

## О влиянии реальной поверхности монокристаллического Si на низкочастотное внутреннее трение и поведение эффективного модуля сдвига

© А.В. Олейнич-Лысюк, Н.П. Бешлей, И.М. Фодчук

Черновицкий национальный университет,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 11 февраля 2003 г. Принята к печати 4 марта 2003 г.)

Исследованы спектры низкочастотного внутреннего трения и поведение эффективного модуля сдвига  $G_{\text{eff}}(T)$  в монокристаллическом кремнии, выращенном по методу Чохральского, после механической и химико-механической обработок поверхности и после естественного старения при комнатных температурах в течение длительного времени. Показано, что механическая обработка поверхности Si приводит к инициации необычных структурных фазовых превращений, сопровождающихся обратным гистерезисом зависимости  $G_{\text{eff}}(T)$ . Высказано предположение о том, что такое поведение  $G_{\text{eff}}(T)$  связано с образованием несоизмерных фаз. Обнаружено также, что старение при комнатной температуре в течение более 10 000 ч приводит к началу распада пересыщенного твердого раствора кислорода в Si и возникновению в образцах существенных напряжений, инициирующих структурные фазовые превращения.

Общеизвестно, что изготовление большинства полупроводниковых приборов на основе монокристаллического кремния, так или иначе, связано с обработкой его поверхности. При этом результат этого воздействия (механического, химического, термического и т.п.) далеко не всегда прогнозируем и однозначен. Изучению этой сложной проблемы было посвящено немало работ [1–4], однако на сегодняшний день дискуссионными остаются многие вопросы, в частности: о состоянии и структуре тонкого оксидного слоя, образующегося на реальной поверхности кремния в процессе технологических операций [1–3], о его влиянии на структуру прилегающих к поверхности областей и многие другие [4].

В данной работе сделана попытка изучить влияние состояния реальной поверхности монокристаллического Si, получаемого в результате тех или иных технологических операций (полирования, химико-механического полирования, окисления на воздухе при комнатной температуре  $T_{\text{room}}$  и прочее), на низкочастотное внутреннее трение (НЧВТ) и поведение эффективного модуля сдвига  $G_{\text{eff}}$ .

Внутреннее трение (ВТ) исследовали на полуавтоматическом релаксометре типа обратный крутильный маятник на частотах порядка 1–3 Гц в вакууме  $\sim 10^3$  Па при амплитудах внешних относительных деформаций  $\gamma = (2.5–3) \cdot 10^{-5}$ . Синхронно с исследованиями поглощения упругой энергии проводили измерения квадрата частоты собственных крутильных колебаний ( $f^2$ ), пропорционального, как известно, эффективному модулю сдвига  $G_{\text{eff}}$ .

В качестве объекта исследований выбрали Si, выращенный по методу Чохральского в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Изучали образцы в виде параллелепипедов  $1.5 \times 1.5 \times (80–90)$  мм<sup>3</sup>, вырезанных из высококачественных монокристаллов кремния в направлении, перпендикулярном направлению роста, так чтобы грани, параллельные плоскости (111), лежали вдоль длинной

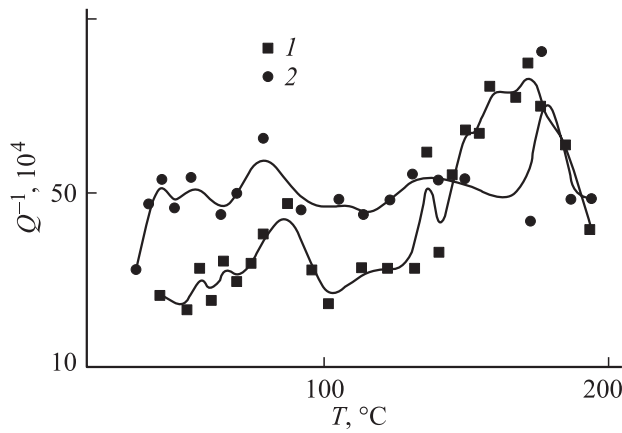
оси образца. Выращивание монокристалла и все технологические операции по изготовлению образцов, кроме искусственного окисления при 200°C, проводили в производственных условиях по общепринятым технологиям. Параллельно измерениям ВТ на состаренных образцах-свидетелях исследовали микротвердость ( $H_{\mu}$ ). Измерения  $H_{\mu}$  проводили при комнатной температуре на микротвердометре ПМТ-3 по стандартной методике с нагрузкой на индентор  $P = 100$  г. Результаты измерений усредняли по 10 сериям (по 10–15 измерений в разных местах образца). Относительные погрешности при измерении величины внутреннего трения  $Q^{-1}$  не превышали 1%, а  $f^2$  — 0.1%.

