

УДК 621.315.592

Образование поверхностного упрочненного слоя в бездислокационном кремнии при ультразвуковой обработке

© И.В. Островский,[¶] Л.П. Стебленко, А.Б. НадточийКиевский университет им. Тараса Шевченко (Физический факультет),
252022 Киев, Украина

(Получена 22 апреля 1999 г. Принята к печати 18 августа 1999 г.)

Изучено влияние ультразвуковой обработки на микропластические свойства приповерхностной области бездислокационного кремния. Исследования проводились на искусственно введенных дислокационных розетках. Использовался кремний *p*-типа с ориентацией поверхности [111]. Обнаружено, что ультразвуковая обработка приводит к образованию приповерхностного упрочненного слоя толщиной до 100 мкм и выходу на поверхность скоплений точечных дефектов типа вакансионных и вакансионно-примесных кластеров. Обсуждается возможный механизм наблюдаемых явлений.

1. Введение

В последние годы не ослабевает интерес к проблемам управления физическими свойствами полупроводников посредством различных обработок. Особенно это относится к кремнию [1–3], что связано с разработкой новых технологических материалов и приложений. Наряду с различными вариантами термического отжига [1,2] применяется также и ультразвук (УЗ) как метод обработки. Необходимо отметить, что если раньше использовался УЗ килогерцового диапазона частот [4,5], то сейчас используется УЗ мегагерцового диапазона частот [6–8]. Физическая основа воздействия мегагерцового УЗ на свойства полупроводников связана со взаимодействием упругоэлектрических полей УЗ с аналогичными полями протяженных, линейных и точечных дефектов, включая взаимодействие подвижных дефектов между собой. В ряде работ [6,9–12] был получен именно этот результат в различных полупроводниках. При этом метод акустического возбуждения может найти эффективное использование в случае неидеальных кристаллических решеток.

Следует подчеркнуть, что к настоящему времени хорошо изучены оптические явления, связанные с движением дислокаций в поле интенсивного ультразвука [13]. Образование поверхностного упрочненного слоя в дислокационных материалах, включая и полупроводники, при обработке поверхности образцов ультразвуком также является известным эффектом. Стандартное объяснение такого упрочнения — это увеличение концентрации дислокаций в поверхностном слое [14].

К настоящему времени накоплены данные об эффективности влияния ультразвуковой обработки (УЗО) на микродефектную структуру полупроводников [7,12,15–17]. Происходящие под действием УЗО процессы диффузии и ассоциации точечных дефектов, диссоциации комплексных центров [7] могут, по-видимому, приводить к аномальному поведению поверхностного слоя, что в свою очередь может повлиять на характер деформирования материалов.

В связи с вышеизложенным представлялось целесообразным изучить изменения, происходящие в поверхностном слое бездислокационного кремния после ультразвуковых воздействий. Поскольку известно, что форма и размер дислокационных розеток чувствительны к наличию примесей в кристалле и коррелируют с изменением его прочностных свойств [18], исследования проводились на искусственно введенных дислокационных розетках. В качестве объекта для исследования использовался бездислокационный кремний, который, как известно, является наиболее технологичным и дешевым полупроводниковым материалом, составляющим базу современной микроэлектроники.

2. Эксперимент и обсуждение

Для экспериментов использовались образцы *p*-типа, выращенные по методу Чохральского. Один из образцов (см. таблицу) подвергался также нейтронному легированию с последующим термоотжигом, что позволяло изменять исходную концентрацию точечных дефектов. Образцы кремния имели форму параллелепипеда с размерами граней $\sim (0.5 \times 0.5 \times 1.0)$ см. Для снятия следов резки и устранения напряженно-деформированного слоя образцы подвергались химической полировке в растворе следующего состава $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} = 3 : 1 : 1$. Скорость полировки составляла величину 8 мкм/мин. В исследуемых образцах изучалась поверхность с кристаллографической ориентацией {111}.

Для изучения дислокационных розеток, дающих информацию об изменениях прочностных свойств поверхности в процессе микропластической деформации кристаллов, на микротвердомере ПМТ-3 при комнатной температуре и нагрузке на индентор $P = 200$ гс на поверхность образца наносилось порядка двадцати отпечатков для каждого исследования. Затем образцы подвергались воздействию УЗ колебаний.

К образцам со стороны меньшей грани приклеивался пьезокерамический преобразователь. На него подавалось

[¶] E-mail: iostrov@genphys.ups.kiev.ua

Зависимость длин лучей дислокационных розеток от длительности ультразвуковой обработки образцов кремния

№	Образцы	ρ , кОм · см	Время УЗО, ч	Длина лучей, мкм	Условия опыта
7N	B	7.5	0	125	Без УЗО
8N	B	7.5	0.5	100	Инденитрование до УЗО
2N	B	7.5	4	80	Инденитрование до УЗО
1N	B	7.5	4	60	Инденитрование после УЗО
4N	n, T	20	0.5	60	Отжиг (850°С, 2 ч)

Примечание. Образцы: B — выращенные производителем, не подвергавшиеся обработке перед УЗО; n — нейтроно легированы; T — термоотжиг, ρ — удельное сопротивление образца.

