

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

PHYSICO-MATHEMATICAL SERIES

ISSN 1991-346X

Volume 1, Number 299 (2015), 44 – 48

**STIMULATION OF CHANGES IN THE PHYSICAL
CHARACTERISTICS OF POLYCRYSTALLINE SILICON
BY THERMAL TREATMENT**

T. Kosherov, M. Bolatov, Yu. Ermolayev

Kazakh National Technical University named after K. Satpayev, Almaty, Kazakhstan
E-mail: slidelabb@gmail.com

Key words: oxide formation, crystallization, thermal processing, structural and phase changes.

Abstract. In this work the features of changes in the surface of polycrystalline silicon under the influence of a fixed temperature treatment in varying time of heating are identified. There is shown that under isothermal effects the silicon surface is covered by oxide formations of SiO_2 and other small in numbers oxides and silicides of admixtures. There is a height of pyramidal educations gradually passing to the burn-off of surface and crystallization at the increase of duration of annealing. The phase and structural changes of silicon are examined.

УДК 536.4:621.315.592

**СТИМУЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ**

Т. С. Кошеров, М. Б. Болатов, Ю. В. Ермоляев

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: оксидные образования, кристаллизация, термическая обработка, структурные и фазовые изменения.

Аннотация. В работе выявлены особенности изменения поверхности поликристаллического кремния при действии фиксированной температурной обработки в условиях разного времени прогрева. Показано, что при изотермических воздействиях поверхность кремния покрывается оксидными образованиями SiO_2 и другими малочисленными оксидами и силицидами примесей. Наблюдается рост пирамидальных образований, постепенно переходящих к оплавлению поверхности и кристаллизации при увеличении длительности отжига. Рассматриваются фазовые и структурные изменения кремния.

Электронное возбуждение, деформация решетки и увеличение температуры могут привести к увеличению энергий образования дефектов, при этом концентрация дефектов достигает значений от 10^{19} до 10^{21} см^{-3} . Такая неравновесная концентрация точечных дефектов может привести к флуктуационному образованию скопления точечных дефектов, которые при определенных условиях трансформируются в дислокационные петли [1, 2]. Рост дислокации обусловлен стоком на них точечных дефектов и созданием неоднородных напряжений в окружающей среде.

С другой стороны, работа приборов существенно зависит от свойств и структуры образца, от качества его поверхности и термического воздействия, чем обуславливается неоднородная модификация поверхности кремния. Температурная обработка приводит к изменению объемной и поверхностной структуры кремния за счет образования и диффузии точечных дефектов, движения

и разложения дислокаций, увеличения подвижности поверхностных атомов. Параметры термической обработки могут привести к неоднозначным изменениям, как структуры, так и поверхности кремния. Возникшие термические напряжения приводят не только к возникновению дислокаций, но и их перемещению в своей плоскости, скольжению и выходу из объема кремния на поверхность, определяя ее топологию [3].

Такая же картина возможна и при появлении на поверхности оксидной пленки кремния самого образца на границе SiO_2/Si , под действием касательных напряжений дислокации по механизму скольжения передвигаются к поверхности образца [4, 5].

Цель настоящей работы – выявить возможность стимулирования изменений структуры и морфологии поверхности поликристаллического кремния (c) Si после фиксированной термической обработки ($T=1173^{\circ}\text{K}$) и варьируемого времени прогрева.

Методы и материалы. В качестве исследуемого материала использовали поликристаллический полупроводниковый (c) Si кремний в виде осколочных пластин размером 1 cm^2 и удельным сопротивлением 3 Ом·см. Оптические изменения осуществлялись при комнатной температуре. Образцы подвергали термической обработке при атмосферном воздухе. Температура отжига: $T=1173^{\circ}\text{K}$, время отжига образцов: $t = 10, 30, 60, 120, 240$ и 360 минут. Морфология поверхности образцов кремния после термической обработки исследовалась методом атомной силовой микроскопии (ACM) производства NT-MDT, модель Интегра-Прима. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре X'PertPRO фирмы Philips, где анализировались рентгенограммы структур и фазовый состав (c) Si после термической обработки. Спектрограммы образцов кремния, предварительно термообработанные при различном времени отжига, получены на растровом электронном микроскопе с локальным рентгеноспектральным анализом типа JOEL JSM-6490LA – изображение во вторичных электронах.

