

УДК 621.315.592

О возможности повышения термостабильности Si путем его легирования переходными, либо редкоземельными металлами

© В.М. Глазов, А.Я. Потемкин*, Г.Г. Тимошина, М.С. Михайлова

Московский институт электронной техники,
103498 Москва, Россия

* Московский авиационный институт,
125871 Москва, Россия

(Получена 2 февраля 1997 г. Принята к печати 17 марта 1997 г.)

Отмечено, что основной причиной, приводящей к деградации монокристаллов Si после нагрева, являются структурные преобразования, связанные с частичным превращением алмазоподобного Si в кремний со структурой белого олова. Причиной этих превращений, наблюдаемых при высоких давлениях, является возникновение многочисленных очагов концентрации напряжений вследствие анизотропии теплового расширения различно ориентированных микрообъемов кристалла. В этих очагах возможно достижение высоких давлений, необходимых для указанного фазового перехода. Высказано соображение, что предотвращение процесса структурных превращений, приводящих к деградации электрофизических свойств Si, возможно путем легирования его переходными либо редкоземельными металлами, повышающими энергию межатомного взаимодействия и за счет этого уменьшающими коэффициент термического расширения. Выбор легирующих добавок обоснован расчетами энергии связи и зарядовой плотности на основе системы неполяризованных ионных радиусов.

Проблема повышения термостабильности Si существует практически с самого начала его использования в качестве основного материала полупроводниковой электроники [1,2]. Несмотря на давность этой проблемы, она существует и в настоящее время. Для уменьшения эффекта деградации материала после его нагрева и последующего охлаждения используется термическая обработка материала, связанная с отжигом при определенной температуре и последующем медленным охлаждением [1–4].

Термическая обработка уменьшает эффект деградации материала, но не снимает его полностью. Поэтому целесообразны попытки разрешения этой проблемы путем легирования Si специально подобранными легирующими добавками. В настоящей работе рассматриваются принципы обоснования выбора легирующих добавок для повышения термостабильности Si.

Предлагаемый подход к выбору легирующих добавок, повышающих термостабильность кремния, основывается на выдвинутом нами соображении о причинах, приводящих к ухудшению его электрофизических свойств после нагрева и охлаждения. На наш взгляд, основной причиной, приводящей к деградации материала после нагрева, являются обнаруженные сравнительно недавно структурные превращения в Si, происходящие при нагревании материала [5–10]¹. Известно [11], что при высоких давлениях в Si происходят полиморфные превращения.

При нагреве Si в местах стыка различно ориентированных участков монокристалла (субзерен, блоков)

вследствие анизотропии теплового расширения возникают очаги концентрации напряжений и в этих локальных участках кристалла развиваются высокие давления. В таких очагах высокого давления и происходят структурные превращения, связанные с выделением Si со структурой белого олова. В пользу этих соображений говорят результаты ранее выполненных исследований напряженного состояния монокристалла Si до и после термической их обработки [12]. Образование фазы высокого давления в тех участках кристалла, о которых шла речь выше, приводит к релаксации напряжения и дальнейший рост выделений прекращается. Однако монокристалличность материала после нагрева и охлаждения его в соответствии с проведением надлежащих этапов технологического процесса оказывается существенно нарушенной, что и приводит, собственно, к образованию многочисленных дефектов решетки и связанных с ними термодоноров (см. [1–4] и др.), приводящих к деградации электрофизических свойств материала. Следовательно, задачей легирования является введение таких добавок в кремний, которые бы подавляли указанные превращения и тем самым способствовали бы повышению термостабильности кремния.

Представляется очевидным, что роль таких добавок могут играть вещества, при растворении которых в Si прочность межатомных связей повышается, в результате чего решетка, в целом, укрепляется. Одним из следствий этого процесса должно быть уменьшение коэффициента термического расширения и, следовательно, снижение вероятности образования очагов высокого давления, приводящих к фазовому превращению, сопровождающемуся выделением иной модификации Si (фазы высокого давления). Для обоснования выбора легирующих добавок,

¹ В работе [6] авторы наблюдали лентоподобные выделения гексагонального Si при микроиндентировании алмазоподобного Si в интервале температур 400–500°C, которые они объяснили протеканием процесса мартенситного превращения.

