

УДК 546.28:621.315.592

МИКРОТВЕРДОСТЬ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ СОДЕРЖАЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ РАСПЛАВОВ

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

**Беларусский государственный университет,
220050 Беларусь, г. Минск, пр. Ф.Скорины, 4*

***Полоцкий государственный университет,
211440 Беларусь, Витебская область, г. Новополоцк, ул. Блохина, 29*

В настоящей работе приводятся результаты изучения микротвердости монокристаллов Si и Ge, легированных редкоземельными примесями (Dy, Er, Nd) в процессе выращивания по методу Чохральского. Исследования показали, что редкоземельные (Dy, Er) снижают микротвердость монокристаллического кремния, являясь эффективными геттерами для фоновых технологических примесей. Введение в материал редкоземельной примесью Nd ведет к упрочнению выращенных монокристаллов Ge, что вероятнее всего, обусловлено взаимной компенсацией полей упругих напряжений, создаваемых примесными атомами неодима и фосфора.

Современное исследование полупроводников, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ) преследует в основном задачу изучения возможности получения полупроводниковых материалов с новыми свойствами [1]. Ранее установлено, что РЗЭ в Si и Ge ведут себя как изоэлектронные (нейтральные) центры, однако не менее важным является то, что редкоземельные элементы способны активно влиять на концентрацию и распределение других примесей и дефектов в монокристаллах. В частности известно, что, являясь стоками для компонент собственных точечных дефектов и примесей, лантаноиды в Si повышают термостабильность и радиационную стойкость монокристаллов [2], подавляют генерацию термодоноров в Si [3,4].

Целью настоящей работы являлось исследование микротвердости монокристаллов Si и Ge, выращенных из расплава, содержащего РЗЭ.

Методика эксперимента

В настоящей работе исследовались монокристаллы кремния и германия n-типа, легированные редкоземельными элементами (Dy, Er, Nd) в процессе выращивания по методу Чохральского (Cz-Si). Легирование примесями осуществлялось путем введения навесок соответствующих элементов в расплав. Концентрация РЗЭ в кремнии, определенная методом нейтронно-активационного анализа, не превышала 10^{14} см⁻³ (предел разрешения методики). 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 [5], измерения проводили вдоль кристаллографического направления

<111>. Относительная погрешность измерения микротвердости для различных образцов составляла 3-5%. Микрохрупкость материала оценивали по пятибальной шкале согласно методике [5].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены результаты измерения микротвердости (H) Si и Ge, выращенных по методу Чохральского. Зависимости H от нагрузки на индентор (P) для всех исследованных образцов имели вид, характерный для непластичных (твердых) кристаллов: H уменьшалась на 2-5 % при увеличении нагрузки от 50 до 100 г; а при дальнейшем возрастании нагрузки — практически не изменялась. Отмеченное уменьшение H эффективнее проявлялось в образцах с большей по абсолютному значению микротвердостью. Повышенные значения микротвердости характерны для нелегированных образцов кремния и германия, легированного примесью Nd.

Кремний. Содержание технологических примесей кислорода и углерода в кремнии контролировалось методом ИК-поглощения. Концентрация углерода была близка к пределу разрешения ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) используемой методики. Содержание кислорода практически не зависело от места образцов в слитке и составляло величину $\sim 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

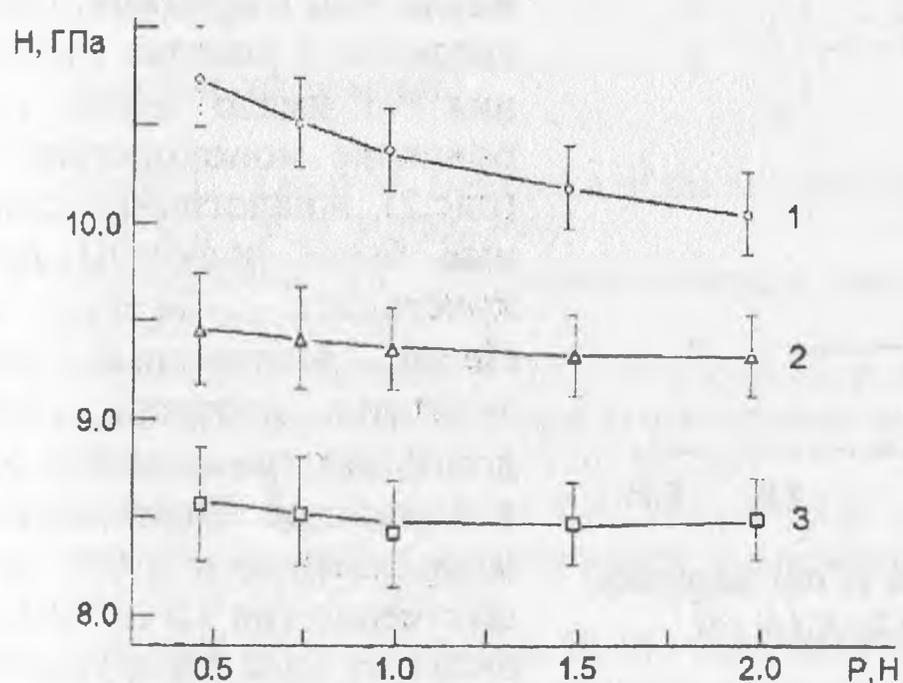


Рис. 1. Зависимость микротвердости H от нагрузки P для кремния контрольного Si:P (1), Si:P,Dy (2) Si:P,Er (3).