Результаты и их обсуждения

Структурные и фазовые изменения кремния при термообработке. Исследования структурного параметра ω и полуширины кривой отражения, которая опосредованно характеризует состояние структуры нарушенного приповерхностного слоя. Таким образом, изменение структуры и внутренних напряжений в приповерхностных слоях термообработанных образцов показало, что их значения не *претерпевают* значительного изменения. Хотя предыдущее исследование [5] указывало на то, что начиная с 873°K до 1273°K , значение ω редко увеличивается при $t=60$ минутном термоотжиге. Однако, при фиксированной термообработке ($T=1173^{\circ}$) в течение от 10 до 360 минут не вызвало резкого изменения этого параметра структуры. Также нет и заметного изменения межплоскостного расстояния d образца.

Таким образом, структурные изменения при наших условиях температурного воздействия на кремний весьма незначительны. Однако, изменение площади S-пика кремния в рентгенографическом изображении спектра указывает на протекание некоторых процессов на поверхности и приповерхностном слое образца кремния (рисунок 1).

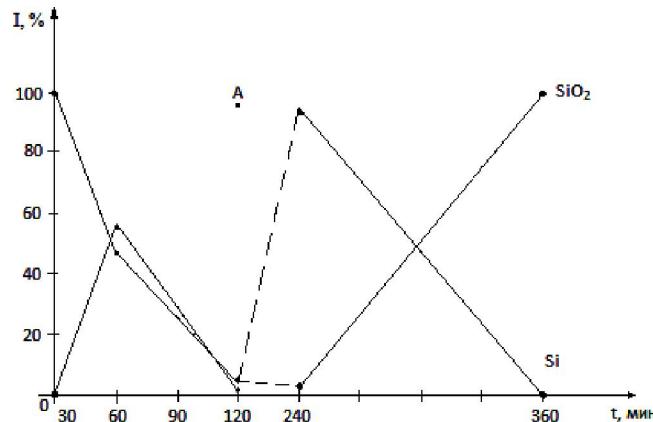


Рисунок 1 – Результаты полуколичественного анализа состава фаз после температурного отжига ($T=1173^{\circ}\text{K}$) кремния и различного времени прогрева образца. (Точка А – образование $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$)

Результаты полуколичественного анализа состава фаз после фиксированного температурного отжига ($T=1173^{\circ}\text{K}$) кремния и различного времени прогрева образца показывают, что при времени отжига от 10 до 120 минут количество атомов кремния постепенно снижается до минимальной отметки (рис.1). А затем, достигнув максимума при 240 минутном прогреве образца, вновь падает практически до нуля, в тоже время на поверхности появляется диоксид кремния (SiO_2), который за этот же период времени достигает дважды своего максимального значения (рисунок 1).

Установлено также, что при 120 минутном отжиге кремния в большом количестве (~ 93%) появляется гидрированный силицид алюминия ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})$). Как показано на рисунке 1, где точка А, говорит о том, что при этой температуре и времени отжига некоторые металлообразующие элементы, присутствующие в образце, могут вступать в химическую связь с атомами образца и прочно удерживаться на поверхностном слое кремния. Появление оксида кремния и изменение ее содержания в приповерхностном слое обуславливает стойкость его кислородных соединений при температуре 900°C .

Если проследить за зависимостью процентного содержания масс атомов кремния и кислорода в спектрограмме от времени температурного прогрева образца (рисунок 2), то видно, что их количества тесно связаны, и вследствие объясняет появление диоксида кремния и его количественный рост в приповерхностном слое кремния.

При 120-минутной температурной обработке процентное содержание атома кремния наименьшее, тогда как процентное содержание атома кислорода - наивысшее (рисунок 3).