Исследовали три группы образцов (по три образца каждая) после различных видов обработки поверхности кремния:

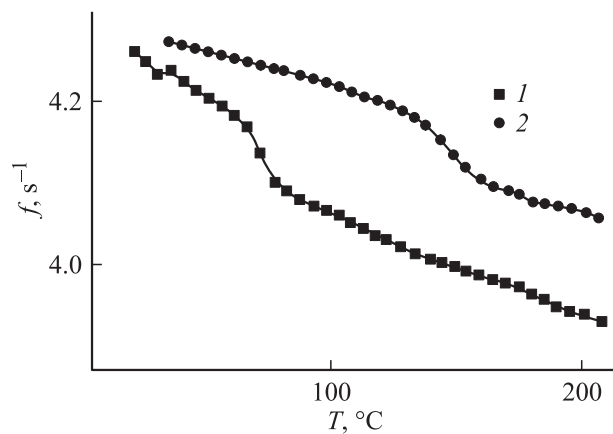
- 1 группа — после механической обработки на алмазной пасте АСМ-1/0 при изготовлении „кремниевой соломки“ — параллелепипедов  $1.5 \times 1.5 \times (80–90)$  мм<sup>3</sup>;
- 2 группа — после полного цикла химико-механической обработки в производственных условиях;
- 3 группа — после естественного старения образцов, приготовленных так, как для 2 группы, на воздухе при температурах  $\sim T_{\text{room}}$  в течение более 10 000 ч.

Типичные температурные зависимости внутреннего трения и температурные зависимости квадрата частоты  $f^2$  для образцов 1 группы представлены на рис. 1 и 2.

Как видим, механическая обработка поверхности монокристаллического кремния в процессе изготовления образцов приводит к инициированию аномального, не релаксационного, ВТ в интервале 20–200°C, сопровождающегося ступенчатым изменением зависимости  $G_{\text{eff}}(T)$  с температурой и необычным для структурных фазовых превращений (СФП) „обратным“ температурным гистерезисом модуля: кривые нагревания проходят значительно ниже и левее кривых охлаждения. Обнаруженное поведение модуля практически полностью



**Рис. 1.** Температурные зависимости величины низкочастотного внутреннего трения для образцов 1-й группы, измеренные в процессе: 1 — нагревания, 2 — охлаждения.



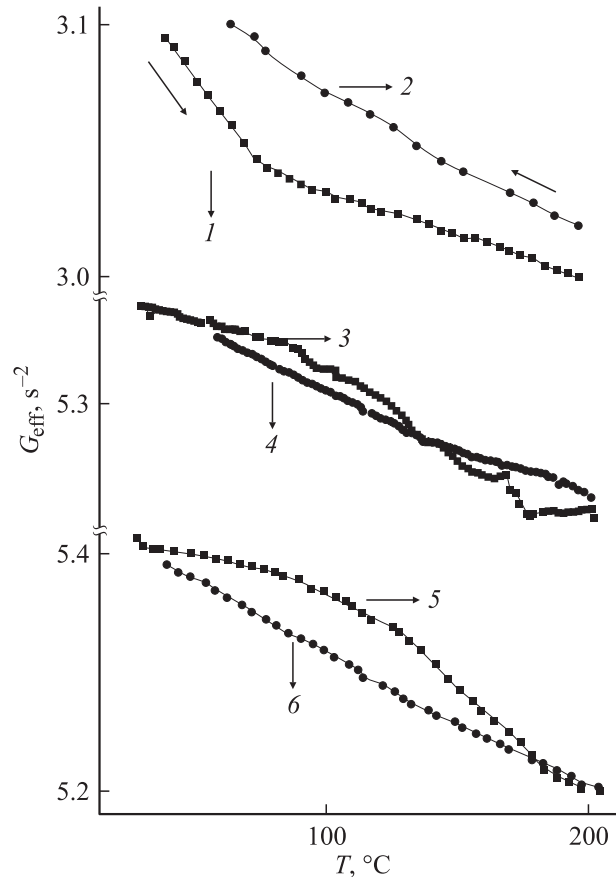
**Рис. 2.** Температурные зависимости квадрата частоты собственных крутильных колебаний  $f^2$  для образцов 1-й группы, измеренные в процессе: 1 — нагревания, 2 — охлаждения.

