

Влияние электрического поля на дислокационную структуру кремния при индентировании в воде

© А.М. Орлов, А.А. Соловьев, И.О. Явтушенко, А.А. Скворцов

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: OrlovAM@ulsu.ru, SolovyevAA@ulsu.ru

(Поступила в Редакцию 4 февраля 2008 г.
В окончательной редакции 11 марта 2008 г.)

Отражены основные результаты исследований механических свойств (включая дислокационную структуру) монокристаллического кремния при его индентировании в воде в электрическом поле. Определена ключевая роль области пространственного заряда в изменении ширины царапины (скрайба) и максимального пробега дислокаций в выделенных линиях скольжения.

PACS: 61.72.Lk, 61.72.Ff, 61.72.Cc, 62.20.mt, 62.20.Qr

1. Введение

Известно, что воздействие разных внешних факторов на полупроводниковые кристаллы может влиять на их физико-химические свойства, в том числе на поведение линейных дефектов, обычно возникающих в процессе различных видов технологических циклов обработки. В литературе проанализированы многие аспекты этой проблемы [1–5], однако роль водных растворов в развитии дислокационной структуры практически не рассмотрена. Поэтому настоящая работа посвящена изучению электрокапиллярных явлений на динамику дислокаций и изменение поверхностных свойств монокристаллов кремния.

2. Методика проведения эксперимента

Источником образцов для исследований ($\sim 15 \times 10 \times 0.4$ mm) служили стандартные 76 mm пластины бездислокационного *n*-кремния ($\rho = 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$),

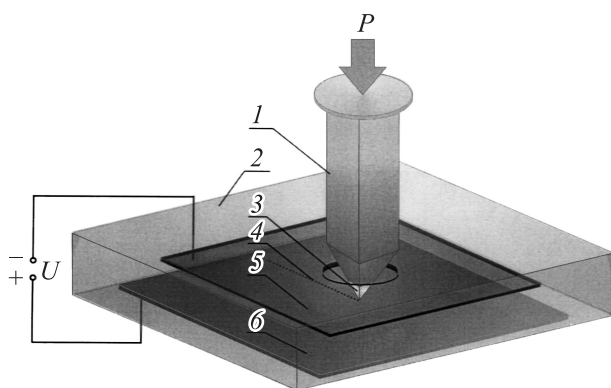


Рис. 1. Установка для скрайбирования в дистиллированной воде в электрическом поле. 1 — индентор, 2 — емкость, заправляемая дистиллированной водой, 3 — алмазная пирамидка, 4 — царапина (скрайб), 5 — графитовый верхний электрод, 6 — образец кремния (нижний электрод).

приготовленные из легированного фосфором монокристаллического слитка, выращенного по методу Чохральского в направлении [111]. Подготовленный образец являлся одним из электродов, контактирующим активной поверхностью с дистиллированной водой ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \sim 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$). Электрический контакт между кремниевым образцом и токопроводом осуществлялся с помощью галлий-индиевой пасты, наносимой на обратную сторону кремниевой пластинки, изолированной от воды парафином по периметру исследуемого образца. Вторым электродом служила графитовая пластинка спектральной чистоты. Использовалась потенциостатическая схема питания: между электродами подавалось постоянное электрическое напряжение различной полярности (от -20 до $+60$ V). Принципиальная схема применяемой в опытах установки представлена на рис. 1.

Индентирование проводилось ребром алмазной пирамидки¹ на фронтальной поверхности (111) каждого исследуемого образца вдоль направления [110] под нагрузкой 1 N с фиксированной скоростью $57.5 \mu\text{m/s}$. Ширина каждой царапины (скрайба) измерялась в нескольких местах. Усреднение проводилось по 8–10 точкам каждой из трех дублирующих царапин.

После контрольных измерений образцы помещались в муфельную электропечь, нагретую до температуры опыта. Перемещение дислокаций инициировалось изотермическим отжигом на воздухе при $T = 923 \pm 5$ K в течение 180 min с последующим извлечением образцов из электропечи. Анализу подвергались дислокации в нескольких (7–10) выделенных линиях скольжения с последующим их усреднением. Выявление дислокаций осуществлялось с помощью стандартного селективного травителя CP-4 [6]. Отсчет глубины пробега дислокаций вдоль линий скольжения проводился от ближайшего края царапины оптического микроскопа МИИ-4 с окуляр-микрометром МОВ-1-15^х.

