

06.5

Фазовый переход $\alpha-\beta$ в примесной фазе монокристалла кремния SiO_2

© М.У. Каланов, А.В. Хугаев

Институт ядерной физики АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
E-mail: kalanov@inp.uz

Поступило в Редакцию 20 ноября 2020 г.

В окончательной редакции 20 ноября 2020 г.

Принято к публикации 21 декабря 2020 г.

С помощью высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии непосредственно в пучке изучено термическое окисление монокристалла кремния в интервале температур 293–1293 К. Обнаружена аномалия в интенсивности и угловом положении диффузного рассеяния от поверхности монокристалла. Аномалия объясняется окислением поверхности кремния по модели Дила–Гроува и процессом сублимации окисного слоя в зависимости от температуры. Установлено, что в объеме (кремниевой среде) монокристалла в этом интервале температур имеет место фазовый переход $\alpha-\beta$ в кристаллической примесной фазе диоксида кремния, аналогичный $\alpha-\beta$ -переходу кварца в атмосфере.

Ключевые слова: монокристалл, фаза, переход, рентген, дифракция, сублимация.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.07.50794.18623

В настоящее время большую часть кремния для интегральных схем производят методом Чохральского, несмотря на то что в процессе выращивания монокристалла из кварцевого тигля кремний насыщается кислородом. В результате этого образованный при температуре выращивания (1693 К) насыщенный твердый раствор кислорода в кремнии при низких температурах становится пересыщенным. Поэтому при охлаждении слитка пересыщенный твердый раствор кислорода распадается на растворенную (междоузельную) фазу в виде квазимолекул $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и химически связанную (преципитатную) при температурах ниже температуры плавления кремния в виде частиц кристаллического диоксида кремния (SiO_2) [1–3]. Таким образом, кислород в объеме монокристалла кремния может находиться в свободном и связанном состояниях: соответственно в виде отдельных растворенных квазимолекул SiO_2 и в виде мелкодисперсных частиц второй фазы SiO_2 , кристаллического диоксида кремния.

Поверхностное окисление монокристалла кремния является одним из самых характерных процессов в технологии изготовления современных интегральных схем. В соответствии с современными представлениями межфазную границу $\text{Si}-\text{SiO}_2$, возникающую при термическом окислении, рассматривают как некоторый переходный слой с переменным химическим составом нестехиометрического SiO_x ($1 < x < 2$), представляющий собой не полностью окисленный кремний, который в конечном итоге преобразуется в стехиометрический SiO_2 . Предполагается, что на межфазной границе $\text{Si}-\text{SiO}_2$ кислород находится в электрически активном состоянии [2–5]. Кроме того, из-за различия ковалентных радиусов атомов кремния ($r_{\text{Si}} = 0.117 \text{ nm}$) и кислорода ($r_{\text{O}} = 0.066 \text{ nm}$) при окислении возникают значительные

механические напряжения ($\sim 2 \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$), которые способствуют аморфизации наращенного слоя стехиометрического диоксида на поверхности кремния. Следовательно, в приповерхностном слое монокристалла кремния кислород может находиться с атомами кремния в химически связанном состоянии в составе стехиометрической аморфной фазы диоксида кремния SiO_2 .

Однако при поверхностном окислении кремния достоверная информация о том, что происходит с объемным содержанием кислорода и формой его нахождения в монокристалле, в литературе до сих пор отсутствует. Настоящая работа направлена на восполнение этого пробела для процессов термообработки монокристалла кремния. Для решения поставленной задачи была выбрана высокотемпературная рентгенодифракционная методика непосредственно на пучке рентгеновских лучей.

В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний $n\text{-Si}$ с удельным сопротивлением $\rho \approx 10 \Omega \cdot \text{cm}$, концентрацией кислорода $N_{\text{O}} \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ и плотностью дислокаций $N_{\text{D}} \approx 10^2 \text{ cm}^{-2}$, выращенный по методу Чохральского по оси роста [111]. Размер образцов составлял $10 \times 6 \times 1 \text{ mm}$, поверхность образцов была параллельна кристаллографической плоскости (111) монокристалла. Рентгенограммы были получены на дифрактометре типа ДРОН-УМ1 (Россия) с использованием рентгеновского излучения меди с длиной волны $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$. Измерение дифрактограммы образцов проводилось в интервале температур 293–1293 К по схеме $\theta-2\theta$ в режиме шагового сканирования. Ошибка в измерениях интенсивности рентгеновских квантов составляла около 1%. Необходимая температура образца устанавливалась с помощью высокотемпературной приставки типа УВД-2000 с точностью $\pm 0.5^\circ \text{C}$.

