

Рентгенодифракционное исследование влияния нейтронного облучения на процессы дефектообразования в отожженных при высоких температурах кристаллах Cz-Si

© В.А. Макара, Н.Н. Новиков, Б.Д. Пацай

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03022 Киев, Украина

E-mail: pasaj@univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 10 марта 2005 г.)

Методами трехкристалльной дифрактометрии выполнено сравнительное исследование рассеяния рентгеновского излучения нейтронно-облученными и эталонными, выращенными по методу Чохральского кристаллами кремния после их отжига при температурах 850–1050°С. Рассчитаны соответствующие значения размеров и концентраций кластеров точечных дефектов и дислокационных петель, которые образуются в процессе распада твердого раствора кислорода и кластеризации радиационных дефектов.

1. Введение

Известно, что в выращенных методом Чохральского монокристаллах кремния (Cz-Si) при высоких температурах может присутствовать приблизительно до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ атомов кислорода в виде твердого раствора. При отжиге подобных кристаллов в интервале температур 600–1200°С происходит постепенный распад твердого раствора с образованием большого числа структурных несовершенств, основными из которых являются дислокационные петли и преципитаты (кластеры) точечных дефектов, вероятнее всего молекул SiO_x [1]. При изменении температуры и времени отжига размеры этих новообразований могут стать субмикронными, т.е. их можно легко фиксировать рентгенодифракционными методами. В [2] были повторены режимы термообработки кристаллов кремния, использованные в [1], и продемонстрирована возможность применения трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии для изучения рассеяния рентгеновского излучения на таких дефектах. Анализ полученных данных основывался на динамической теории дифракции рентгеновских лучей, детально изложенной в трудах ученых Института металлофизики НАН Украины [3–6] и других исследователей [7–11], что дало возможность оценить размеры и концентрацию рассеивающих излучение центров, а также получить определенные сведения об их природе. Эти данные неплохо коррелировали с прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [1].

Известно, что при радиационном облучении кремния в нем образуется большое число первичных (в основном точечных) дефектов, которые в процессе последующего отжига могут коагулировать, образуя дислокационные петли и кластеры. Природа процессов, которые при этом происходят, достаточно сложна и зависит как от условий радиационного облучения и последующего отжига, так и от присутствующих в кристаллах кремния примесей, причем не только электронейтральных. Детальный анализ влияния облучения на полупроводниковые матери-

алы приведен в монографии [12], а роль кислорода в образовании радиационных дефектов рассмотрена в [13], поэтому мы не будем описывать происходящие при этом процессы. Заметим только, что радиационное облучение кристаллов должно ощутимо влиять на процессы распада твердого раствора кислорода в них и, следовательно, изменять картину рассеяния рентгеновских лучей. С учетом последнего замечания целью данной работы было рентгенодифракционное исследование влияния радиационного облучения на процессы дефектообразования в выращенных методом Чохральского и отожженных аналогично [1] кристаллах кремния. Отметим, что цель настоящей работы представляется интересной, поскольку подобные исследования нам неизвестны.

2. Образцы и методика измерений

Измерения выполнялись на кристаллах кремния типа КЭФ-2.0 с рабочей поверхностью (111), выращенных по методу Чохральского. Вырезанные и отполированные в заводских условиях пластины толщиной 0.7 mm облучались в реакторе быстрыми нейтронами дозой $1.76 \cdot 10^{16} \text{ н/см}^2$. После этого проводилась их термообработка, аналогичная описанной в [2]. На первом этапе образцы отжигались при 850, 900, 950, 1000°С в течение 5 h. На втором этапе они повторно отжигались при 1050°С в течение 24 h.

Полуавтоматический трехкристалльный дифрактометр состоял из источника рентгеновского излучения, двух гониометров ГС-5, блока регистрации и компьютера. Образец и кристалл-анализатор имели независимые, параллельные друг другу оси вращения и могли поворачиваться вручную на 360° с шагом в 1'' с абсолютной погрешностью, не превышающей 1''. Анализатор мог плавно вращаться как автоматически со скоростью 0.3''/s, так и вручную. Была использована бездисперсионная трехкристалльная схема ($n, -n, n$) с однократными симметричными отражениями Si(111). Закрепленный на кожухе рентгеновской трубки монохроматор и анализатор

вырезались из образцов кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки в направлении (111).

После каждого этапа термообработки на полуавтоматическом трехкристальном дифрактометре регистрировались кривые качания по Брэггу на излучении $\text{Cu } K\alpha_1$ при симметричном отражении от поверхности (111) образцов и их фиксированном повороте относительно брэгговского положения на угол α от 10 до 100'' с шагом 5''. Кривые качания записывались путем автоматического пошагового поворота на угол θ кристалла-анализатора вместе с детектором в положительную и отрицательную стороны относительно брэгговского положения. Во всех случаях поддерживалась постоянная интенсивность излучения, падающего на образец, $I_0 \cong 10^5 \text{ imp/s}$.

Полученные интегральные интенсивности $R_\Sigma(\alpha)$, полуширины $w(\alpha)$ и пиковые интенсивности $I(\alpha)$ всех трех максимумов на дифрактограммах (диффузного, побочного и главного пиков) автоматически выводились на экран компьютера и использовались для обработки результатов аналогично [2].