¹ Угол между гранями алмазной пирамидки равен 90° .

3. Результаты исследований и их обсуждение

При индентировании кристалла образуется большое количество микротрещин, во многом определяющих ширину скрайба и вводимые внутренние упругие напряжения [6,7]. При этом результат скрайбирования оказывается зависящим от среды погружения образца. Действительно, в процессе проводимых нами исследований отчетливо фиксируется увеличение ширины скрайба h при индентировании кристалла в дистиллированной воде по сравнению с опытами, проводимыми на воздухе (26.5 ± 0.8 и $24.2 \pm 0.9 \mu\text{m}$ соответственно). Вместе с тем в воде максимальное удаление дислокаций ($x \approx 121 \pm 5 \mu\text{m}$) от концентраторов напряжений вдоль линии скольжения оказывается сопоставимым с соответствующим разбегом при индентировании кристалла на воздухе ($127 \pm 3 \mu\text{m}$). Все это указывает на изменение приповерхностных свойств кремния при соприкосновении с жидкостью и идентичность результирующих упругих напряжений в вершинах микротрещин, полученных в разных условиях, а следовательно, и на незначительность роли расклинивающих эффектов в процессе формирования микротрещин.

Вместе с тем краевой угол смачивания α во многом определяет такие параметры, как смачиваемость, поверхностное натяжение контактирующего с жидкостью кристалла, расклинивающий эффект. Действительно, в случае уменьшения α следует ожидать усиления расклинивающего эффекта, более сильного развития микротрещин, повышения упругих напряжений в их вершинах и, как следствие, более глубокого проникновения дислокаций вдоль линий скольжения в кристалл. Однако эти предположения требуют экспериментального подтверждения и серьезного анализа.

Нами установлено, что наложение электрического поля в отличие от простого скрайбирования приводит к более радикальной трансформации анализируемых параметров (рис. 2), меняющихся экстремально и синхронно. Мы попытались связать наблюдаемые изменения h и x с электрокапиллярным явлением [8], отражающим связь энергетического состояния контактирующей с водой поверхности Si с потенциалом U ,

$$-\frac{d\sigma_{13}}{dU} = q, \tag{1}$$

где σ — поверхностное натяжение [N/m], U — потенциал электрода [V], q — заряд на границе [C]. Здесь и далее подстрочный индекс 1 относится к кремнию, 2 — к воздуху, 3 — к воде.

Однако в наших условиях провести непосредственную оценку величины σ_{13} не представляется возможным. Поэтому об энергетическом состоянии поверхности Si мы судили по краевому углу смачивания α

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{12} - \sigma_{13}}{\sigma_{23}}, \tag{2}$$

изменение которого контролируется поверхностным натяжением воды на границе с кремнием.

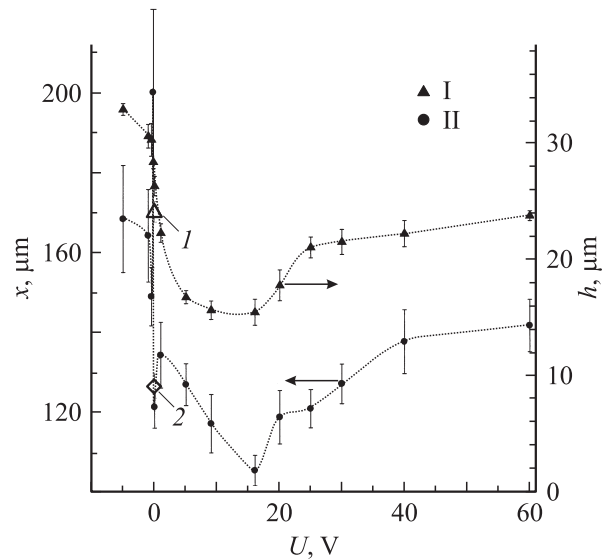


Рис. 2. Зависимость ширины скрайба h (I) и максимального пробега X дислокаций (II) в выделенной линии скольжения от электродного потенциала. Точки 1 и 2 соответствуют ширине скрайба и максимальному пробегу дислокаций при индентировании на воздухе.