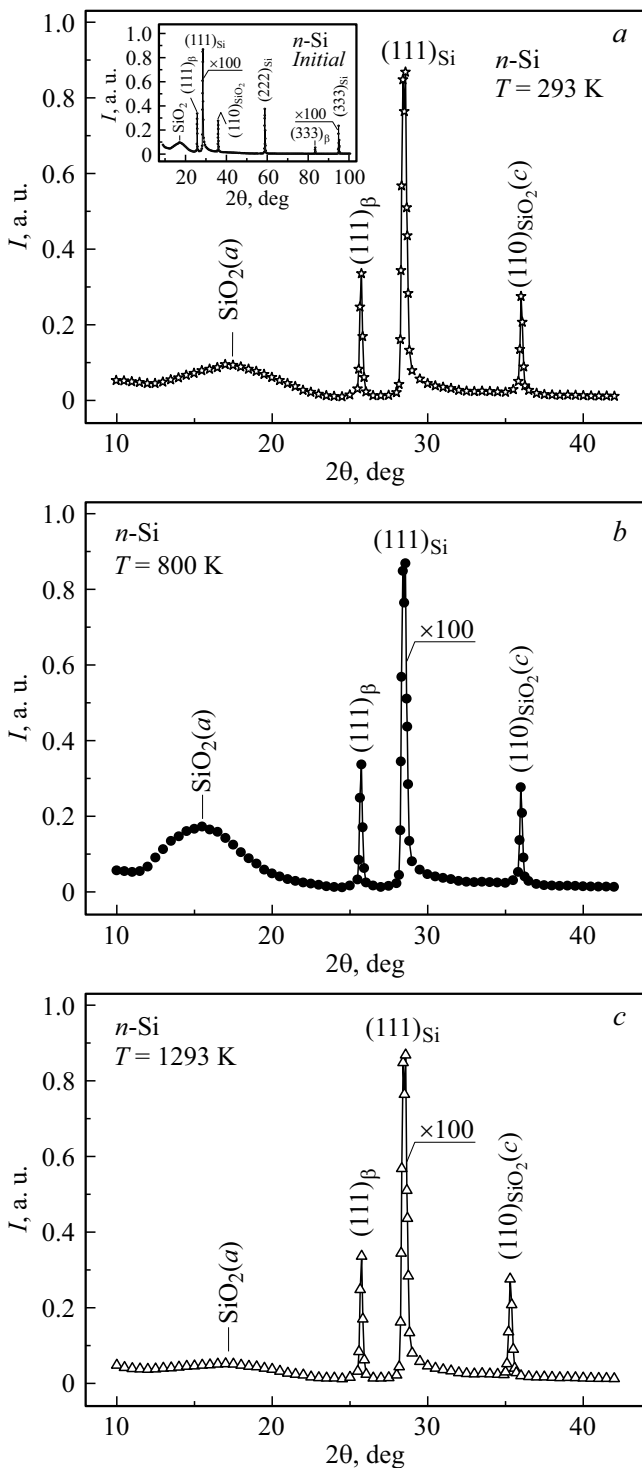


Рис. 1. Участок рентгенограммы монокристалла кремния n -Si при температурах $T = 293$ (a), 800 (b) и 1293 К (c). На вставке — полная рентгенограмма монокристалла кремния.

На вставке к рис. 1, a представлена полная рентгенограмма монокристалла кремния типа n -Si в диапазоне углов 2θ от 8 до 100° при температуре $T = 293$ К. На рентгенограмме четко виден ряд узких структурных линий, а также одно широкое диффузное отражение

при малых углах рассеяния. Анализ показал, что селективные рефлексы типа (NNN) , а именно реперное отражение (111) при $2\theta = 28.36^\circ$, его второй порядок (222) при $2\theta = 58.9^\circ$ и третий порядок (333) при $2\theta = 95.0^\circ$, обусловлены матричной решеткой кремния с параметрами решетки $a = 5.4293$ Å. Их β -составляющие присутствуют при углах рассеяния $2\theta = 25.6$ и 83.5° . Узкая линия при $2\theta = 36.4^\circ$ обусловлена низкосимметричной решеткой стехиометрического диоксида кремния α - SiO_2 в кристаллической фазе в объеме монокристалла [6]. Диффузный максимум при $2\theta \approx 17^\circ$ связан с частицами диоксида кремния в аморфной фазе, образованными в приповерхностных слоях монокристалла. Ровный монотонный характер уровня неупругого фона при средних и больших углах рассеяния свидетельствует о равновесном состоянии исходного монокристалла кремния при комнатной температуре. Следовательно, при максимальном отражении рентгеновских лучей от кристаллографической плоскости (111) монокристалла кремния на рентгенограмме можно наблюдать пики как от одинаково ориентированных между собой блоков монокристалла, так и от частиц его примесной фазы в аморфной и кристаллической форме.

