

Т.С.Кошеров^{1,a}, Г.И.Жанбекова^{1,b}, Г. К. Нурахметова^{1,c}

¹Казахская академия транспорта и коммуникации им М.Тынышпаева, г.Алматы, Казахстан
^atkosherov@mail.ru, ^bGulnura08@list.ru, ^cnurahmetova52@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ОКСИДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ НА КРЕМНИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОМ И ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Аннотация. С помощью метода рентгеноструктурного анализа исследовались структурные изменения, возникшие внутренние напряжения в приповерхностных слоях пластинки кремния, а также динамика появления и рост оксидных образований при термоотжигах: 200, 400, 600 °С в различном интервале времени и последующем лазерном воздействии.

Установлено, что при этих условиях воздействия на образцы, наблюдаются структурные изменения, внутренние напряжения, окисления поверхностного слоя пластины кремния. Установлены, условия первичного структурного изменения и появление внутренних напряжений. Термообработка кремния обуславливает появление на поверхности образца оксидные образования, которые протекают в несколько этапов. Непрерывное лазерное облучение после предварительного термоотжига образца рассматривается как действие излучения на систему $Si - SiO_2$ и влияние на дальнейшее процессы окисления.

Выявлена тесная связь изменений параметров решетки образца в зависимости от времени и температуры термоотжига и последующего лазерного воздействия.

Ключевые слова: структура, внутреннее напряжение, оксидные образования, дефекты, дислокации, система $Si - SiO_2$.

Введение. Изучение взаимосвязи между действием внешних факторов и изменением свойств поверхности кремния актуально как для понимания процессов структурной релаксации в материалах, так и в связи с задачей модификации их свойств.

Различные виды обработки поверхности, в том числе термические, обуславливают неоднозначную модификацию поверхности кремния. Термическая обработка приводит к изменению объемной и поверхностной структуры кремния за счет образования и диффузии точечных дефектов, движения и размножения дислокаций, увеличения подвижности поверхностных атомов т.д. Известно, что параметры термической обработки, такие как температура, скорость нагрева и охлаждение, длительность воздействия, внешняя среда, могут обуславливать однозначные изменения в структуре и поверхности кремния. Как отмечено в [1] длительные прогревы при температурах 450-600°С вызывают образование кислородных преципитатов (термодоноры).

Одной из разновидностей термической обработки является лазерное облучение, которое отличается высокой точностью и локальностью воздействия, обеспечивает высокие температуры и скорости. Мощный световой пучок обеспечивает локальный разогрев поверхности кремния. Возникший вследствие этого высокий градиент температуры определяет большие скорости охлаждения, способствующие закалке высокотемпературных состояний Si по окончании лазерного воздействия [2]

Структурно морфологические изменения могут претерпеть и в зависимости от характера лазерного излучения – длины волны, длительности и энергии [3]. Определенный интерес представляет исследование влияния излучения лазера на систему $Si - SiO_2$ [4], окисление поверхности при котором начали происходить при предварительном термоотжиге

Цель настоящей работы --выявить особенности изменения структуры и оксидных образований на поверхности кремния при температурном, а также лазерном воздействии на образовавшуюся систему $Si - SiO_2$ после предварительного термического обжига

Материалы и методика эксперимента. В качестве исследуемого материала использовали полупроводниковый кремний в виде пластин размером 10×10 мм и удельным сопротивлением $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Образцы подвергали термической обработке в атмосфере воздуха при $200, 400$ и $600 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени $10, 30, 60, 120, 240$ и 360 минут. Рентгенографические исследования выполнены на рентгеновском дифрактометре X'pertPRO фирмы Phillips.

Мерой структурного совершенства образцов кремния, подвергавшихся воздействию температуры и лазерного излучения выступали измеряемое на основе дифрактометрических зависимостей величина параметра ω и d , которые характеризуют изменение структуры и внутренних напряжений в приповерхностных слоях [5]. Источником излучения служил лазер типа LCS-DTL-317-50, мощность которого составила 50 мВт , работающий в непрерывном режиме. Эффективный диаметр сфокусированного лазерного пятна составил $1,3 \text{ мм}$.

Результаты и обсуждение. Проведенные исследования позволили получить зависимость структурного параметра ω и d от времени термоотжига образца при 400 и 600°C (рис 1).