Измерение краевого угла всегда осуществлялось на свежеприготовленных, освобожденных от окисла образцах Si, ориентированных строго горизонтально. Для этого исследуемые пластинки кремния в течение 120 s обрабатывались 48% плавиковой кислотой и промывались дистиллированной водой. Сразу после извлечения из воды образцы устанавливались на контактную Ga–In-площадку предметного столика с последующим нанесением на поверхность Si одной капли дистиллированной воды. Токоподвод к воде обеспечивался спектрально-чистым графитовым электродом диаметром 0.5 mm. Между электродами подавался фиксированный потенциал выбранного интервала ($-10 - +60$ V). Время поляризации любого образца с каплей не превышало 60 s.

На рис. 3 приведены типичные значения краевых углов смачивания, полученные по результатам компьютерной обработки цифровых фотоснимков, часть из которых (для иллюстрации) при согласованных U представлена здесь же. Видно, что при анодной поляризации кремния с увеличением U капли все больше растекаются по его поверхности при уменьшении α .

С учетом (1) и (2) трансформация краевого угла смачивания может быть связана лишь со стремлением капли перейти в новое равновесное состояние, определяемое измененным значением поверхностного натяжения воды на границе с кремнием.

Внешняя электростимуляция — не единственная причина растекания капли. Улучшение смачиваемости аналогичной поверхности Si в отсутствие внешнего электрического поля происходит и при длительном контакте капли с образцом (вставка на рис. 3). Так, анодная поляризация кремния при $U = 5$ V приводит к такому

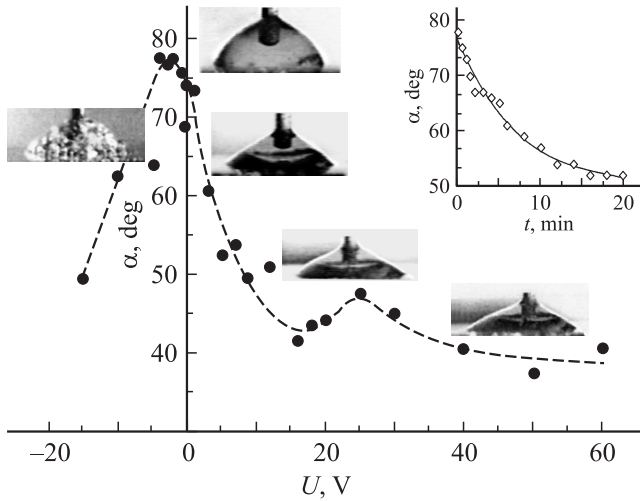


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания α (без учета самопроизвольного растекания капли за 1 min) кремния водой от подаваемого на электроды потенциала. Приведены также фотографии капель на различных напряжениях. На вставке — зависимость краевого угла смачивания α кремния водой от времени без приложения поля.

же снижению α , как и пребывание капли ($U = 0$ V) на предварительно протравленной поверхности Si в течение 26 min. Следовательно, при длительном контакте с водой временной параметр оказывает большое влияние на характер изменения $\alpha(U)$. Именно поэтому в наших опытах измерительный процесс при определении краевого угла смачивания длился не более 1 min, при этом вклад временного параметра не превышал 5%.

Учитывая жесткую взаимосвязь уравнений (1) и (2), следовало бы ожидать синхронного изменения всех исследуемых параметров (h , x и α) с потенциалом. Однако для кривой $\alpha(U)$ эта согласованность отсутствует. Более того, для низковольтного ($U < 18$ V) участка кривой $\alpha(U)$ зафиксировано нарушение взаимосвязи краевого угла смачивания с двумя другими параметрами.

Так, согласно (2), увеличение смачиваемости поверхности кремния при приложении потенциала (рис. 3) непосредственно связано с уменьшением σ_{13} , вызванным перераспределением зарядов (см. (1)) на поверхности кремния. Но уменьшение σ_{13} должно было бы привести к увеличению ширины дефектной области. Вместе с тем экспериментальные результаты (рис. 2) свидетельствуют об обратном, что указывает на доминирующее упрочнение более глубоких по отношению к самой поверхности приповерхностных областей кристалла, контролируемых областью пространственного заряда (ОПЗ).

Несмотря на это, отчетливо проявляется синхронное изменение всех анализируемых параметров x , h и α в районе экстремального изменения $U \approx 12-22$ V. По-видимому, именно при этих потенциалах происходит смена превалирующих механизмов, определяющих упрочнение кремния.