высокочастотное напряжение V от генератора. При этом УЗ распространялся перпендикулярно кристаллографическому направлению [111]. К противоположному торцу образца для контроля прохождения ультразвука через образец приклеивался второй преобразователь. УЗО проводилась в диапазоне частот $0.4 \div 4.0$ МГц. Амплитуда УЗ деформаций в образце была пропорциональна напряжению V и при его максимальном значении, по нашим оценкам, составляла до 10^{-4} . Длительность УЗО варьировалась от 30 мин до 6 ч.

После УЗО для термоактивированного движения дислокаций образцы нагревались до 973 К в электропечи, выдерживались при этой температуре в течение 30 мин и охлаждались вместе с печью. В процессе отжига подготовленных таким образом образцов дислокации "разбегались" от мест инденитрования, образуя розетку.

После отжига для экспериментального исследования распределения дислокаций в кристаллах применялся наиболее простой и доступный метод — избирательное травление, ранее использованный авторами [19] при исследовании подобных кристаллов. Перед травлением, а также перед УЗО кристаллы обезжиривались бензолом или спиртом и промывались в дистиллированной воде. Травление проводилось при комнатной температуре в травителе Сиртла $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 1 : 2 : 3$.

На рис. 1 представлена картина избирательного травления после отжига контрольного образца Si, не подвергавшегося действию УЗО. На рис. 2, 3 представлены картины избирательного травления после воздействия УЗ. Как видно из представленных рисунков, а также из таблицы, длины лучей L розетки заметно уменьшаются в зависимости от времени проведения УЗО и предыстории образцов. Длина лучей дислокационных розеток характеризует подвижность дислокаций. Обнаруженное нами уменьшение длины дислокационных розеток после УЗО свидетельствует о понижении подвижности дислокаций, т. е. наблюдается явление упрочнения поверхности.

Для поверхности образцов кремния после УЗО характерным является наличие ямок травления округлой и овальной формы (рис. 2, 3), которые обычно отожествляются с присутствием в приповерхностных слоях кристаллов коагулянтов диффундирующей примеси, в частности, вакансионных кластеров [4].

Частота повторения циклов растяжение–сжатие поверхностных слоев при УЗ воздействии очень высокая,

что может стимулировать быстрый рост вакансионных кластеров, которые в дальнейшем служат источниками для образования дислокационных петель [4]. Таким образом, можно заключить, что под действием УЗ колебаний, в условиях циклического нагружения, интенсифицируется процесс диффузионной микропластичности. Этим можно объяснить возникновение дебрис-слоя, приводящего к упрочнению поверхности. Подтверждением того, что УЗО приводит к образованию поверхностного упрочненного слоя, является уменьшение длин лучей дислокационных розеток. Корреляция, существующая между степенью упрочнения и временем действия УЗО, указывает на то, что в основе обнаруженных эффектов лежат диффузионные механизмы.

Представлялось интересным изучить, какую протяженность от поверхности имеет слой, упрочненный УЗО. Использование метода послойной полировки, чередующейся с химическим травлением, позволило установить, что УЗО упрочняет слой, который простирается от поверхности на достаточно большую глубину до 100 мкм. Следует отметить, что на этой глубине исчезали характерные для вакансионных кластеров ямки травления. Кроме того, длина лучей дислокационных розеток на глубине ~ 100 мкм увеличивалась по сравнению с длиной лучей дислокационных розеток непосредственно на поверхности образца. Так, если после УЗО длина лучей на поверхности составляла величину $L \approx 40 \div 60$ мкм, то на глубине 100 мкм длина лучей от отпечатков микротвердости становилась равной значению $L \approx 100 \div 120$ мкм, т. е. фактически приобретала значения, типичные для исходного образца кремния, не подвергавшегося действию УЗ.

Эффект упрочнения наблюдался независимо от того, обрабатывалась ли вначале поверхность кремния ультразвуком, а затем ставились отпечатки микротвердости, или вначале на необлученную УЗ поверхность наносились отпечатки, а после подвергали образец УЗ воздействию. Однако при одинаковом времени УЗО на предварительно обработанной поверхности эффект был несколько больше, как видно из сравнения данных образцов 2N и 1N (см. таблицу).

Следует подчеркнуть, что величина эффекта зависела не только от времени УЗО, но также и предыстории образца, в частности от метода легирования и наличия предварительной высокотемпературной термообработки.