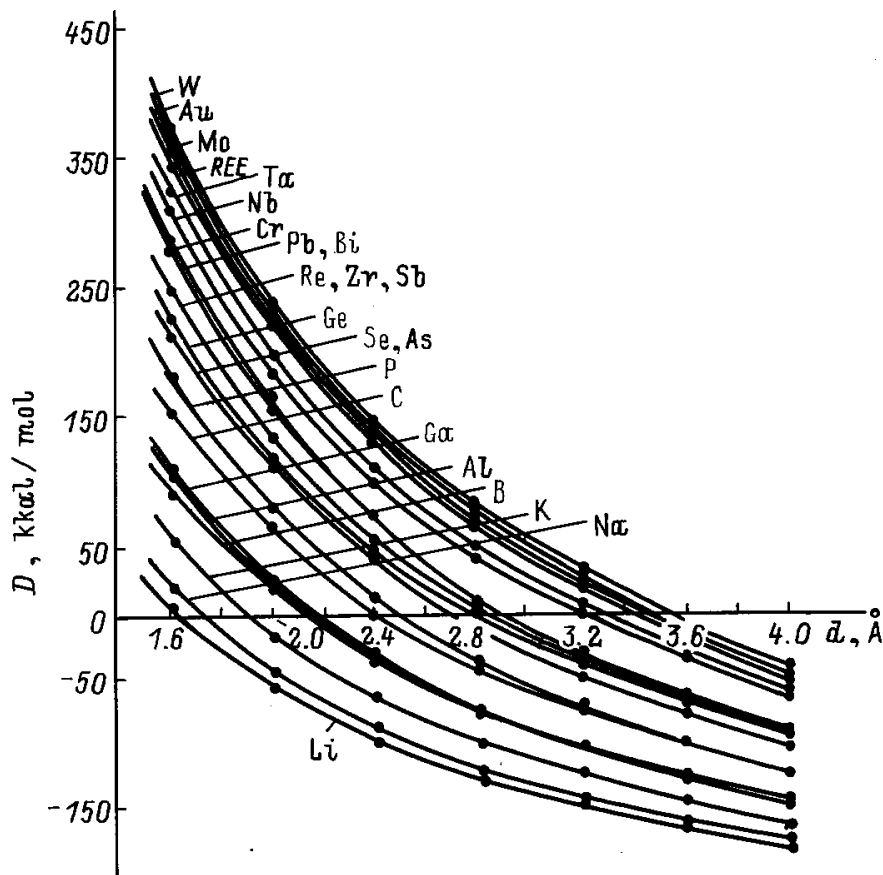


Рис. 1. Зависимость энергии связи D от межатомных расстояний d между взаимодействующими частицами в двойных системах атомов Si с элементами таблицы Д.И.Менделеева.

отличающихся указанными свойствами, мы воспользовались принципами металлохимии комплексного легирования, в основе которых лежит система неполяризованных ионных радиусов [13,14]. Схема расчета параметров, определяющих характер межатомного взаимодействия атомов легирующей добавки с растворителем (в данном случае с Si), представлена в работах [15,16]. При подходе к оценке межатомного взаимодействия при легировании того или иного материала, согласно [15], необходимо особо обратить внимание на направленность межатомных связей и сопутствующие ей эффекты ковалентности, гибридизации и анизотропии электронного распределения. Полуэмпирический подход, позволяющий учесть эти эффекты, базируется на использовании системы неполяризованных ионных радиусов [14]. Согласно [14,15], имеем

$$\lg R_i^{(z_i)} - \lg R_i^{(0)} + z_i \operatorname{tg} \alpha_i = 0, \quad (1)$$