обратимо. Однако каждый последующий цикл нагреваний в интервале 20–200°C приводит к некоторому понижению уровня поглощения и сужению петли  $G_{\text{eff}}(T)$ . Так, степень незамыкания петли  $(\Delta f^2/f^2)_T$  после 2–3 циклов уменьшалась практически вдвое. Отметим, что такое поведение модуля с температурой характерно для политипных превращений с участием несоизмерных структур [5,6], на которое, по-видимому, накладываются релаксация напряжений и релаксационные процессы, вызванные дефектами, заложенными в процессе механической обработки поверхности кремния, поскольку общий уровень ВТ в процессе термоциклирования уменьшается и из спектра поглощения упругой энергии исчезают некоторые пики. Однако сами СФП остаются и не исчезают полностью даже после удаления деформированного слоя на глубину от 40 до 70 мкм. Уровень ВТ при этом уменьшается практически на порядок и несколько изменяется характер поглощения. Серия максимумов в интервале 20–200°C превращается в один слабо дифференцированный максимум в районе 20–150°C. При этом

зависимость  $G_{\text{eff}}(T)$  изменяется значительно меньше. Обратный гистерезис модуля сохраняется при несколько уменьшенной степени раскрытия петли  $(\Delta f^2/f^2)_T$  по сравнению с начальной (рис. 3, кривые 1, 2).

Выдержка кремния на воздухе при  $T_{\text{room}}$  в течение длительного времени приводит к резкому возрастанию уровня поглощения (практически в 100 раз) и появлению области двухлепесткового гистерезиса на кривых  $G_{\text{eff}}(T)$ : ниже 150°C — гистерезис обычный, характерный для фазового перехода 1-го рода, выше 150°C — обратный. Поведение  $G_{\text{eff}}(T)$  и в этом случае практически полностью обратимо.

Такое anomalous повышение ВТ и изменения в поведении модуля сдвига могут быть следствием возникновения существенных напряжений, возникающих в образцах в процессе выдержки при  $T_{\text{room}}$ , либо в результате распада пересыщенного твердого раствора (ПТР) кислорода в кремнии, либо за счет окисления поверхности образца [1]. Для выяснения возможной природы этих напряжений образцы 3 группы были подвергнуты отжигу при 400°C (в течение разного времени) для



**Рис. 3.** Температурные зависимости эффективного модуля сдвига монокристаллического Si после различных обработок поверхности: 1, 2 — после химико-механического полирования; 3, 4 — после дополнительного старения при 400°C в течение 5 ч; 5, 6 — после окисления при 200°C в течение 2 ч. Кривые с нечетными номерами отражают процессы нагревания, с четными номерами — охлаждения.