Участок рентгенограмм монокристалла кремния в диапазоне углов 2θ от 8 до 43° при различных температурах показан на рис. 1, a-c. В частности, на рис. 1, a приведены данные при $T = 293$ К.

При повышении температуры образца до 800 К характер изменения интенсивности и угловых положений дифракционных рефлексов менялся (рис. 1, b). Селективный рефлекс (111) от матричной решетки и его β -составляющая сохраняли свои первоначальные параметры с экспериментальной точностью. Существенное изменение наблюдалось в структурной линии (110) от примесной фазы — SiO_2 . Обнаружено смещение этого рефлекса при температуре 800 К в сторону малых углов на величину около 10 arcmin. При дальнейшем повышении температуры до 1193 К величина смещения составляла 0.8° , и новое угловое положение этого рефлекса соответствовало $2\theta = 35.6^\circ$. Повышение температуры до 1293 К не привело к существенному изменению рефлексов дифракционного спектра (рис. 1, c). Смещение рефлекса (110) на 0.8° невозможно объяснить случайной ошибкой эксперимента, так как в этом случае потеряло бы интенсивность в первую очередь реперное отражение (111) от матричной решетки кремния. Однако, как показал эксперимент, основной рефлекс (111) не меняется по интенсивности и угловому положению в соответствии с коэффициентом линейного температурного расширения кремния ($\alpha_{\text{Si}} = 2.54 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Объяснение наблюдаемого смещения структурной линии (110) на величину 0.8° стало возможным лишь в предположении наличия фазового перехода в примесной фазе SiO_2 в кремниевой матрице (аналогично фазовому переходу в кварце в нормальных атмосферных условиях). Из литературных данных известно, что в нормальных атмосферных условиях фазовый переход α - β в системе

SiO₂ происходит при температуре 846 К [7]. Новое угловое положение $2\theta = 35.6^\circ$ структурного рефлекса (110) диоксида кремния в интервале температур 1193–1293 К соответствовало его угловому положению в β -фазе SiO₂ с параметром решетки $a = 5.043 \text{ \AA}$ базиса элементарной ячейки, что хорошо совпало с литературными данными [8] ($a = 5.020 \text{ \AA}$). Отсюда можно заключить, что фазовый переход происходит только внутри решетки примесной кристаллической фазы SiO₂ кремния из низкотемпературной α -фазы в высокотемпературную β -фазу, а не в матричной решетке монокристалла кремния.

Аномально сложно вела себя температурная зависимость интенсивности диффузного рассеяния при $2\theta \approx 17^\circ$ от аморфного диоксида кремния. С увеличением температуры образца наблюдался рост интенсивности этого отражения. При температуре 800 К интенсивность значительно (более чем в 2.5 раза) увеличилась по сравнению с интенсивностью при комнатной температуре (рис. 1, *a* и *b*). Увеличение интенсивности свидетельствует о том, что при этой температуре объем приповерхностного аморфного слоя диоксида растет за счет роста толщины указанного слоя с окислением кремния. Кинетика роста пленки диоксида SiO₂ объясняется исходя из модели Дила–Гроува [3–5]. Согласно этой модели, процесс окисления происходит на границе Si–SiO₂, молекулы окислителя (кислорода) диффундируют через все предварительно сформированные слои окисла и лишь затем вступают в реакцию с кремнием на его границе: $c\text{-Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$.

Увеличение температуры образца от 800 до 1193 К не привело к дальнейшему росту интенсивности диффузного рассеяния, что свидетельствует о приостановке дальнейшего термического окисления поверхности монокристалла, но наблюдается смещение максимума диффузного отражения в сторону малых углов на величину $2\theta \sim 1.5^\circ$. Это означает, что в данном интервале температур происходит рост размеров кластеров аморфного слоя. Однако начиная с температуры 1193 К наблюдается уменьшение интенсивности диффузного пика, а при достижении температуры 1293 К диффузный пик внезапно исчезает (рис. 1, *c*).

Исчезновение диффузного пика не связано с нарушением условия Брэгга ($\lambda = 2d \sin \theta$) для дифракции. Возможным объяснением этого эффекта является сублимация аморфного диоксида в виде монооксида кремния SiO при данной температуре [1]. На рис. 1, *c* еще видны некоторые следы диффузного рассеяния от аморфного слоя диоксида кремния. Это указывает на невозможность достижения равновесия процессов сорбции окислителя кремнием и сублимации аморфного диоксида кремния с поверхности монокристалла при высокой температуре за время проведения эксперимента; присутствие следов диффузного отражения в высокотемпературном дифракционном спектре показывает некоторое преобладание процесса сорбции окислителя ($2(c\text{-Si}) + 2\text{O}_2 = 2\text{SiO}_2$) над процессом сублимации аморфного слоя SiO₂ в виде SiO.