где z_i — эффективный заряд атома легирующей добавки, индексом i обозначен сорт атома, $R_i^{(z)}$ и $R_i^{(0)}$ — радиусы ионов и атомов соответственно, α_i — угол наклона зависимости $\lg R_i = f(n)$, n — число отделяемых электронов [14]. Схематически взаимодействие атомов Si и легирующего компонента можно представить как взаимодействие ионов А и В на заданном расстоянии d . При

этом значения эффективных зарядов и ионных радиусов взаимодействующих частиц, согласно [5], определяется решением системы уравнений:

$$R_A^{(z_A)} + R_B^{(z_B)} = d, \quad (2)$$

$$\lg R_A^{(z_A)} = \lg R_A^{(0)} - (z_{A,\min} + \Delta l/2) \operatorname{tg} \alpha_A, \quad (3)$$

$$\lg R_B^{(z_B)} = \lg R_B^{(0)} - (z_{B,\min} + \Delta l/2) \operatorname{tg} \alpha_B. \quad (4)$$

Величина Δl характеризует степень деформации электронных облаков взаимодействующих частиц, $z_{i,\min}$ — заряд реагентов при условии чисто ионного характера взаимодействия и точечного контакта взаимодействующих частиц, который определяется из условия выравнивания зарядовой плотности и электроотрицательностей взаимодействующих частиц в точке соприкосновения [17]. В результате эффективные заряды взаимодействующих частиц определяются для конкретного направления взаимодействия и включают в качестве составных частей сферическую ($z_{i,\min}$) и направленную ($\Delta l/2$) компоненты [15]:

$$z_A = z_{A,\min} + \Delta l/2; \quad z_B = z_{B,\min} + \Delta l/2. \quad (5)$$

Из решения системы уравнений (2)–(4) следует, что эффективные заряды и радиусы атомов взаимодействующих веществ изменяются сообразно межмолекулярным расстояниям и зависят от химической индивидуальности партнеров связи, которая, согласно [15], учитывается сочетанием параметров $\text{tg } \alpha_i$ и $R_i^{(0)}$ системы неполяризованных ионных радиусов [13,14].

Такой подход не предполагает постулирование значения эффективного заряда взаимодействующих веществ и сферической формы их электронных оболочек и позволяет дать четкие представления о направленном характере формирующихся межатомных связей [15,17].

Особенностью описанной процедуры расчета является то обстоятельство, что при любых значениях эффективных зарядов взаимодействующих частиц выполняется условие равенства направленной зарядовой плотности ρ_l при соприкосновении ионов с зарядами z_A и z_B , которая, согласно [13], определяется из соотношения

$$\rho_{lA} [e/\text{\AA}] = \frac{0.434}{R_A [\text{\AA}] z_A \text{tg } \alpha_A}, \quad (6)$$

где индекс $l = l_A$ означает направленный характер зарядовой плотности. Корректность такого подхода к оценке зарядовой плотности подтверждается при сопоставлении этой величины с различными физико-химическими свойствами ионов и соответствующих соединений [17]. Наиболее важным следствием такого подхода является установление прямой корреляции между экспериментальными значениями энергии связи и результатами расчета зарядовой плотности по уравнению (6) [15,16]. Эта корреляция, согласно [16], может быть представлена эмпирическим уравнением

$$D \left[\frac{\text{ккал}}{\text{мол}} \right] = 85 \rho_l [e/\text{\AA}] - 310. \quad (7)$$

Наличие взаимосвязи (7) позволяет, опираясь на расчеты зарядовой плотности при помощи соотношения (6), оценить энергию связи пары атомов, располагающихся на определенном расстоянии друг от друга. Влияние межатомных расстояний взаимодействующих веществ выражается через уравнение (2), входящее в систему уравнений, решение которой дает выражение для направленной зарядовой плотности (6).

