаллов также приводил к исчезновению эффекта радиационного упрочнения нейтронно-легированных монокристаллов Si:Ge, наблюдавшемуся в [3], и возвращению величин микротвердости к значениям, характерным для исходного (необлученного) кремния.

Таким образом, установлено, что изовалентная примесь германия снижает трещиностойкость монокристаллов кремния и приводит к увеличению микрохрупкости Si:Ge. Экспериментальные результаты объяснены с учетом влияния полей упругих напряжений, создаваемых атомами Ge в монокристаллах кремния. Показано, что формирующиеся при облучении нейтронами области пространственного заряда увеличивают микрохрупкость монокристаллов кремния. Изовалентная примесь Ge подавляет указанный эффект.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Под ред. А. Л. Асеева. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 368 с.
2. Березина, Г. М. Изменение микротвердости кремния при низкотемпературном отжиге / Г. М. Березина, Ф. П. Коршунов, Л. И. Мурин // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 4. С. 683.
3. Вабищевич, С. А. Подавление радиационного упрочнения кремния, легированного германием / С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, Д. И. Бринкевич // Физика и химия обработки материалов. 2006. № 4. С. 12.
4. Головин, Ю. И. Влияние типа и концентрации легирующей примеси на динамику бета-индуцированного изменения микротвердости кремния / Ю. И. Головин, А. А. Дмитриевский, Н. Ю. Сучкова // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 1. С. 26.
5. 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.
6. Колесников, Ю. В. Механика контактного разрушения / Ю. В. Колесников, Е. М. Морозов. М.: Наука, 1989. 220 с.
7. Бринкевич, Д. И. Влияние примесей IIIВ и IV групп Периодической системы на микротвердость монокристаллического кремния / Д. И. Бринкевич, С. А. Вабищевич, В. В. Петров // Микроэлектроника. 1997. Т. 26, № 4. С. 297.
8. Реутов, В. Ф. О вкладе нанокластеров в радиационное упрочнение металлов / В. Ф. Реутов // Физика металлов и металловедение. 2003. Т. 96. № 6. С. 92.
9. Khirunenko, L. I. Oxygen in silicon doped with isovalent impurities / L. I. Khirunenko, Yu. V. Pomozov, M. G. Sosnin, V. K. Shinkarenko // Physica B: Condensed Matter. 1999. V. 273–274. P. 317.
10. Горбачева, Н. И. Структурное несовершенство монокристаллического кремния, легированного германием / Н. И. Горбачева [и др.] // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 5. С. 994.

11. Физические процессы в облученных полупроводниках / Под ред. Л.С.Смирнова. Новоси-  
бирск: Наука, 1977. 256 с.

12. Вабищевич, С. А. Микротвердость пластин кремния, прошедшего геттерирующую  
термообработку / С. А. Вабищевич, Н. В. Вабищевич, Д. И. Бринкевич // Перспективные материа-  
лы. 2005. № 2. С. 20.