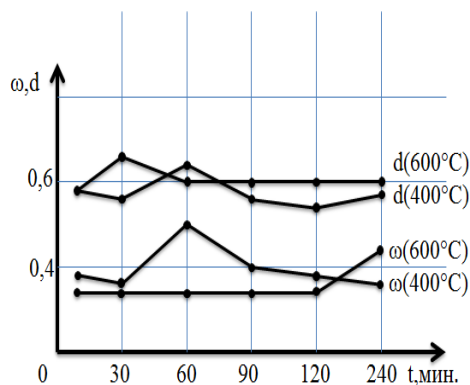


Рисунок 1 - Изменение ω и d в зависимости времени термоотжига кремния

Как видно из рисунка 1, с увеличением времени термоотжига параметр ω изменяется в зависимости от температуры по разному. Так, если при 400°C ω претерпевает изменение начиная с 30 минутного прогрева, достигая своего максимума при 60-минутном термоотжиге, а далее постепенно возвращается к первоначальному значению, то при 600°C ω претерпевает изменение начиная со 120-минутного термоотжига(рис.1). Другой структурный параметр d изменяется несколько иначе своего максимума d достигает при 60-минутном отжиге (400°C) тогда как при отжиге 600°C . Этот максимум значения d наступает при 30 минутном термоотжиге (рис.1).

Таким образом, однозначно видно, что термоотжиг при 400°C приводит к структурным изменениям при поверхностном слое, причем всплеск как ω , так и d свидетельствуют об увеличении дефектности приповерхностного слоя и, соответственно, связанных с дефектами внутренних напряжений. Однако термоотжиг исследуемых образцов при 600°C показывают, что возникновение дефектности поверхностного слоя одновременно не вызывает возникновения внутренних напряжений, а оно начинает возникать позже при 120 минутном термоотжиге 600°C (рис.1). Полученные экспериментальные результаты показывают, что при термоотжиге как при 400°C так и 600°C сопровождаются изменением концентрации дефектов- вакансий и межузельных атомов, причем их концентрация зависит от времени и температуры отжига. После того,

как процесс междефектных преобразований насыщается, наступает эффект стабилизации параметров ω и d .

Таким образом, стимулированный термоотжигом при 400 и 600°C эффект внутренних напряжений имеет обратимый характер, что свидетельствует о нестабильности междефектных преобразований концентрации вакансии и междоузельных атомов и их числа в зависимости от времени термоотжига. В свою очередь уменьшение концентраций указанных дефектов сопровождается снижением связанных с этими дефектами сжатия, и тем самым приводит к уменьшению, а затем и к исчезнованию внутренних напряжений в при поверхностных слоях кремния и соответствующему убыванию и стабилизации значения структурных параметров ω и d .

Если проанализировать полуколичественное содержание кремния и его оксиды (рис.2), то видно, что по мере увеличения времени и температуры термоотжига образца, образование диоксида кремния на поверхности образца идет по нарастанию, причем это увеличение SiO_2 у образцов термоотожженных при 600°C в течение 60 минут-наибольший (рис.2).

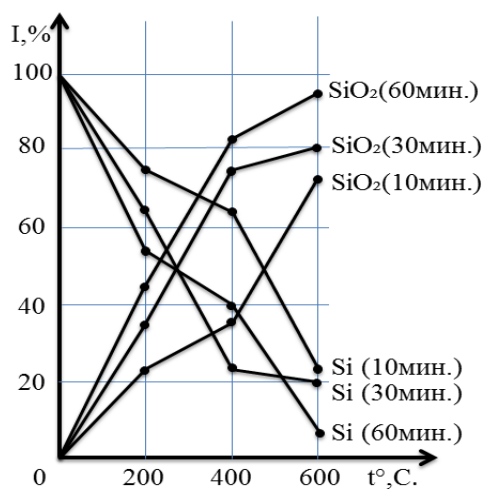


Рисунок 2 - Результаты полуколичественного анализа состава фаз при различных температурах отжига и времени