Опираясь на выше рассмотренные представления, мы произвели расчеты энергии связи при растворении различных простых веществ в кремнии². Результаты этих расчетов показаны на рис. 1 в виде зависимости $D = f(d)$. Видно, что с увеличением расстояния между взаимодействующими частицами энергия связи практически экспоненциально снижается. На рис. 1 показаны кривые $D = f(d)$ не для всех элементов таблицы Д.И.Менделеева, а только для важнейших легирующих элементов донорного и акцепторного типа, используемых для получения кремния с требуемыми

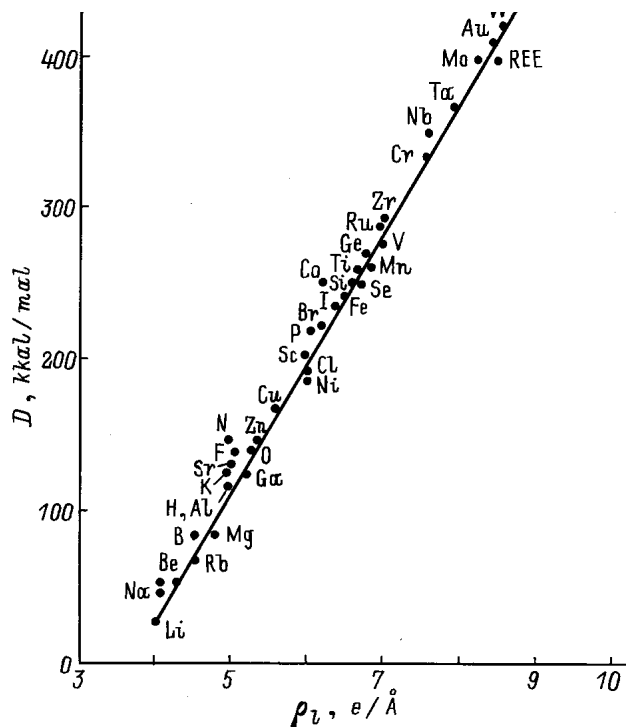


Рис. 2. Взаимосвязь между энергией связи D и зарядовой плотностью ρ_l для межатомного расстояния $d = 1.4 \text{ \AA}$, соответствующего кристаллической решетке кремния.

электрофизическими свойствами, а так же для некоторых переходных металлов и редкоземельных элементов (REE). Кроме того энергия связи существенно зависит от физико-химической природы взаимодействующих веществ. Наиболее высокими значениями энергии связи отличаются парные взаимодействия в двойных системах Si с переходными металлами W, Ni, Ta, Cr, др., а также с редкоземельными элементами. В семейство кривых, располагающихся в области высоких значений энергии связи, входит также кривая для системы кремний–золото³. Следовательно, указанные вещества при их растворении в Si должны способствовать повышению его термостабильности за счет увеличения прочности межатомных связей в кристаллической решетке твердого раствора.

Хорошо известно, что повышение прочности межатомных связей сопровождается уменьшением коэффициента термического расширения, а это, в первую очередь, должно способствовать уменьшению числа очагов концентрации напряжений и соответственно высокого давления в кристалле при его нагреве. Кроме того, за счет снижения коэффициента термического расширения должно существенно уменьшиться влияние анизотропии термического расширения, вследствие чего в очагах концентрации напряжений развивающиеся давления не

³ Согласно [1,2], при легировании Si золотом резко снижается время жизни неосновных носителей заряда. Поэтому легирование золотом не рекомендуется, так как учитывается также экономический аспект проблемы.

² Авторы выражают благодарность Э.В.Приходько за обсуждение рассматриваемой проблемы и помощь в проведении расчетов.