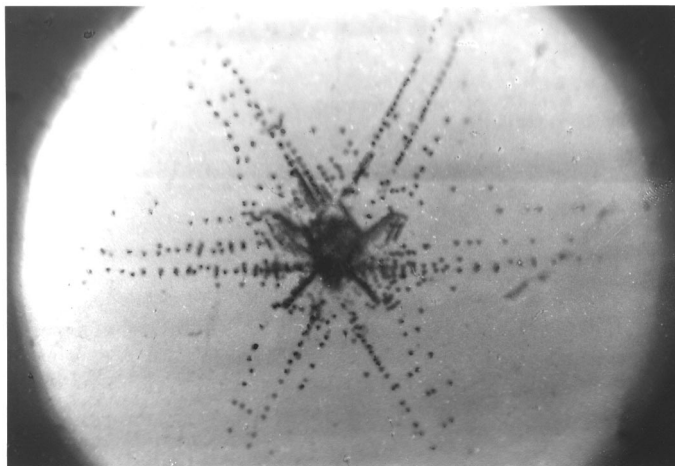


Рис. 1. Дислокационная розетка в контрольном образце (образец 7N без УЗ обработки).

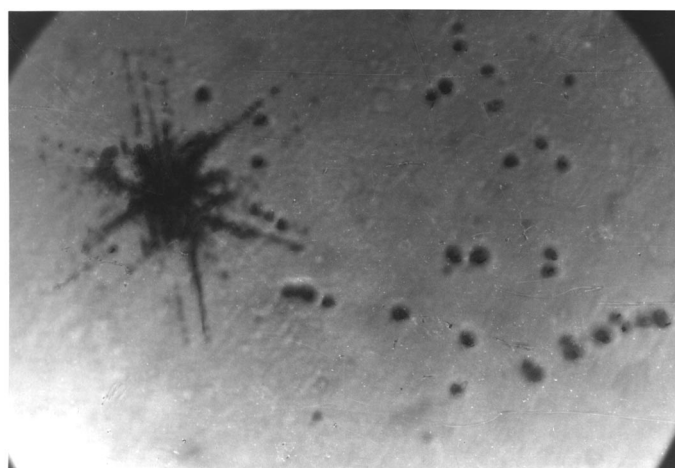


Рис. 2. Дислокационная розетка в обработанном ультразвуком кристалле (образец 1N), время ультразвукового воздействия 4 ч, длина лучей дислокационных розеток уменьшилась в 2 раза по сравнению с контрольным образцом. На поверхности образца видны следы вакансионно-примесных кластеров в виде темных пятен овальной формы.

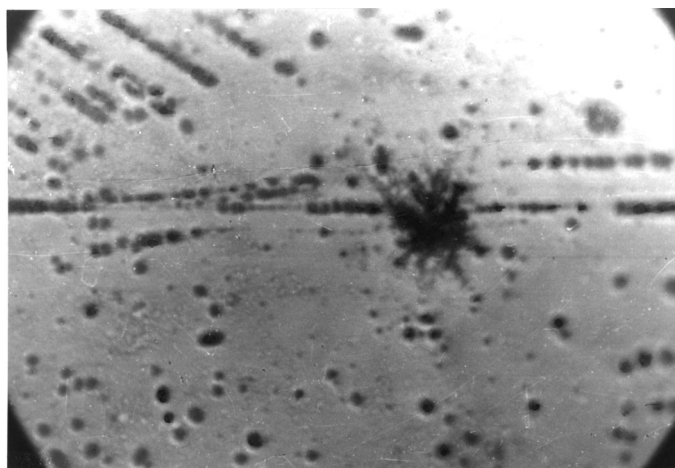


Рис. 3. Дислокационная розетка в нейтронно-легированном, отожженном и обработанном ультразвуком кристалле (образец 4N), время ультразвукового воздействия 30 мин. Выход вакансионно-примесных кластеров на поверхность образца более интенсивный, чем у образцов 8N, 2N и 1N.

Так, образец 4N перед УЗО был нейтронно легирован и отожжен при 850°C в течение 2 ч. Это привело к тому, что уже после 30-минутной УЗО наблюдался эффект упрочнения, состоящий в уменьшении приблизительно в 2 раза длины лучей дислокационных розеток по сравнению с исходным образцом. При этом на поверхности появились в большом количестве ямки травления, характерные для вакансионно-примесных кластеров (рис. 3). В то же время в образцах без предварительного отжига аналогичное упрочнение наступало только после 4-часовой УЗО, что видно из сравнения образцов 1N и 4N в таблице. Таким образом, прошедшие предварительный отжиг, упрочняются УЗ за более короткое время. Это может быть обусловлено наличием в таких образцах кислорода в большей концентрации и соответственно в большей концентрации вакансионно-кислородных кластеров.

