

03,11

## Бета-индуцированное уменьшение содержания фаз кремния Si-II, Si-XII, Si-III и $\alpha$ -Si, образующихся под индентором

© А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Ефремова, Д.Г. Гусева

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,  
Тамбов, Россия

E-mail: aadmitr@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2017 г.)

Проведена количественная оценка объемов метастабильных фаз кремния Si-II, Si-XII, Si-III и  $\alpha$ -Si в локально деформированной (пирамида Берковича) области необлученных и предварительно облученных монокристаллов Si. Для расчета объемов использованы экспериментальные данные, полученные методами рамановской спектроскопии и *in situ* регистрации фазовых превращений кремния Si-I  $\rightarrow$  Si-II под индентором. Предварительное облучение кремния бета-частицами от источника  $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$  (флюенс  $F = 3.24 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , интенсивность  $I = 1,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) вызывает более чем полуторакратное уменьшение объема указанных фаз.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-02-04797 а.

DOI: 10.21883/FTT.2017.11.45067.107

### 1. Введение

Уже более полувека кремний является наиболее востребованным полупроводниковым материалом в микроэлектронике [1–3]. При механической шлифовке и полировке, при наложении точечных контактов, в ходе других „подготовительных“ процедур, а также в процессе эксплуатации устройств на кремниевой основе могут развиваться давления, достаточные для протекания фазовых превращений (ФП) Si-I  $\rightarrow$  Si-II и, затем, Si-II  $\rightarrow$  Si-XII/Si-III/ $\alpha$ -Si [4]. Это обуславливает актуальность количественных исследований процессов ФП кремния при сосредоточенных нагрузках. Наиболее информативным методом исследования фазового состава в деформированной области кремния является рамановская спектроскопия. Однако анализ рамановских спектров позволяет устанавливать лишь соотношения объемных долей метастабильных фаз, то есть оценивать фазовый состав полуколичественно. Кроме того, представляется весьма затруднительной регистрацией этим методом фазы Si-II, поскольку она полностью исчезает (переходит в фазы Si-XII, Si-III,  $\alpha$ -Si и Si-I) при снижении давления [5,6].

Отдельный интерес вызывает возможность влияния на микромеханические свойства и эффективность ФП кремния при сосредоточенных нагрузках малодозового низкоинтенсивного бета-облучения [7,8]. Такие явления необходимо учитывать при проектировании и эксплуатации прецизионных элементов микросистемной техники, поскольку они могут вызвать снижение точности или даже полную утрату функциональности изделий при малодозовом и потому непрогнозируемом радиационном воздействии. В связи с этим цель работы заключалась в количественной оценке влияния предварительного малодозового бета-облучения на объем метастабильных фаз кремния, образующихся под индентором.

### 2. Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой монокристаллы кремния (КЭФ-10), одна из поверхностей которых (111) была покрыта слоем золота толщиной  $\sim 150 \text{ nm}$  со сквозным поперечным зазором шириной  $d \approx 2 \mu\text{m}$  (рис. 1, а). Формирование зазора в золотой пленке (сфокусированным ионным пучком) и визуализацию отпечатков индентора осуществляли с использованием высокоразрешающего двухлучевого электронно-