Температурная обработка кремния, как видим из результатов эксперимента, обуславливает не только изменение объемной и поверхностной структуры исследуемого образца за счет образования и диффузии точечных дефектов, движения и размножения дислокаций увеличения подвижности поверхностных атомов, но и вызывает образование кислородных преципитатов. Заметное образование диоксида кремния, как видно из результатов эксперимента, наступает уже при 200 °C термоотжиге образца, причем их количественное значение (SiO_2) возрастает по мере увеличения длительности термоотжига (рис.2). Слой двуокиси кремния формируется обычно на кремниевой пластине за счет химического взаимодействия атомов кремния и кислорода в приповерхностной области полупроводника. Рост SiO_2 происходит за счет диффузии атомов кислорода к поверхность кремния и атмосферы воздуха. Выход SiO_2 за границы начального объема, занимаемого кремнием, обусловлен их разными плотностями. Как видно из рис.2, для малого времени окисления толщина окисла прямо пропорционально времени окисления. Кроме того, окисление кремния вызывают значительные механические изменения (рис.1), под действием которых также возможны разпорядочение дефектов в кремнии.

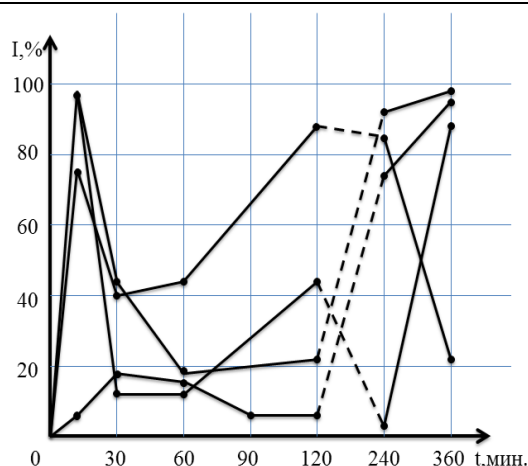


Рисунок 3 - Изменение процентного содержания оксида кремния в зависимости от времени предварительного отжига и последующего действия лазера

На рисунке 3 представлены результаты полуколичественного анализа состава фаз поверхностного слоя в зависимости от времени предварительного термоотжига и последующего действия непрерывным лазерным излучением в течение 60 минут. Рентгеноструктурный анализ показал, что по мере увеличения не только температуры, но и увеличение времени предварительного термоотжига и последующего лазерного воздействия приводит к различным эффектам оксидного образования на поверхности пластинки кремния. Если предварительный термоотжиг образца при 400°C первые 10 минут приводит к значительному образованию SiO₂ на поверхности образца, то термоотжиг Si при 600°C в течение 120 минут приводит к незначительному образованию SiO₂ (рис.3) и существенное ее увеличение как мы замечаем, начинается с 120 минутного термоотжига, которое стремится к дальнейшему увеличению. Примечательно то, что увеличение образования SiO₂ на термоотожженном при 400°C образце, начинается при 60-минутном, достигая максимального количества при 120-минутном отжиге, а затем образование SiO₂ идет на резкое уменьшение (рис.3). Последующее лазерное воздействие также продолжает приводить к скачкообразному образованию SiO₂ на поверхности пластинки кремния. Примечательно то, что при лазерном воздействии на предварительно термоотожженный кремний при 400°C продолжает приводить к резкому, а затем к монотонному росту числа образовавшихся SiO₂ на поверхности исследуемого образца. Действие лазера на предварительно термоотожженный кремний при 600°C приводит к скачкообразному росту SiO₂, максимумы которых наблюдаются при 60, 120, а затем и 360 минутах (рис.3).

Таким образом, сопоставляя оксидные образования на поверхности кремния мы видим, что процесс их образования зависит от T° отжига при идентичных условиях времени обработки. Дальнейшее лазерное воздействие продолжает процесс образования диоксида кремния причем их наибольшее количество приходится на участки с 10 и 360-минутным предварительным термоотожженных образцах кремния. Судя по полученным экспериментальным результатам, изменение содержания образовавшегося диоксида кремния зависит не только от времени термоотжига и ее температуры отжига, но зависит и от последующего лазерного облучения. При изотермической обработке явно видно появление термических напряжений, которые по мере увеличения времени термоотжига начинают исчезать. Воздействие лазерного облучения на кремний может приводить к значительному повышению температуры в зоне облучения [6]. Это в свою очередь приводит к возникновению градиента температуры, способствующего их закалке высокотемпературных состояний кремния и росту механических напряжений [7]. За время действия лазерного излучения происходит не только нагрев, но и генерация дефектов,