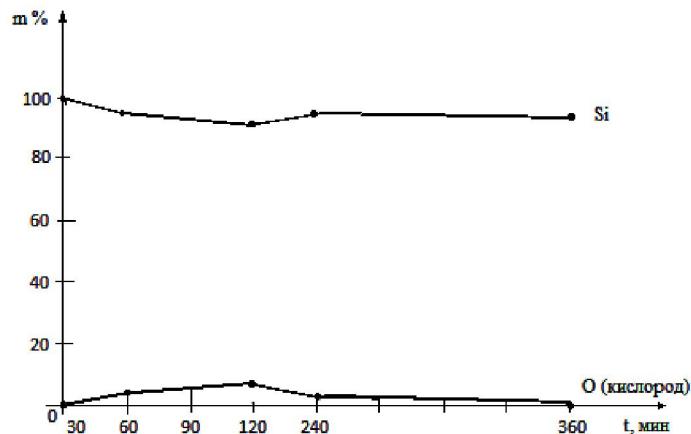


Рисунок 2 – Зависимость процентного содержания кислорода в спектрограмме от времени температурного прогрева образца ($T=1173^{\circ}\text{K}$)

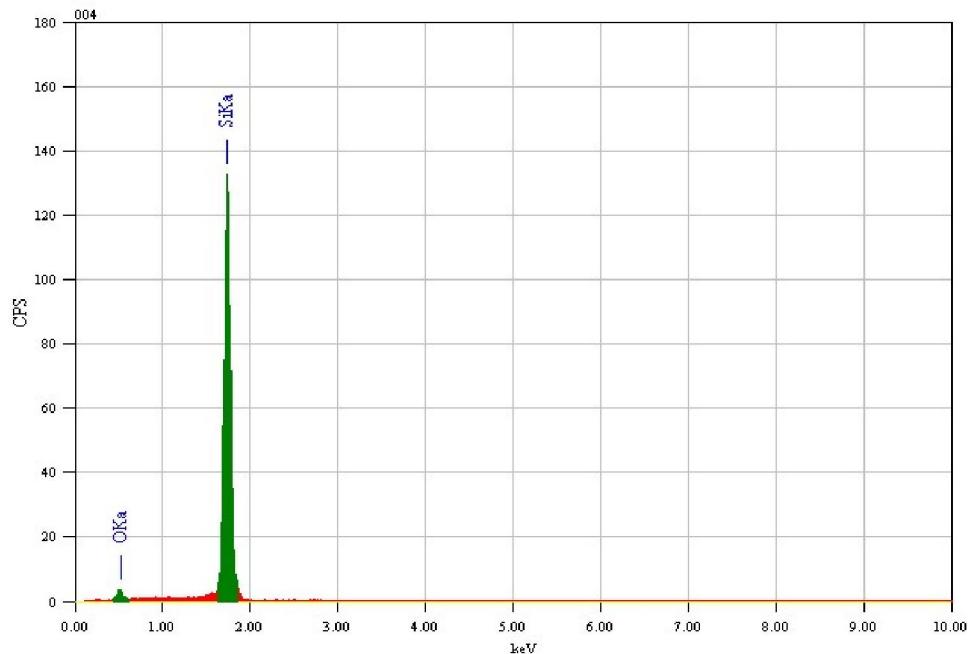


Рисунок 3 – Спектрограмма образца (c) Si после термообработки при 1173°K в течение 120 минут

Морфология поверхности кремния (с) Si после температурного воздействия. Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали (рисунок 4), что после термообработки при 900°C и варьировании времени прогрева образца приводят к изменению рельефа поверхности. Как видно из рисунка 4, оксидные образования демонстрируют пирамидальные выступы протяженные по оси Z, перпендикулярные к плоскости в трехмерном изображении. Оксидные островки имеют неоднородный характер при увеличении времени термообработки.