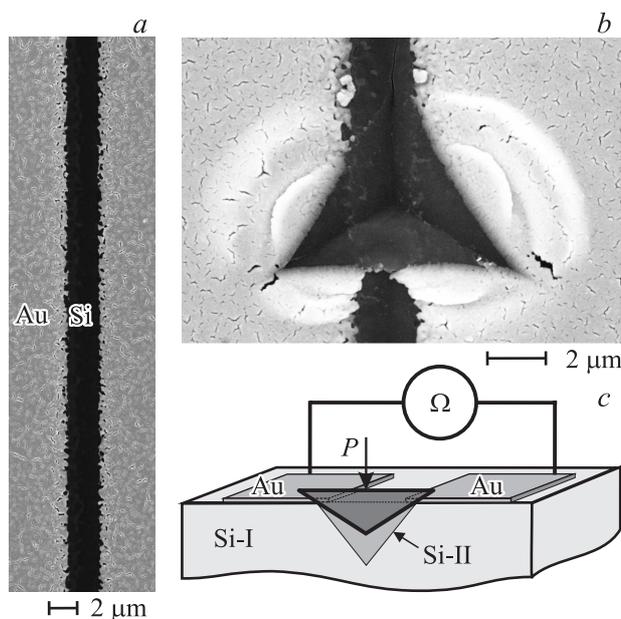
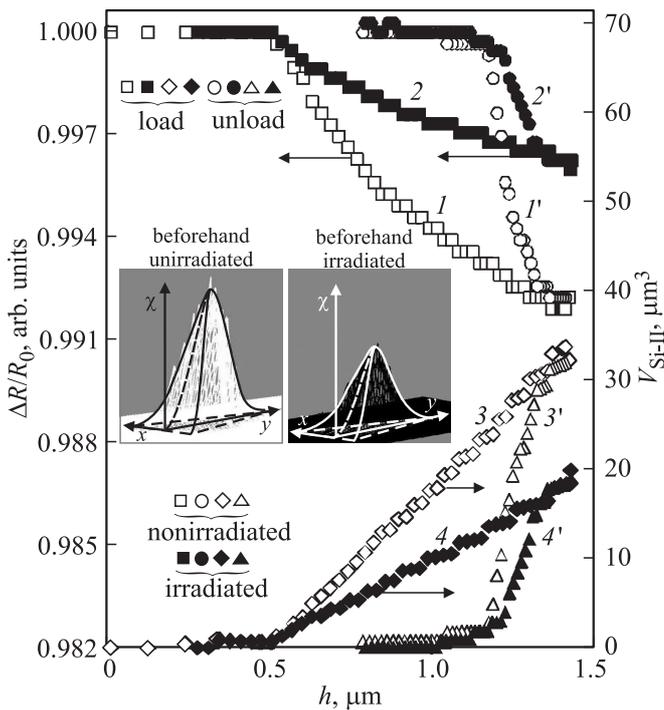


Рис. 1. СЭМ-изображения участка поверхности кремния, покрытой пленкой золота со сквозным зазором (а), области отпечатка индентора, сформированного в зазоре между золотыми пленками (б) и схематичное изображение среза образца с внедренным индентором (с).



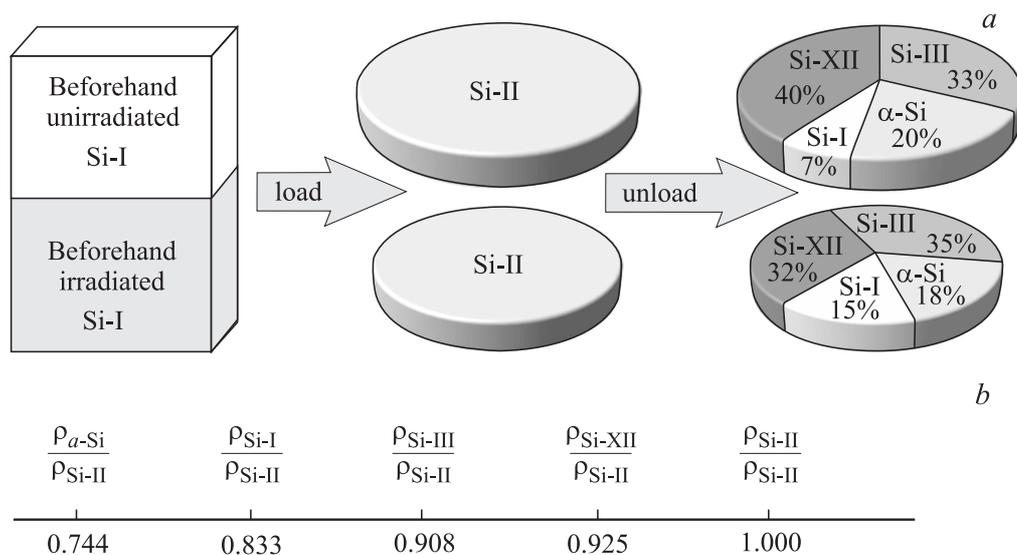
**Рис. 2.** Зависимости относительного изменения электрического сопротивления образцов  $\Delta R/R_0$  (кривые 1, 1', 2, 2') и объема металлизированной фазы кремния  $V_{Si-II}$ , формируемой под индентором (кривые 3, 3', 4, 4'), от глубины внедрения индентора  $h$ . Данные 1–4 получены при внедрении индентора, 1'–4' — при извлечении индентора, 1, 1', 3, 3' — на исходных (не облученных) образцах, 2, 2', 4, 4' — на предварительно облученных образцах. На вставке представлены распределения относительной объемной доли фазы кремния Si-XII по объему отпечатков, сформированных в исходных и предварительно облученных образцах [8].