Подтверждением этого может служить дополнительная информация, представляемая вольт-амперными ха-

рактеристиками (ВАХ) (рис. 4). Экстремальные изменения x , h и α в диапазоне $U \approx 12-22$ V отчетливо проявляются и на ВАХ в виде экстремального выброса (кривая *b* на вставке к рис. 4). При этом для рассматриваемой марки кремния пороговым значением U следует считать напряжение 12 V, с которого начинается резкое возрастание тока. Рассмотрим процессы, отвечающие различным участкам этой кривой.

Можно полагать, что практически вся энергия электрического поля на участке 1 вольт-амперной кривой (кривая *b* на вставке к рис. 4) затрачивается на формирование ОПЗ и растущего окисного слоя, пассивирующего кремний. При одинаковой продолжительности поляризации большему потенциалу соответствуют протяженные ОПЗ и более толстые пленки окисла. Именно на этом участке завершается формирование переходного слоя SiO_x ($x < 2$) и начинается образование объемного диоксида кремния [9].

Протяженность первого участка ВАХ может легко контролироваться предварительным окислением кремния. Действительно, ВАХ, измеренные нами на образцах, предварительно подвергнутых анодному окислению в течение различного времени (кривая *c* на вставке к рис. 4), свидетельствуют о закономерном росте порогового значения U с 12 V на предварительно протравленном в HF кристалле *n*-Si до 25 V после 3 h предварительного анодирования.

Пороговые напряжения связаны с пробоем ОПЗ, который из-за неоднородности окисной пленки вначале носит точечный характер (отдельные проколы), приобретая по мере увеличения U лавинный. Развитие этого процесса сопровождается постепенным снижением электрическо-

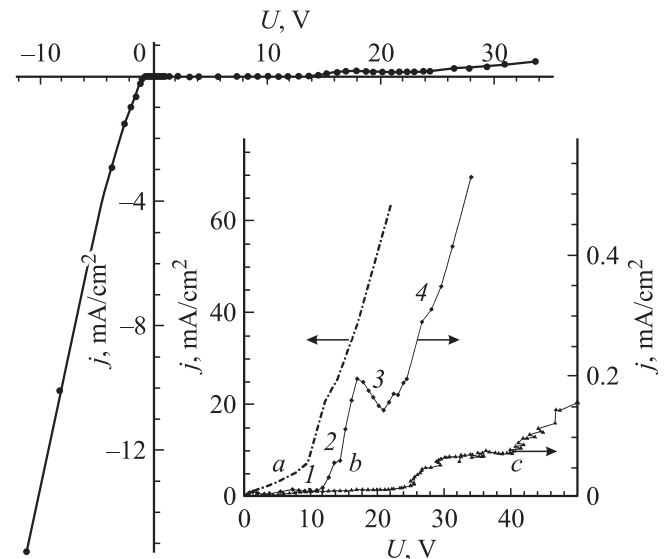


Рис. 4. ВАХ исследуемой структуры, измеренная относительно платинового электрода сравнения. На вставке — отдельные участки различных ВАХ, полученные на *n*-Si: *a* — в 2.5 N растворе HF, *b* — в дистиллированной воде без начального окисла, *c* — в дистиллированной воде с предварительным анодным окислением в течение 3 h.

го сопротивления и, следовательно, падением напряжения в области ОПЗ. В условиях потенциостатического режима поляризации это должно сопровождаться ростом тока и его плотности, что наблюдается на опыте.

Для подтверждения связи между фиксируемым пробоем (участок 2 кривой *b* на вставке к рис. 4) и ОПЗ нами были проведены дополнительные опыты с исследуемыми образцами в разбавленных растворах плавиковой кислоты (2.5 N раствор HF). Эти результаты представлены на том же рисунке кривой *a*. Плавиковая кислота, растворяя окисел, предотвращает пассивацию кремния [10], обеспечивая тем самым непосредственный его контакт с электролитом. В этих условиях любая трансформация ВАХ может быть связана лишь с изменениями в ОПЗ кремния. Видно, что отсутствие окисной пленки на кремнии и более высокая электропроводность электролита снижают величину порогового потенциала с 12 до 10 В, что убедительно указывает на природу токового всплеска на втором участке ВАХ.