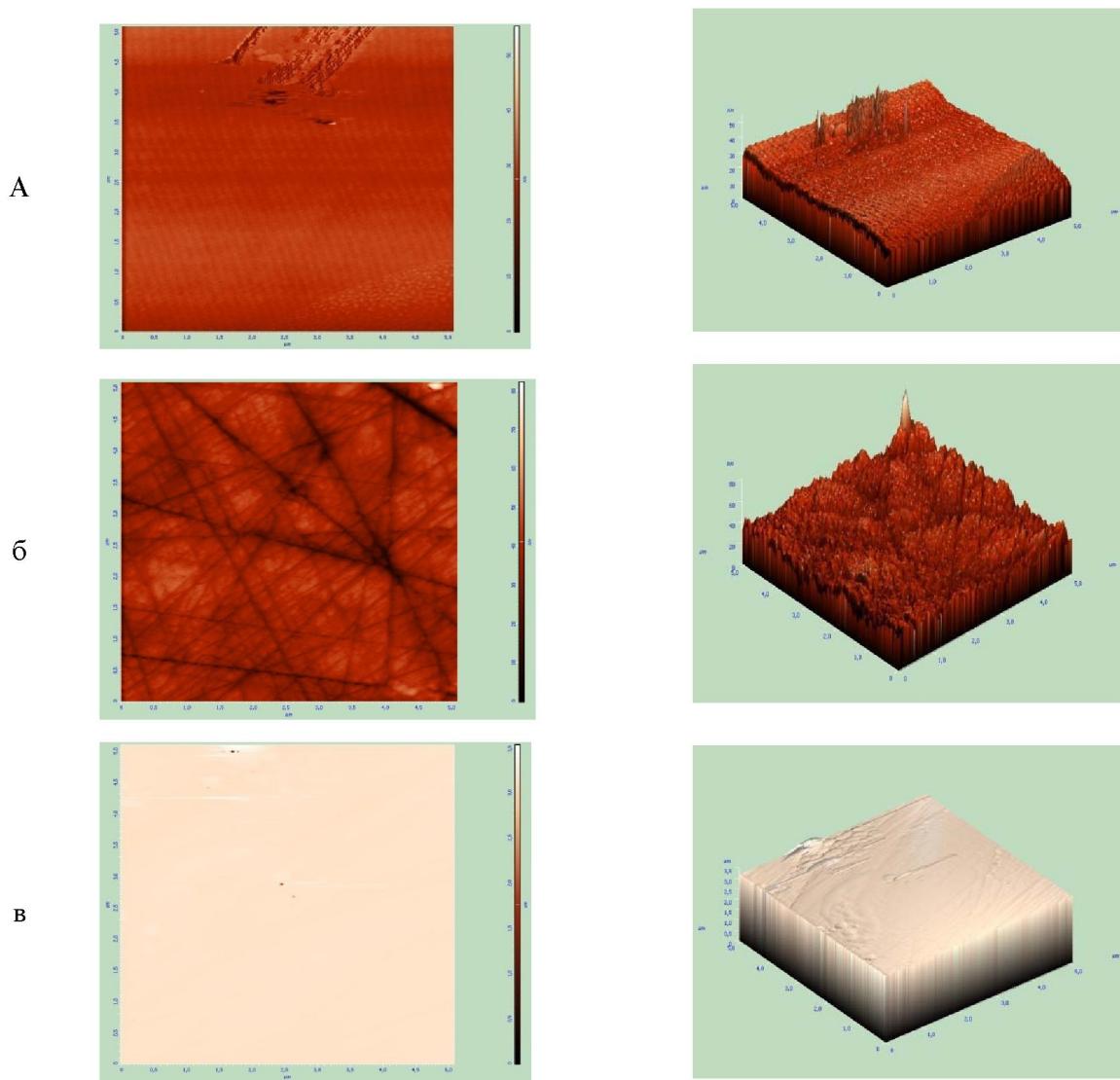


Рисунок 4 – АСМ изображения термоотожженного (с) Si кремния при $T=1173\text{K}$ и длительности:
а) $t = 30$ мин; б) $t = 240$ мин; в) $t = 360$ мин

Наряду с оксидными образованиями SiO_2 и другими малочисленными оксидами и силицидами примесей, наблюдается рост пирамидальных образований по всей поверхности исследуемого образца, достигая местами высоты до 35-40 нм. При этом заметен неравномерный рост высоты слоев оксидных образований по всей поверхности, т.е. слой за слоем увеличиваются в глубину поверхности оксидные образования по мере увеличения времени термообработки при фиксированной термической обработке образца (рисунок 4, а,б). Температурная обработка при 900°C и длительности 360 минут приводит к постепенному оплавлению поверхностного слоя, глубина которых достигает порядка 1,2-1,5 нм, то есть идет процесс рекристаллизации поверхностного слоя, исчезают оксидные образования и неровности поверхности (рисунок 4, в).