микроскопического комплекса Neon 40 Carl Zeiss. Индентирование пирамидой Берковича (ультрамикротвердомер DУН-W201, Shimadzu) выполняли таким образом, чтобы центр и одна из вершин формируемого отпечатка попадали в центр зазора между золотыми пленками, а две другие вершины „заминали“ пленки (рис. 1, b). В процессе внедрения и извлечения индентора синхронно регистрировали  $P-h$ -диаграммы и электрическое сопротивление образца. Измерительная ячейка схематично представлена на рис. 1, с. Более детально процедура подготовки образцов и методика измерений описаны в работе [9].

Для облучения образцов использовали источник на основе препарата  $^{90}Sr-^{90}Y$  со средней энергией эмитируемых бета-частиц 0.20 MeV для  $^{90}Sr$  и 0.93 MeV для  $^{90}Y$ , т.е. превышающей пороговую энергию дефектообразования в кремнии ( $\sim 170$  keV). Интенсивность потока бета-частиц имела значение  $I = 1.8 \cdot 10^5$  см $^{-2}$ с $^{-1}$ , что позволяло за 50 h облучения накапливать флюенс  $F = 3.24 \cdot 10^{10}$  см $^{-2}$ . Выбранные параметры облучения соответствуют первому пику  $W$ -образного разупрочнения кремния [10].

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как было показано в работе [9], синхронная регистрация  $P-h$ -диаграммы и электрического сопротивления образца  $R_h$  в процессе внедрения индентора в узкий зазор между тонкими проводящими пленками позволяет получать зависимость относительного изменения сопротивления  $\Delta R/R_0$  (где  $\Delta R = R_0 - R_h$ ) от глубины погружения индентора  $h$  (рис. 2, кривые 1 и 1'). Наблюдаемое



**Рис. 3.** Схематичное представление фазовых превращений исходного и предварительно облученного кремния при нагрузке и разгрузке индентора с круговыми диаграммами соотношения относительных объемных долей фаз Si-XII, Si-III,  $\alpha$ -Si и Si-I (a) и соотношения плотностей упаковки фаз  $\alpha$ -Si, Si-I, Si-III, Si-XII и металлизированной фазы Si-II (b).

при  $h \approx 0.5 \mu\text{m}$  уменьшение  $\Delta R/R_0$  (рис. 2, кривая 1) вызвано образованием под индентором металлизированной фазы кремния Si-II (пространственная группа  $I4_1/amd$ ), которая „замыкает“ контакт между проводящими (золотыми) пленками. Проводимость фазы Si-II на 5 порядков выше, чем у алмазоподобной кристаллической решетки кремния. Рост глубины внедрения индентора сопровождается увеличением объема (площади поперечного сечения) фазы Si-II и соответственно уменьшением  $\Delta R/R_0$ . При извлечении индентора металлизированная фаза переходит в фазы Si-XII (пространственная группа  $R\bar{3}$ ), Si-III (пространственная группа  $Ia\bar{3}$ ),  $\alpha$ -Si (аморфный кремний) и частично в Si-I (алмазоподобная кристаллическая решетка), проводимости которых близки по своим значениям [4,5,9]. Это вызывает восстановление электрического сопротивления образца к исходному значению  $R_0$  (рис. 2, кривая 1').