ускорения процессов выделения кислорода из ПТР. После такой обработки НЧВТ образцов резко уменьшалось (более чем в 100 раз), максимум поглощения локализовался в области  $150^\circ\text{C}$ , а двухлепестковый характер кривых  $G_{\text{eff}}(T)$  сохранялся с той только разницей, что степень раскрытия петли уменьшалась практически на порядок, а поведение зависимостей  $G_{\text{eff}}(T)$  стало ступенчатым (рис. 3, кривые 3, 4). По-видимому, в образцах 3 группы выдержка при  $T_{\text{room}}$  длительное время (более 10 000 ч) инициировала процесс выделения кислорода из пересыщенного твердого раствора, причем мы зафиксировали самые начальные этапы этого процесса (возможно, стадию образования зон Гинье–Престона), которые, как известно, „сопровождаются“ возникновением в кристалле значительных напряжений [7]. Измерения микротвердости образцов-свидетелей, прошедших обработку при  $400^\circ\text{C}$ , показали, что с увеличением времени отжига величина  $H_\mu$  сначала слабо растет от  $(1150 \pm 33)$  кГ/мм<sup>2</sup> до  $(1250 \pm 35)$  кГ/мм<sup>2</sup>, а затем падает до  $(1000 \pm 32)$  кГ/мм<sup>2</sup>, что хорошо согласуется с данными по НЧВТ и подтверждает наши предположения о природе возникших напряжений. Действительно, обработка при  $400^\circ\text{C}$ , как это следует из данных работы [4], приводит к обособлению промежуточных фаз  $\text{SiO}_x$ , больше известных как термодоноры (ТД-1), и таким образом уменьшает напряжения, связанные с этим процессом. Но более интересными, на наш взгляд, являются результаты воздействия процесса распада ПТР кислорода на СФП, протекающие, по-видимому, как на поверхности Si, так и в его приповерхностных слоях. Действительно, авторы [8] обнаружили, что на поверхности Si в процессе деформации образуются новые, обладающие относительно высокой стабильностью, модификации Si, которые были отнесены к политипным. Механизм образования политипов в алмазной структуре кремния при пластической деформации, по мнению авторов [8], основан на коррелированном движении частичных дислокаций вдоль направления  $\langle 112 \rangle$  в плоскости скольжения  $\{111\}$ . Хорошо известно, что для этого процесса необходимо достаточное количество дислокаций, поэтому в бездислокационном образце дислокации при деформировании будут зарождаться только на поверхности, что приведет к возникновению новых фаз только на поверхности. Однако одним из источников дислокаций, обеспечивающих политипные перестройки, могут быть царапины, образованные на поверхности в процессе механической полировки, или дислокационные петли, появляющиеся в структуре Si в процессе распада пересыщенного твердого раствора кислорода. Напомним, что огранка кристаллов Si, исследуемых в работе [8], и кристаллов, изучаемых в данной работе, практически совпадала и способствовала инициации скольжения в основном в плоскостях типа  $\{111\}$ . Поэтому периодическая сдвиговая деформация кристалла, которая имела место в экспериментах по НЧВТ, вполне могла стать причиной коррелированного движения частичных дислокаций в этих плоскостях и образования политипных модификаций. Отметим, что

более интенсивно процесс образования политипов происходит в образцах, подвергнутых механической обработке, менее интенсивно — в полированных образцах. Обратный гистерезис зависимости  $G_{\text{eff}}(T)$  указывает на то, что в процессе превращения принимают участие, по-видимому, несоизмерные фазы, поскольку такое поведение упругих характеристик наблюдали только при исследовании несоизмерных фаз [5,6]. Более того, обнаруженный авторами [5,6] температурный гистерезис упругих характеристик также был полностью обратным и также сопровождался „скачком“ значений при изменении „нагревания“ на „охлаждение“, как и в нашем случае.

В то же время авторы [2] наблюдали множественные СФП в спектрах экзоэмиссии монокристаллического Si и объяснили их структурными превращениями в тонком оксидном слое (т.е. на самой реальной поверхности кремния). Поэтому мы решили выяснить роль оксидного слоя на процессы поглощения упругой энергии и поведение эффективного модуля сдвига. Для этого образцы 3-й группы подвергли дополнительному низкотемпературному окислению.

Дополнительное окисление образцов при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч при ограниченном доступе воздуха (в установке при остаточном давлении  $\sim 0.1$  Па) резко снизило общий уровень поглощения (все наблюдаемые максимумы поглощения практически исчезли) и превело двухлепестковый гистерезис модуля в тип гистерезиса обычный для фазового перехода 1-го рода (рис. 3, кривые 5, 6). При этом петля на температурных зависимостях модуля сдвига снова полностью закрывалась, указывая на полную обратимость процессов, протекающих в образце. Проведенные измерения микротвердости показали, что значения  $H_\mu$  для образцов после такой обработки практически в 2 раза ниже твердости образцов после отжига при  $400^\circ\text{C}$ .