На всем протяжении рассматриваемой зоны (участок 2 кривой *b* на вставке к рис. 4) темп снижения сопротивления ОПЗ преобладает над темпом роста сопротивления окисной пленки. В экстремальной точке (~ 17.8 В) происходит их выравнивание, в результате чего интенсивность лавинного пробоя достигает своего предельного значения. Так что дальнейшее изменение тока все больше контролируется возрастающим сопротивлением окисной пленки и увеличивающимся в ней падением напряжения. Снижение потенциала на границе окисел–кремний переводит лавинный пробой ОПЗ в точечный, способствуя частичному его гашению. Этот процесс, характеризующийся участком 3 на кривой *b*, сопровождается ростом результирующего сопротивления и, следовательно, падением тока. Однако протяженность и наклон этого участка кривой определяются новым явлением — пробоем окисной пленки, радикально меняющим последующий ход кривой (участок 4 кривой *b* на вставке к рис. 4). Стартовое напряжение пробоя SiO₂ преимущественно зависит от протяженности ОПЗ, толщины и качества окисного слоя.

Итак, с учетом доминирующей роли ОПЗ, определяющей механические свойства приповерхностных областей кремния, становятся понятными причины экстремального изменения ширины царапин *h* и глубины пробега *x* головных дислокаций при различных режимах скрайбирования кристалла Si в водных растворах. Принимая во внимание снижение микротвердости с увеличением концентрации носителей заряда в полупроводнике [11,12], можно заключить, что рост ОПЗ увеличивает протяженность приповерхностного слоя кремния, обладающего более высокими прочностными характеристиками. Следовательно, по мере увеличения ОПЗ с ростом *U* (до 12 В) снижается глубина погружения индентора в кристалл, как и ширина царапины. Образование микротрещин становится более затрудненным, а меньшая их протяженность снижает локализуемые в их вершинах упругие напряжения. Этим и объясняется спад

кривых *h(U)* и *x(U)* с ростом напряжения (рис. 2). Уменьшение ОПЗ приводит к обратному эффекту — возрастанию этих параметров.

При доминирующем влиянии окисла на распределение потенциала в системе окисел–полупроводник (участок 4 кривой *b* на вставке к рис. 4) напряжение на межфазной границе меняется слабо, чем и объясняется монотонный ход анализируемых кривых на рис. 2 при $U > 30$ В.

Таким образом, результаты исследований показывают, что инициированное изотермическим отжигом перемещение дислокаций в монокристаллах кремния определяется режимом индентирования их в воде. Выявлены основные закономерности изменения ширины скрайба и максимального пробега дислокаций в выделенных линиях скольжения при индентировании кристалла в воде в электрическом поле. Установлено, что изменение ширины скрайба и глубины пробега дислокаций определяется электрическим полем, воздействующим на поверхностное натяжение σ_{13} и механические свойства кристалла (твердость) в ОПЗ. При этом по сравнению с ОПЗ влияние σ_{13} и расклинивающего эффекта на *x(U)* и *h(U)* незначительно. Показано, что окисел кремния оказывает лишь косвенное влияние (через ОПЗ) на поведение анализируемых параметров. Произведена количественная оценка краевого угла смачиваемости кремния дистиллированной водой в постоянном электрическом поле.

Список литературы

- [1] В.А. Мямлин, Ю.В. Плесков. Электрохимия полупроводников. Наука, М. (1965). 338 с.
- [2] Т. Судзуки, Х. Есианага, С. Такеути. Динамика дислокаций и пластичность. Мир, М. (1989). 296 с.
- [3] И.В. Островский, Л.П. Стебленко, А.Б. Надточий. ФТТ **42**, 3, 478 (2000).
- [4] I. Yonenaga, M. Werner, M. Bartsch, U. Messerschmidt, E.R. Weber. Phys. Status Solidi A **171**, 35 (1999).
- [5] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, Н.Я. Горидько, В.М. Кравченко, А.Н. Коломиец. ФТТ **43**, 3, 462 (2001).
- [6] А.М. Орлов, А.А. Соловьев, А.А. Скворцов, И.О. Явтушенко. ФТТ **47**, 11, 1967 (2005).
- [7] C. Scandian, H. Azzouzi, N. Maloufi, G. Michot, A. George. Phys. Status Solidi A **171**, 67 (1999).
- [8] Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин, А.В. Киселев, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин. Курс физической химии. Химия, М. (1966). Т. 2. 656 с.
- [9] С.М. Репинский. ФТТ **35**, 9, 1050 (2001).
- [10] С.А. Гаврилов, А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова. ФТТ **36**, 1, 104 (2002).
- [11] А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе, Н.Г. Кутивадзе. ФТП **35**, 1, 70 (2001).
- [12] А.Б. Герасимов, Г.Д. Чирадзе. ФТП **35**, 4, 385 (2001).