Предварительное бета-облучение образцов кремния ( $F = 3.24 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$ ) качественно не изменяет зависимость  $\Delta R/R_0(h)$ . Однако наблюдается существенное уменьшение относительного изменения сопротивления при внедрении/извлечении индентора (рис. 2, кривые 2 и 2'). Это свидетельствует о бета-индуцированном уменьшении площади поперечного сечения и, следовательно, объема формируемой под индентором области металлизированной фазы кремния, „замыкающей“ золотые пленки. Подтверждением этому служит обнаруженное в работе [8] уменьшение относительных объемных долей метастабильных фаз Si-XII, Si-III и  $\alpha$ -Si (прекурсором которых является фаза Si-II), вызванное предварительным бета-облучением с идентичными параметрами (вставка к рис. 2). Описанные в работе [8] данные выражены в относительных единицах, то есть носят полуколичественный характер.

На основе анализа геометрической формы области металлизированной фазы, формируемой при индентировании пирамидой Берковича, авторами работы [9] было выведено выражение для расчета объема металлизированной фазы  $V_{\text{Si-II}}$  как функции от глубины внедрения индентора  $h$  и соответствующего сопротивления  $R_h$ :

$$V_{\text{Si-II}} = \frac{2h^3(R_0 - R_h)S_{\text{Si-I}} \cdot \rho_{\text{Si-II}} (\text{tg } \alpha + \text{tg } \beta)(\cos \gamma \cdot \text{tg } \alpha)^2}{3(R_h - R_{\text{Au+Cu}})d\rho_{\text{Si-I}}} \frac{1}{\sin 2\gamma} \times \left( \frac{1}{h \cdot \cos \gamma \cdot \text{tg } \alpha - d/2} - \frac{1}{h \cdot \cos \gamma \cdot \text{tg } \alpha} \right), \quad (1)$$

где  $R_0$  — исходное (до индентирования) сопротивление образца,  $R_{\text{Au+Cu}}$  — сопротивление подводящих проводов и золотой пленки,  $d$  — ширина зазора между золотыми пленками,  $S_{\text{Si-I}}$  — площадь поперечного сечения образца,  $\rho_{\text{Si-II}}$  — удельное сопротивление металлизированной фазы,  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  — известные углы пирамиды Берковича. Выражение (1) позволяет рассчитать численные значения объема области металлизированной фазы кремния  $V_{\text{Si-II}}$  для разных глубин внедрения индентора в исходные и предварительно облученные образцы (рис. 2, кривые 3, 3' и 4, 4' соответственно). Из приведенных данных