Заключение. Результаты исследования показали, что при фиксированной термообработке при 900°C и различном времени термической обработки (c) Si наряду с оксидными образованиями SiO_2 и другими малочисленными оксидами и силицидами примесей наблюдается рост пирамидальных образований на поверхности поликристаллического кремния, структура которых по плотности, размеру и форме не одинаковы. Достаточно длительное термическое воздействие приводит к постепенному оплавлению поверхности слоя и кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Емельянов В.И., Кацкаров П.К. // Поверхность. – 1990. – № 2. – С. 77-86.
- [2] Емельянов В.И., Кацкаров П.К., Шлыков Ю.Г., Диффузионно-деформационная нуклеация кластеров точечных дефектов. Сравнение с экспериментом // Препринт физического факультета МГУ. – 1997. – № 15. – С. 14.
- [3] Горелик С.С., Данцевский М.Е. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. – М.: Металлургия, 1988. – С. 574.
- [4] Medvid A., Dmitruk I., Onufrijevs P., Pundyk I. Properties of nanostructure formed on SiO_2/Si interface by laser radiation // Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 131-133. – P. 559-562.
- [5] Кошеров Т.С., Ермолаев В.Н., Тлеумуратова К.Т., Сеитов А.С. Стимулирование изменений физических характеристик кремния лазерным воздействием // Вестник КазНТУ. – 2014. – № 2. – С. 328-334.

REFERENCES

- [1] Emelyanov V.I., Kashkarov P.K. Poverhnost'. 1990. N 2. P. 77-86 (in Russ.).
- [2] Emelyanov V.I., Kashkarov P.K., Shlikov U.G., Diffusion-deformational cluster nucleation point defects. Comparison with experiment. Preprint fizicheskogo fakul'teta MGU. 1997. N 15. P. 14 (in Russ.).
- [3] Gorelik S.S., Dashevskii M.J., Material science of semiconductors and dielectrics. M.: Metallurgija, 1988. 574 p. (in Russ.).
- [4] Medvid A., Dmitruk I., Onufrijevs P., Pundyk I., Properties of nanostructure formed on SiO_2/Si interface by laser radiation. Solid State Phenomena. 2007. Vol. 131-133. P. 559-562.
- [5] Kosherov T.S., Yermolaev V.N., Tleumuratova K.T., Seitov A.S., Promoting changes the physical characteristics of Silicon laser exposure. Almaty: KazNTU, 2014. N 2. P. 328-334 (in Russ.).

ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ АРҚЫЛЫ ПОЛИКРИСТАЛЛДЫ КРЕМНИЙДІҢ ФИЗИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ӨЗГЕРІСІНЕ ӘРЕКЕТ ЕТУ

Т. С. Кошеров, М. Б. Болатов, Ю. В. Ермолаев

Қ. И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: оксидті құрылым, кристаллизациялар, термиялық өндеу, құрылымдық және фазалық өзгерістер.

Аннотация. Берілген жұмыста ауыспалы қыздыру уақытындағы тұрақталған температуралық өндеудің әсерінен поликристаллды кремний бетінің өзгеріс ерекшеліктері анықталған. Изотермиялық әсер ету барысында кремний бетінде SiO_2 оксидті және аз мөлшерде басқада оксидтер мен силицидтердің коспалары пайда болатыны анықталды. Сонымен катар беттік құрылымда пайда болған пирамидальді өзгерістердің біртіндеп өсуі байқалса, қыздыру уақытының үзаруы барысында олардың балкуы мен кристаллдануы байқалды. Кремнийдің құрылымдың және фазалық өзгерістері қарастырылды.

Поступила 27.01.2015 г.