Легирование кремния редкоземельными элементами (Dy, Er) приводило к существенному (на 10-12 %) уменьшению величины микротвердости монокристаллов (рис.1). Аналогичные результаты для кремния, выращенного бестигельной зонной плавкой, были получены ранее [6].

Как отмечалось ранее, микротвердость кремния чувствительна к наличию в материале технологических примесей, в частности кислорода и углерода [7-9]. Атомы кислорода эффективно взаимодействуют с дислокациями, препятствуя их размножению при деформациях, что приводит к упрочнению кристаллов.

Уменьшение H кремния при легировании редкоземельными элементами может быть обусловлено геттерированием лантаноидами технологических примесей кислорода и углерода в расплаве [10]. Присутствие РЗЭ в расплаве приводит также к снижению концентрации ростовых В-дефектов в выращенных монокристаллах.

Более низкие значения H в Si:Er, обусловлены тем обстоятельством, что наилучшие результаты по очистке кремния следует ожидать при легировании элементами из конца ряда лантаноидов [11]. Это может быть обусловлено тем, что РЗЭ из конца лантаноидного ряда, например Er, испаряются менее интенсивно из расплава, что приводит к более равномерному распределению их в расплаве и более эффективному геттерированию ими технологических примесей.

Поскольку для оценки стойкости полупроводниковых материалов к механической обработке важным параметром является микрохрупкость, был проведен ка-

чественный анализ микрохрупкости исследуемых образцов. Для определения данного параметра воспользовались стандартной методикой описанной ранее [6]. Экспериментальные результаты показали, что при легировании кремния редкоземельными элементами имеет место тенденция к снижению как микротвердости, так и микрохрупкости материала (табл.).

Т а б л и ц а. Средние баллы микрохрупкости монокристаллов кремния

| материал | микрохрупкость |
|----------|----------------|
| Si | $4,2 \pm 0,4$ |
| Si:Dy | $3,5 \pm 0,3$ |
| Si:Er | $3,2 \pm 0,3$ |

Германий. Микротвердость германия по данным разных авторов лежит в интервале от 6,5 до 7,8 ГПа и определяется видом и типом легирующей примеси. Напряжение Пайерлса составляет 2,12-2,78 ГПа.

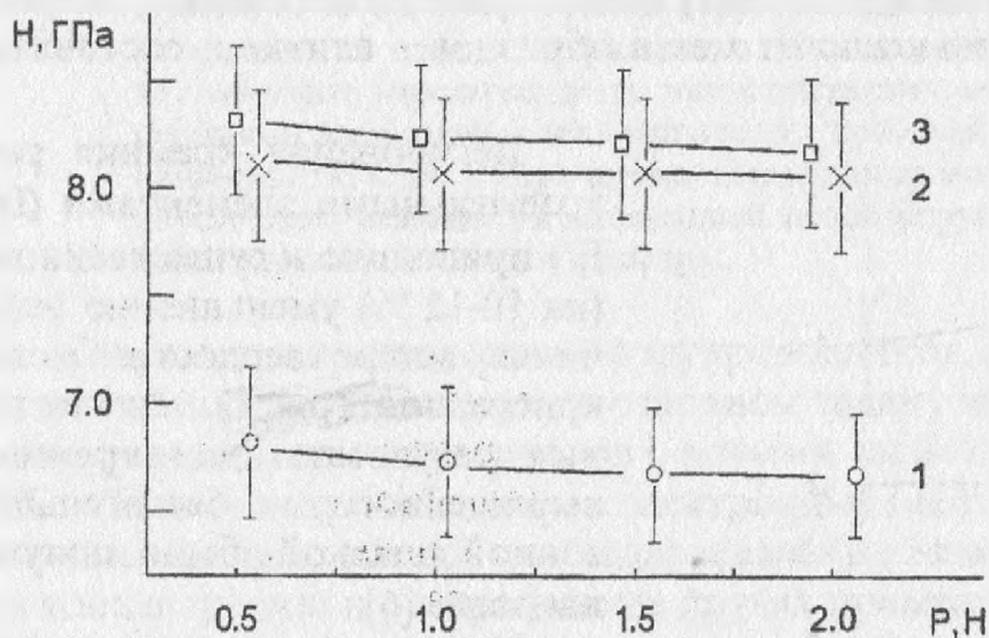


Рис.2. Зависимость микротвердости H от нагрузки P для германия $Ge:P$ (1), $Ge:Sb$ (2) и $Ge:Nd,P$ (3).