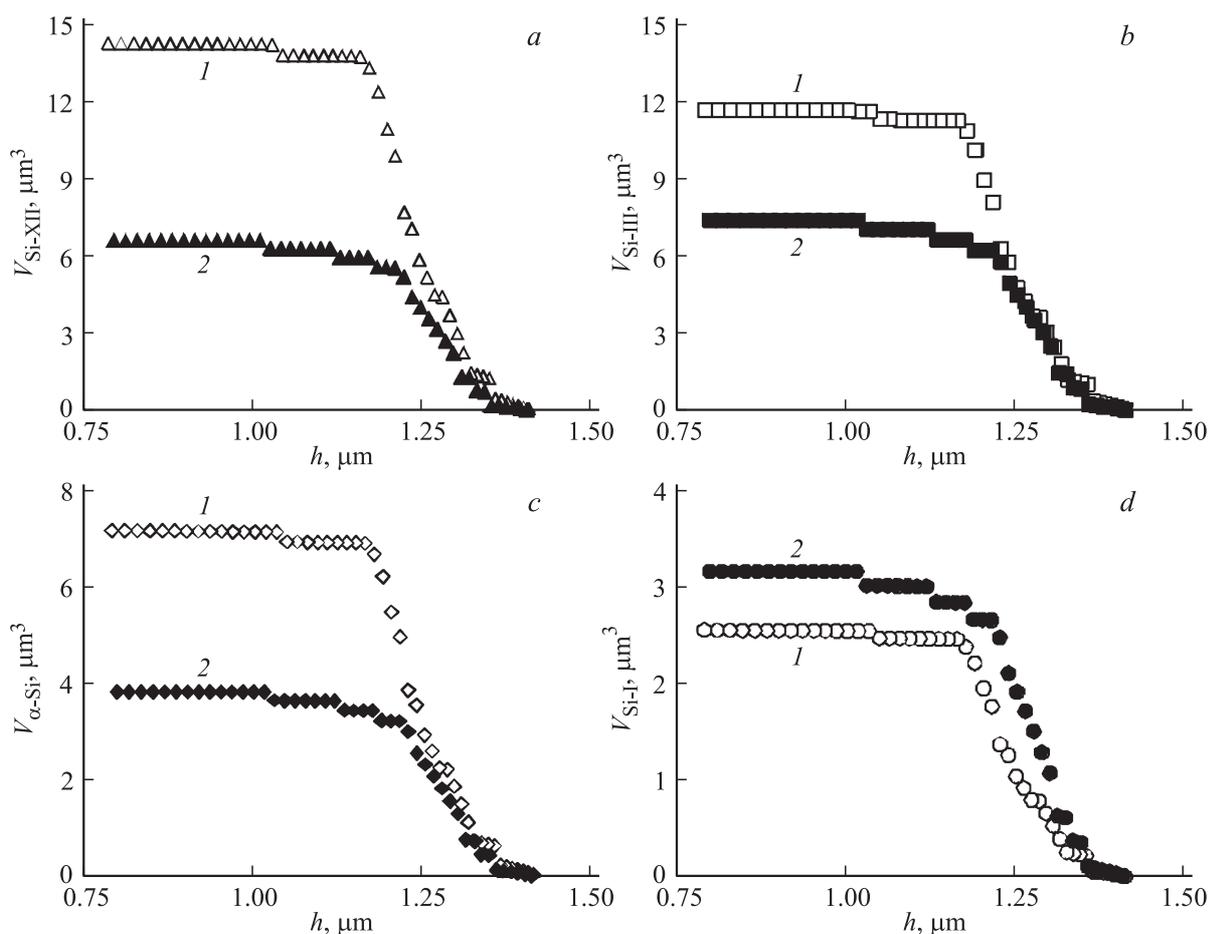
видно, что предварительное бета-облучение вызывает более чем полуторакратное уменьшение объема области фазы Si-II.

Снижение нагрузки на индентор вызывает ФП Si-II  $\rightarrow$  Si-XII/Si-III/ $\alpha$ -Si/Si-I [4]. При этом фаза Si-II полностью исчезает, а остальные фазы сохраняются в области под отпечатком индентора в определенном соотношении в течение длительного времени (при комнатной температуре) [11]. Анализ рамановских спектров (зарегистрированных в центральных областях отпечатков, сформированных в исходных и предварительно облученных образцах [8]) позволил установить соотношения относительных объемных долей указанных фаз. Полученные таким образом соотношения для исходных и предварительно облученных образцов представлены в виде круговых диаграмм (рис. 3, a). В связи с различием плотностей упаковок формируемых под индентором фаз [4], в процессе ФП Si-II  $\rightarrow$  Si-XII/Si-III/ $\alpha$ -Si/Si-I происходит увеличение объема материала.