Не исключено, что в наблюдаемые эффекты вносит вклад не только концентрация кластеров, но и их зарядовое состояние, которое, возможно, связано с концентрацией легирующей добавки.

Изучение изменения длин лучей возникшей вокруг отпечатка микротвердости звезды фигур травления, описываемое в данной статье, только фиксирует изменения в подвижности дислокаций, происходящие в результате действия УЗО. Следует ожидать, что исследование дислокационных полупетель даст возможность проследить за изменениями количественных характеристик, определяющих подвижность дислокаций. Однако эта задача выходит за рамки настоящей работы.

Резюмируя, можно заключить следующее.

1. При УЗ воздействии длительностью более 30 мин образуется приповерхностный упрочненный слой (дебрис-слой) толщиной до 100 мкм.

2. Подвижность дислокаций в приповерхностной области снижается в $1.5 \div 2$ раза в зависимости от длительности УЗО и наличия предварительного термического отжига.

3. В бездислокационном кремнии, выращенном по методу Чохральского, обработка ультразвуком мегагерцового диапазона при комнатной температуре приводит к образованию на поверхности скоплений точечных дефектов типа вакансионных и вакансионно-примесных кластеров.

Список литературы

- [1] S.A. McHugo, H. Hieslmair, E.R. Weber. Appl. Phys. A, **64**, 127 (1997).
- [2] T. Mohammed-Brahim, O. Bonnaud et al. J. Non-Cryst. Sol., **227–230**, pt. B, 962 (1998).
- [3] J. Koshka, S. Ostapenko, T. Ruf, T. Zhang. Appl. Phys. Lett., **68**, 2537 (1996).
- [4] В.П. Алехин. *Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов* (М., Наука, 1983).
- [5] V.P. Grabchak, A.V. Kulemin. Sov. Phys. Acoust., **22**, 475 (1976).
- [6] Я.М. Олих, Н.И. Карась. ФТП, **30**, 1455 (1996).
- [7] И.Б. Ермолович, В.В. Миленин, Р.В. Конакова, Л.Н. Применко, И.В. Прокопенко, В.Л. Громашевский. ФТП, **31**, 503 (1997).
- [8] I.V. Ostrovskii, Ju.M. Khalack, A.B. Nadtochii, H.G. Walther. *Polys'e'98* (Germany, Shwabish-Gmund, 1998) P. O43.
- [9] И.В. Островский, А.Х. Рожко. ФТТ, **26**, 3718 (1984).
- [10] В.В. Попов, Ф.Б. Чаплик. ФТТ, **10**, 1789 (1976).
- [11] И.В. Островский, О.А. Коротченков. ЖПС, **45**, 1014 (1986).
- [12] А.П. Здебский, М.К. Шейнкман, А.Н. Аннаниязов, Г. Гарягдыев. ФТТ, **29**, 1135 (1987).
- [13] И.В. Островский. *Акустолюминесценция и дефекты кристаллов* (Киев, Выща шк., 1993).
- [14] *Ультразвук. Маленькая энциклопедия* (М., Сов. энцикл., 1979).
- [15] А.П. Здебский, В.Л. Корчная, Т.В. Горчинская, М.К. Шейнкман. Письма ЖТФ, **12**, 76 (1986).
- [16] А.П. Здебский, М.И. Лилянский, Н.Б. Лукьянчиков, М.К. Шейнкман. Письма ЖТФ, **13**, 1009 (1987).
- [17] В.Л. Громашевский, В.В. Дякин, Е.А. Сальков. УФЖ, **29**, 550 (1984).
- [18] М.И. Вальковская, Б.М. Пугинаш, Э.Е. Марончук. *Пластичность и хрупкость полупроводниковых материалов при испытаниях на микротвердость* (Кишинев, АН Молд. ССР, Ин-т прикладной физики, 1984).
- [19] В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман. ДАН СССР, **153**, 824 (1963).

Редактор В.В. Чалдышев

Formation of the debris-layer in a dislocation-free silicon under ultrasound treatment

I.V. Ostrovskii, L.P. Steblenko, A.B. Nadtochii

Taras Shevchenko Kyiv University,
252022 Kyiv, Ukraine

Abstract The influence of ultrasound treatment on micro-plastic properties of superficial layer in dislocation-free silicon is investigated. The experimental technique consists in ultrasound treatment of bulk Cz-silicon and following observation of dislocation dynamics with the help of artificially introduced dislocations. The samples were *p*-type material bars with [111] faces. Ultrasound treatment leads to formation of a debris-layer of about 100 μcm thick, and point defect clusters at the sample surfaces. Possible physical mechanisms are discussed.