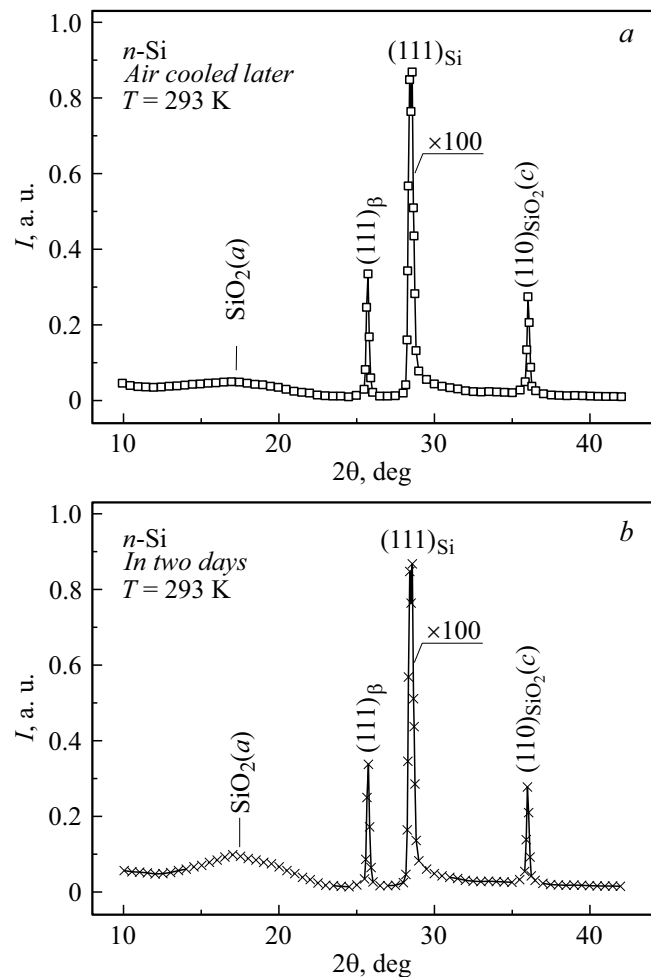


Рис. 2. Участок рентнограммы монокристалла кремния *n*-Si. *a* — сразу после охлаждения образца от 1293 К, *b* — через два дня после охлаждения.

На рис. 2, *a* показан участок рентнограммы монокристалла сразу после охлаждения. Видно, что она ничем не отличается от рентнограммы исходного монокристалла (рис. 1, *a*), за исключением интенсивности диффузного отражения. На рис. 2, *b* представлен тот же участок рентнограммы через два дня после охлаждения. При этом видно выравнивание интенсивности диффузного отражения термообработанного и исходного образцов (рис. 1, *a* и 2, *b*). Это свидетельствует об установлении в термообработанном образце взаимной компенсации процессов сорбции окислителя поверхностным слоем и испарения летучих примесей с поверхности кремния.

Таким образом, резюмируя результаты температурных измерений для монокристалла кремния, можно заключить, что в нем в интервале температур 293–1293 К наблюдается аномалия в интенсивности и угловом положении диффузного рассеяния от монокристалла, связанная с процессом окисления поверхности кремния и сублимацией окисного слоя. Установлено, что в кремниевой

среде в интервале температур 293–1293 К имеет место фазовый переход α - β в кристаллической фазе SiO_2 в объеме монокристалла, аналогичный α - β -переходу кварца в атмосфере.

Благодарности

Авторы искренне признательны Б.С. Юлдашеву за постоянное внимание и поддержку на всех этапах выполнения данного научного исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, К.Ф. Венгер, *Кислород в монокристаллах кремния* (Интерпресс ЛТД, Киев, 1997), с. 25, 38, 47, 90.
- [2] О.А. Кулинич, *Влияние окисления на дефектообразование в кремнии* (Интерпресс ЛТД, Киев, 2012), с. 14, 28, 31.
- [3] W. Lin, M. Stavola, J. Electrochem. Soc., **132** (6), 1412 (1985).
- [4] Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин, ФТП, **37** (1), 44 (2003).
- [5] А.В. Фадеев, Ю.Н. Девятко, ЖТФ, **89** (4), 620 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.04.47323.165-18
- [6] Х.Д. Умматов, М.У. Каланов, М.С. Пайзуллаханов, В.М. Рустамова, Т.Х. Хайдаров, Узб. физ. журн., **1** (4), 289 (1999).
- [7] М.П. Шаскольская, *Кристаллография*, 2-е изд. (Высш. шк., М., 1984), с. 174.
- [8] Л.И. Миркин, *Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов* (Физматлит, М., 1961), с. 433.