Совокупность данных о соотношении удельных объемов формируемых фаз (рис. 3, b) и относительных объемных долей фаз Si-XII, Si-III,  $\alpha$ -Si и Si-I под отпечатком индентора (рис. 3, a) позволяет выразить объемы каждой из перечисленных фаз  $V_{\text{Si-XII}}$ ,  $V_{\text{Si-III}}$ ,  $V_{\alpha\text{-Si}}$  и  $V_{\text{Si-I}}$  через объем металлизированной фазы  $V_{\text{Si-II}}$ . Таким образом, с использованием части зависимости  $V_{\text{Si-II}}(h)$ , соответствующей стадии разгрузки индентора (рис. 2, кривые 3' и 4'), были построены зависимости  $V_{\text{Si-XII}}(h)$ ,  $V_{\text{Si-III}}(h)$ ,  $V_{\alpha\text{-Si}}(h)$  и  $V_{\text{Si-I}}(h)$  для исходных и предварительно облученных образцов (рис. 4).

Из приведенных на рис. 4 данных видно, что предварительное бета-облучение вызывает значительное (от полутора до двух с половиной раз) уменьшение содержания фаз Si-XII, Si-III и  $\alpha$ -Si. Содержание же алмазоподобной структуры Si-I в области под отпечатком индентора в облученных кристаллах, напротив, увеличено по сравнению с необлученными. Таким образом, предложенный метод позволяет производить количественную оценку степени препятствия малодозового бета-облучения фазовым превращениям Si-I  $\rightarrow$  Si-II при нагружении индентора и Si-II  $\rightarrow$  Si-XII/Si-III/ $\alpha$ -Si при разгрузке индентора.

Переходя к обсуждению полученных данных, отметим, что параметры облучения (источник бета-частиц, интенсивность и флюенс) были идентичны [10] и соответствовали условию первого максимума  $W$ -образного разупрочнения кремния. В работах [12,13] с использованием метода нестационарной емкостной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) было показано, что при малодозовом бета-облучении синфазно с разупрочнением кремния наблюдается немонотонное накопление радиационных дефектов нескольких типов:  $C_i$ ,  $V - O$ ,  $C_i - O_i$  и  $V_2 - O - C$  (где C и O — атомы углерода и кислорода,  $V_2$  — дивакансия, индекс  $i$  обозначает междоузельное положение атома). Преобразование дефектной подсистемы оказывает влияние на процесс фазовых превращений кремния под индентором. Например, в работах [14–16] отмечалось значительное подавление



**Рис. 4.** Зависимости объемов фаз кремния  $V_{\text{Si-XII}}$  (a),  $V_{\text{Si-III}}$  (b),  $V_{\alpha\text{-Si}}$  (c) и  $V_{\text{Si-I}}$  (d), образующихся при разгрузке (извлечении) индентора от „остаточной“ глубины его погружения  $h$ . Кривые 1 получены на исходных (необлученных) образцах, кривые 2 — на предварительно облученных образцах.

процесса формирования фаз Si-XII и Si-III под индентором при легировании кремния ионами бора, водорода или кислорода. При этом повышение концентрации кислорода в кремнии до  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  (на три порядка величины превышающей фоновый уровень) вызывает десятикратное подавление эффективности образования фаз Si-XII и Si-III. Очевидно, что бета-облучение с флюенсом  $F = 3.24 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  не способно генерировать дефекты в подобных концентрациях. По данным работы [13], концентрация дефектов  $V_2 - O - C$  на стадии максимального разупрочнения имеет значение  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Это соизмеримо с концентрацией легирующей примеси фосфора, но на 4 порядка меньше фоновой примеси кислорода для исследуемых образцов. Однако локальные искажения кристаллической решетки в окрестности таких сложных комплексов вторичных радиационных дефектов, как  $V_2 - O - C$ , увеличивая свободную энергию кристалла, по-видимому, препятствуют формированию под индентором более плотно упакованной металлизированной фазы Si-II. Бета-индуцированное уменьшение содержания металлизированной фазы (на стадии нагрузки) приводит к соответствующему снижению содержа-

ния фаз Si-XII, Si-III и  $\alpha$ -Si под отпечатком индентора (после разгрузки). Таким образом, генерация незначительного (по сравнению с исходным содержанием дефектов) количества вторичных радиационных дефектов (в условиях низкоинтенсивного малодозового бета-облучения) вызывает подавление ФП под индентором, или, другими словами, стабилизирует алмазоподобную кристаллическую решетку кремния. Сделанный вывод, по-видимому, можно распространить на более общий случай сосредоточенных нагрузок, сопровождающихся ФП кремния.