Таким образом, характер поведения НЧВТ и эффективного модуля сдвига после дополнительного окисления позволяет предположить, что несоизмерные фазы, вызывающие обратный температурный гистерезис модуля, возникают все-таки в приповерхностных слоях самого кремния. Возможно, они появляются как результат предыдущей механической обработки поверхности, действие которой может усиливаться дополнительными напряжениями на границе Si–SiO<sub>2</sub> или напряжениями, возникающими при распаде ПТР кислорода в кремнии при комнатных температурах. По-видимому, в наших экспериментах нам удалось зафиксировать также и структурные фазовые превращения, которые протекают в тонком оксидном слое, на что указывают сложный двухлепестковый характер кривых  $G_{\text{eff}}(T)$  и температурное положение некоторых обнаруженных аномалий поглощения упругой энергии (например, максимумы при  $\sim 50, 105^\circ\text{C}$ ). Однако для выяснения этого вопроса, а также для разделения вкладов от структурных превращений в тонком оксидном и в приповерхностном слоях требуются специальные (структурные) исследования.

Таким образом, основные результаты работы состоят в следующем.

1. Показано, что механическая обработка поверхности монокристаллического кремния инициирует необычные политипные превращения, сопровождающиеся аномальным (обратным) гистерезисом температурной зависимости модуля сдвига  $G_{\text{eff}}(T)$ .

2. Обнаружено, что старение монокристаллического Si при комнатной температуре в течение длительного времени приводит к началу распада пересыщенного твердого раствора кислорода в Si. Распад раствора сопровождается незначительным ( $\sim 10\%$ ) увеличением микротвердости, резким (на 2 порядка) ростом поглощения упругой энергии и двухлепестковым гистерезисом зависимости  $G_{\text{eff}}(T)$ .

## Список литературы

- [1] В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (Новосибирск, Наука, 1990).
- [2] И.В. Крылова, А.Г. Петрухин. ФТП, **30**, 415 (1996).
- [3] М.В. Заморянская, В.И. Соколов. ФТТ, **40**, 1984 (1998).
- [4] В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф. Вегнер. *Кислород в кристаллах кремния* (Киев, Интерпрес ЛТД, 1997).
- [5] Б.Ф. Борисов, Т. Краевский, А.К. Раджабов, Е.В. Чарная. ФТТ, **35**, 241 (1993).
- [6] О.Г. Влох, А.В. Китык, О.М. Мокрый, В.Г. Грибик. ФТТ, **33**, 312 (1991).
- [7] К.В. Чуистов. МФиНТ, **17**, 7 (1995).
- [8] И.М. Шмыгько, А.Н. Изотов, Н.С. Афоникова, С. Виейра, Г. Рубио. ФТТ, **40**, 746 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

## About the influence of a real surface of the single crystal Si on low-frequency internal friction and behaviour of the effective shear module

A.V. Oleynich-Lisyuk, N.P. Beschley, I.M. Fodchuk

Chernivtsy National University,  
58012 Chernivtsy, Ukraine

**Abstract** Spectra of low-frequency internal friction and behaviour of the effective shear module  $G_{\text{eff}}(T)$  are investigated in the monocrystalline silicon, which has been grown by Czochralski method, after mechanical, then chemical and mechanical treatment of the surface and after natural ageing at the room temperature  $T_{\text{room}}$  for a long time. It is shown, that mechanical treatment of Si surface causes initiating unusual structural phase transformations (SPT), that are accompanied by an inverse  $G_{\text{eff}}(T)$  hysteresis. Authors assume that such a behaviour of the  $G_{\text{eff}}(T)$  is connected to formation of incommensurate phases. It is found also, that ageing at  $T_{\text{room}}$  basis for more than 10 000 h leads to the beginning of the disintegration of a supersaturated oxygen solid solution in Si and to the occurrence in specimens significant stresses initiating the SPT.