Согласно приведенным ниже экспериментальным данным лантаноиды в Ge ведут себя иначе, чем в кремнии. При введении в расплав германия Nd имело место упрочнение монокристаллов (рис.2). Аналогичные данные были получены для кристаллов $Ge:Ho$ и $Ge:Gd$. Интересные результаты получены для донорных примесей P и Sb в германии. Оказывается микротвердость n-Ge существенно (на 12-15 %) зависит от вида легирующей примеси: фосфор снижает, а сурьма увеличивает микротвердость монокристаллов германия (рис.2). Вероятнее всего, это обусловлено влиянием полей упругих напряжений. Как известно, ковалентный радиус фосфора (1,1 Å) существенно меньше ковалентного радиуса Ge (1,22 Å), что должно приводить к возникновению в $Ge:P$ деформаций сжатия, снижающих напряжение Пайерлса и приводящих к падению микротвердости. Деформационные поля в $Ge:Sb$ имеют противоположный знак (деформации растяжения), что способствует упрочнению кристалла.

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 [11]. Причем характер этого изменения зависит не только от концентрации РЗЭ в расплаве, но и в большей степени от условий выращивания и последующей термической обработки [4,10]. С другой стороны, примеси (как и дефекты) эффективно влияют на прочностные характеристики полупроводников, причем одни из них, например O и N в кремнии, упрочняют кристалл, другие же (Ge в кремнии; Mg, Ca и Ba в германии) снижают микротвердость.

Различное влияние лантаноидов на микротвердость Si и Ge обусловлено, на наш взгляд, следующим. В кремнии, как мы отмечали выше, атомов РЗЭ не обнаружено, т.е. вследствие низких значений коэффициентов распределения лантаноиды в монокристалл из расплава не попадают. Снижение микротвердости в этом случае обусловлено геттерирующим эффектом РЗЭ в расплаве.

В монокристалл же Ge примесь РЗЭ из расплава попадает, причем лантаноиды располагаются вблизи атомов фосфора [12]. Поскольку ковалентный радиус атомов РЗЭ превышает ковалентный радиус атомов Ge, то при таком коррелированном расположении лантаноиды должны компенсировать создаваемые атомами фосфора упругие деформационные поля и, соответственно, упрочнять кристалл.

Выводы

Проведенные исследования показали, что редкоземельные элементы (Dy, Er) снижают микротвердость монокристаллов кремния. Это обусловлено тем, что примеси РЗЭ являются эффективными геттерами для фоновых технологических примесей.

Легирование германия редкоземельной примесью Nd ведет к упрочнению выращенных монокристаллов, что вероятнее всего, связано с взаимной компенсацией полей упругих напряжений, создаваемых примесными атомами неодима и фосфора.

Список литературы

1. Delerue C., Lanoo M. Description of the rare-earth impurities in semiconductors// Phys. Rev. Lett. 1991. V.67, N 21. P.3006-3009.
2. Мильвидский М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М: Наука, 1986, - 144с.
3. Баграев Н.Т., Власенко Л.С., Волле В.М. и др. Термостабильность кремния, легированного примесями РЗЭ при выращивании методом Чохральского// Журнал технической физики. 1984. Т.54, N 1. С.207-208.
4. Карпов Ю.А., Мазуренко В.В., Петров В.В. и др. О взаимодействии атомов редкоземельных элементов с кислородом в кремнии// Физика и техника полупроводников. 1984. Т.18, N 2. С.368-369.
5. Концевой Ю.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Э.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. М.: Радио и связь. 1982. - 240 с.
6. Бринкевич Д.И., Вабищевич С.А. Микротвердость кремния, легированного изовалентными и редкоземельными примесями// Неорганические материалы. 1994. Т.30. N 5. С.599-602.
7. Sumino K. Dislocations and mechanical properties of silicon// Mater. Sci. and Eng. B.. 1989. V.4, N 1-4. P.335-341.
8. Harada H., Sumino K. Indentation rosettes and dislocation locking by oxygen in silicon// J. Appl. Phys., 1982. V.53. N 7. P.4838-4842.
9. Sumino K. Interaction of dislocations with impurities and its influence on the mechanical properties of silicon crystals// "Defect Semiconductors. Symp., Boston, Mass., Nov., 1982." N.Y. e.a. 1983. P.307-321.
10. Borschensky V.V., Brinkevich D.I., Petrov V.V., Prosolovich V.S. Monocrystal dislocationless Si:Ge, grown from the melt with Gd impurity// Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Rare Earth Doped Semicond.. Pittsburgh. V.301. 1993. P.73-78.
11. Мастеров В.Ф., Захаренков Л.Ф. Редкоземельные элементы в полупроводниках A³B⁵// Физика и техника полупроводников. 1990. Т.24, N 4. С.610-630.
12. Алимов О.М., Петров В.В., Харченко Т.Д., Явид В.Ю. Особенности легирования германия фосфором в присутствии неодима// Неорганические материалы. 1996. Т.32. N 10. С.1165-1167.