#### 4. Заключение

В работе развит метод количественной оценки индивидуальных объемов метастабильных фаз кремния Si-II, Si-XII, Si-III и  $\alpha$ -Si (формируемых при индентировании). Метод основан на анализе синхронно регистрируемых  $P-h$ -диаграмм и электрического сопротивления образца при внедрении индентора в узкий зазор между тонкими проводящими пленками, нанесенными на поверхность

кремния. Предложенный метод позволяет проследивать динамику изменения объемов указанных фаз в процессе индентирования.

Предварительное низкоинтенсивное ( $I = 1.8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) малодозовое ( $F = 3.24 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) бета-облучение монокристаллического кремния вызывает уменьшение объемов метастабильных фаз Si-II, Si-XII, Si-III и  $\alpha$ -Si (формируемых под индентором) на 40, 55, 35 и 45% соответственно. Содержание алмазоподобной кристаллической решетки в модифицированной области под индентором при этом, напротив, увеличивается на 25%. Полученные данные свидетельствуют о перспективах использования малодозового бета-облучения как способа стабилизации алмазоподобной кристаллической решетки кремния при механической обработке в процессе изготовления элементов микросистемной техники.

## Список литературы

- [1] Springer Handbook of Nanotechnology / Ed. Bharat Bhushan. Springer. (2010). 1950 p.
- [2] S.S. Kumar, B.D. Pant. *Microsyst Technol.* **20**, 1213 (2014).
- [3] F. Chollet. *Micromachines* **7**, 18 (2016).
- [4] V. Domnich, Y. Gogotsi. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **3**, 1 (2002).
- [5] I.V. Gridneva, Y.V. Milman, V.I. Trefilov. *Phys. Status Solidi*. **14**, 177 (1972).
- [6] Y.B. Gerbig, Ch.A. Michaels, R.F. Cook. *Scripta Mater.* **120**, 19 (2016).
- [7] А.А. Дмитриевский. Деформация и разрушение материалов **11**, 2 (2013).
- [8] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, А.В. Шуклинов, П.А. Косырев, А.Р. Ловцов. *Изв. вузов. Физика* **54**, 8, 73 (2011).
- [9] А.А. Дмитриевский, Д.Г. Гусева, Н.Ю. Ефремова. Деформация и разрушение материалов **2**, 31 (2016).
- [10] А.А. Дмитриевский, Ю.И. Головин, В.М. Васюков, Н.Ю. Сучкова. *Изв. АН. Сер. физ.* **72**, 7, 988 (2008).
- [11] B. Haberl, M. Guthrie, S.V. Sinogeikin, G. Shen, J.S. Williams, J.E. Bradby. *High Press. Res.* **35**, 99 (2015).
- [12] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, Н.Ю. Сучкова, М.В. Бадyleвич. *ФТТ* **47**, 7, 1237 (2005).
- [13] М.В. Бадyleвич, И.В. Блохин, Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, С.В. Карцев, Н.Ю. Сучкова, М.Ю. Толотаев. *ФТП* **40**, 12, 1409 (2006).
- [14] X.Q. Yan, X.M. Huang, S. Uda, M.W. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 191911 (2005).
- [15] S. Ruffell, J. Vedi, J.E. Bradby, J.S. Williams. *J. Appl. Phys.* **106**, 123511 (2009).
- [16] S. Ruffell, J. Vedi, J.E. Bradby, J.S. Williams, B. Haberl. *J. Appl. Phys.* **105**, 083520 (2009).