будут столь высокими, чтобы вызвать фазовый переход Si со структурой алмаза в Si со структурой белого олова. Таким образом, из приведенной на рис. 1 зависимости следует, что энергетика межатомного взаимодействия существенным образом зависит от межатомных расстояний и, следовательно, от химической природы взаимодействующих частиц. Однако в данном конкретном случае, когда решается вопрос о природе взаимодействия атомов легирующих добавок с атомами Si, целесообразно установить взаимосвязь энергии связи D с зарядовой плотностью на расстоянии $d = 1.4 \text{ \AA}$, примерно отвечающем межатомному расстоянию в решетке кремния⁴. По существу такая зависимость очевидна, учитывая последовательность расчетов и эквидистантность относительного расположения кривых $D = f(d)$. И в самом деле, представленная зависимость энергии связи от величины зарядовой плотности (рис. 2) оказывается линейной, причем участок прямой, располагающийся в области высоких значений связи, соответствует справочным данным [18], что указывает на надежность сделанного прогноза и позволяет надеяться, что легирование Si переходными или редкоземельными металлами будет способствовать решению проблемы его термостабильности.

Список литературы

- [1] А.Я. Потемкин, И.Е. Сацевич. *Влияние термической обработки на физические свойства кремния* (М., ОНТИ ГИРЕДМЕТ, 1962).
- [2] А.Я. Потемкин. Изв. АН СССР. Неорг. матер., **8**, 1353 (1972).
- [3] И.Т. Баграев, Л.С. Власенко, В.М. Волле и др. ЖТФ, **54**, 917 (1984).
- [4] В.М. Глазов, В.С. Земсков. *Физико-химические основы легирования полупроводников* (М., Наука, 1967).
- [5] Ю.Н. Таран, В.З. Куцова, К.И. Узлов. Докл. АН УССР. Физ.-мат. и техн. науки, **6**, 74 (1987).
- [6] P. Pirous, R. Chaim, U. Dahmen, K.H. Westmacott. Acta Metall. Mater., **38**, 313 (1990).
- [7] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.З. Куцова, А.Р. Регель, Ю.Н. Таран, Г.Г. Тимошина, К.И. Узлов, Э.С. Фалькевич. Электрон. техн. Сер. 6 — Материалы. Вып. 4(249), 53 (1990).
- [8] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.З. Куцова, А.Р. Регель, Ю.Н. Таран, Г.Г. Тимошина, К.И. Узлов, Э.С. Фалькевич. ФТП, **25**, 588 (1991).
- [9] В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.З. Куцова, А.Р. Регель, С.В. Сиротюк, Ю.Н. Таран, Э.С. Фалькевич. ФТП, **27**, 1080 (1993).
- [10] В.М. Глазов, В.И. Пильдин, А.М. Зубков, В.Б. Кольцов. ФТП, **27**, 1605 (1993).
- [11] Е.Ю. Тонков. *Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении* (М., Наука, 1979).
- [12] В.В. Добровенский, А.Я. Потемкин. ФММ, **17**, 83 (1964).
- [13] Э.В. Приходько. *Металлохимия многокомпонентных систем* (М.: Металлургия, 1995).
- [14] Э.В. Приходько. *Система неполяризованных ионных радиусов и ее использование для анализа строения и свойств веществ* (Киев, Наук. думка, 1973).
- [15] Э.В. Приходько. Изв. АН СССР. Сер. — Металлы. № 6, 208 (1981).
- [16] Э.В. Приходько, Л.И. Гармаш. Изв. РАН. Сер. — Металлы. № 1, 59 (1992).
- [17] Э.В. Приходько, К.Ю. Сидоренко, В.Б. Кольцов. ЖФХ, **62**, 62 (1988).
- [18] *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press Inc. Boca Ration, Florida, 1989–1990) p. F197.

Редактор Т.А. Полянская

On possible raising thermal stability of silicon due to doping by the transition or rare–earth metals

V.M. Glazov, A.Ya. Potemkin*, G.G. Timoshina, M.S. Mikhailova

Moscow Institute of Electronic Engineering,
103498 Moscow, Russia
* Moscow Aviation Institute,
125871 Moscow, Russia

⁴ Кратчайшее межатомное расстояние в решетке Si между плоскостями (100) равно 1.3577 \AA (см. [4]), но при растворении легирующих добавок оно может изменяться. Поэтому приближенно взята указанная в тексте величина.