плавления поверхностных слоев кремния с образованием дислокаций [2,7,8]. Термический отжиг являющийся одной из составляющих лазерного излучения по существу воздействует на систему Si-SiO₂. Полученная при температурном окислении, она упруго напряжена и величина напряжений особенно велика на границе Si-SiO₂, где существует промежуточный слой, обогащенный в оксиде кремнием, а в кремнии-кислородом и различными структурными дефектами, возникающими в процессе окисления [9]. Вполне возможно, что непрерывное лазерное излучение при воздействии на систему Si-SiO₂, приводит к структурной перестройке с переходом системы Si-SiO₂ в более равновесное состояние за счет непрерывного равномерного прогревания всей площади образца в течение 60 минут. Не исключен рост плотности поверхностных электронных состояний после облучения такой системы, обусловленной преобладанием механизма дефектообразования на границе Si-SiO₂ и в приповерхностной области кремния [10].

Причиной такого образования дефектов может быть одновременное действие трех факторов, как отмечено в [11]. Существенную роль в образовании дефектов могут играть процессы плавления и остывания кремния [12].

Выводы. В работе установлено, что термоотжиг при температурах 200,400 и 600°C образцов кремния вызывает изменение параметров ω и d , которые выступают мерой структурного совершенства. Отжиг активизирует движение и перераспределение дислокаций на поверхности кремния, способствует гомогенизации поверхности и формированию пленки оксида кремния. При лазерном отжиге имеют место генерации дефектов, продолжение формирования оксидных образований на поверхности пластинки кремния и системы Si-SiO₂ за счет высокотемпературного окисления Si.

Установлены особенности возникновения оксидных пленок, условия и механизмы лазерного и термического отжига как кремния, так и системы Si-SiO₂. Определены временные условия структурных изменений и оксидных образований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Светухин В.В. Моделирование современных перспективных кремниевых технологий основанных на управлении процессами кластеризации и преципитации кислорода в кремнии. // Ульяновск. УлГУ, 2006. 108с
- [2] Григорянц А.Г. Технологические процессы лазерной обработки // Москва. МГТУ им. Н.Э.Баумана. 2006. 664с
- [3] Готра З.Ю., Осердько С.А. Зарубежная электронная техника // 1985. №12. с. 3-52.
- [4] Кириллова С.И., Монн М.Д., Примаченко В.Е., Свечников С.В., Чернобай В.А., Дубров И.Н. Изменение электронных свойств системы Si-SiO₂ при лазерном облучении // ФТП. 1992, т.26, вып. 8, с. 1399-1404
- [5] Макара В.А., Новиков Н.Н., Надеждин Г.Н., Швидкий В.А., Шевченко В.Н. Сверхтвердые материалы // Ульяновск. УлГУ, 1981. №4 с.57.
- [6] Ашыккалиева К.Х., Каныина О.Н., Васильченко А.С. Модификация поверхности моноаристаллического кремния при изотермическом и лазерном отжиге // Вестник ОГУ 2012, №9. С. 96-100
- [7] Banishev A.F., Golubev V.S., Kremnev A.Yu. Kvantovaya elektronika [in Russian: Quantum electronics]. 1998, vol.25.no.10, pp.941-944
- [8] Кошеров Т.С., Жумабекова Г.Е. Исследование структуры и фазового состава поверхности кремния при температурном и лазерном воздействии // Известия НАН РК, серия физико-математическая, 2016, №4, 147-155с.
- [9] Литовченко В.Г., Горбань А.П. Основы физики микроэлектронных систем металл-диэлектрик-полупроводник // Вестник КГУ, Киев, 1978, 316с.
- [10] Кашкаров П.К., Кесилев В.Ф. Нетермические процессы в полупроводниках при лазерном облучении // Известия АН СССР, серия физико-математическая 1986, т.50, вып.3, с.435-439
- [11] Емельянов В.И., Кашкаров П.К. Диффузионно-деформация нуклеация кластеров точечных дефектов // Препринт физического факультета МГУ, Москва 1990, №2, с.77-85

[12] Малевич В.А., Ивлев Г.Д. Влияние лазерной обработки на свойства пленок аморфного кремния. Киев 1990