По интенсивности главного пика $I_M(\alpha)$ определялись статические факторы Дебая–Валлера образцов $E = e^{-L}$, так как известно [2,3], что для симметричного отражения (111)-кремния $I_M(\alpha) \sim Ae^{-2L}/\alpha^2$, где A — сложным образом зависящий от отражающей плоскости и I_0 коэффициент пропорциональности.

Интегральные интенсивности диффузных пиков $R_\Sigma(\alpha)$ на основании соотношений [2–4,14] равны

$$R_\Sigma(\alpha) = \frac{cC^2 e^{-2L} m_0 J(k_0)}{2\mu_0}, \quad (1)$$

где c — концентрация центров рассеяния, C — поляризационный множитель, m_0 — константа для отражения (111)-кремния, равная 0.169 cm^{-1} , а μ_0 — линейный коэффициент фотоэлектрического поглощения. В [3,4] рассматриваются два экспериментально наблюдаемых случая: 1) $k_m > |k_0|$; 2) $k_m < |k_0|$. В зависимости от величин R и α может реализоваться тот или иной случай. Здесь $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \alpha \sin 2\theta_B$ — кратчайшее расстояние от сферы Эвальда до узла обратной решетки; $k_m = \frac{2\pi}{R_0}$ описывает границу в распределении диффузного рассеяния между областями Хуаня и Стокса–Вильсона; R_0 — радиус рассеивающего излучение дефекта [5].

При обычно реализуемых углах α (примерно от 20 до 100'') и использовании медного излучения первый случай имеет место при $R_0 = 3 \mu\text{m}$ в области $\alpha \approx 20''$ и $R_0 = 0.6 \mu\text{m}$ в области $\alpha \approx 100''$. При больших R_0 должен реализоваться второй случай.

В работах Молодкина [15,16] использовались в основном длительные отжижки монокристаллов кремния при высоких температурах ($t \approx 10 \text{ h}$, $T \approx 1100^\circ\text{C}$), когда радиусы рассеивающих излучение центров составляли порядка $2 \mu\text{m}$. Поэтому авторы небезосновательно считали, что $k_m < |k_0|$. В этом случае интегральная интенсивность диффузного рассеяния R_Σ пропорциональна

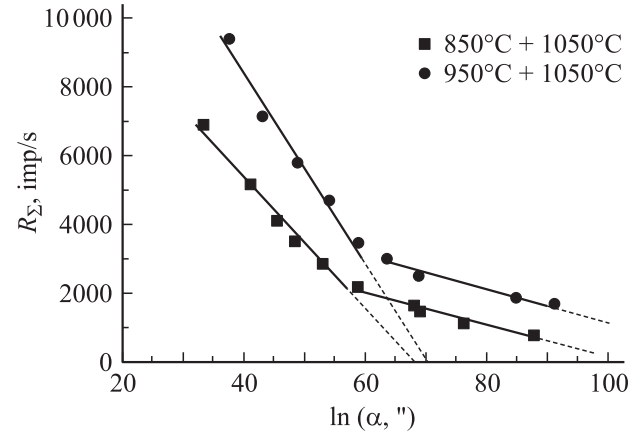


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности диффузного пика от логарифма угла поворота для образцов, прошедших предварительный отжиг при 850 и 950°C и повторный отжиг при 1050°C.

$\frac{k_m^2}{k_0^2}$, т.е. $\sim \alpha^{-2}$. Тогда результаты эксперимента удобно представлять в координатах $\ln R_\Sigma - \ln \alpha$, которые и используются в подобных работах.

В нашем случае (при относительно небольших температурах и временах отжига кристаллов) можно было предполагать реализацию первого из рассмотренных случаев рассеяния, т.е. $k_m > |k_0|$. Здесь $R_\Sigma \sim (R_0^2 \alpha - \ln R_0 - \ln \alpha - b)$, где величина b для кластеров равна 17.183, а для дислокационных петель составляет 16.835. При малых значениях R_0 и α первым членом выражения в скобках можно пренебречь, тогда величина R_Σ оказывалась линейной функцией $\ln \alpha$. Поэтому результаты измерений представлялись в координатах $R_\Sigma - \ln \alpha$, в которых они действительно имели вид двух прямых линий с разными углами наклона (рис. 1). Представление этих же данных в двойных логарифмических координатах не давало ожидаемых прямых с наклоном, равным 2.

3. Полученные результаты и их обсуждение

В формуле (1) $J(k_0) = B(aR_0^2 \alpha^2 - \ln R_0 \alpha - b)$, где $B = 3.4684 \cdot 10^{42} R_0^6$, $a = 2.081 \cdot 10^{14}$, когда рассеивающими центрами являются кластеры, и $B = 4.1036 \cdot 10^{30} R_0^4$, $a = 4.252 \cdot 10^{13}$ при рассеянии на дислокационных петлях [17,18].

При малых R_0 и α , пренебрегая квадратичным членом в выражении $J(k_0)$, приходим к выводу, что $R_\Sigma(\alpha)$ является линейной функцией $\ln \alpha$. Тогда путем экстраполяции зависимостей $R_\Sigma(\alpha)$ от $\ln \alpha$ до пересечения с осью абсцисс ($\ln \alpha_0$) по формуле

$$R_0 = e^{-(\ln \alpha_0 + b)} \quad (2)$$

вычислим эффективный радиус рассеивающих излучение центров.

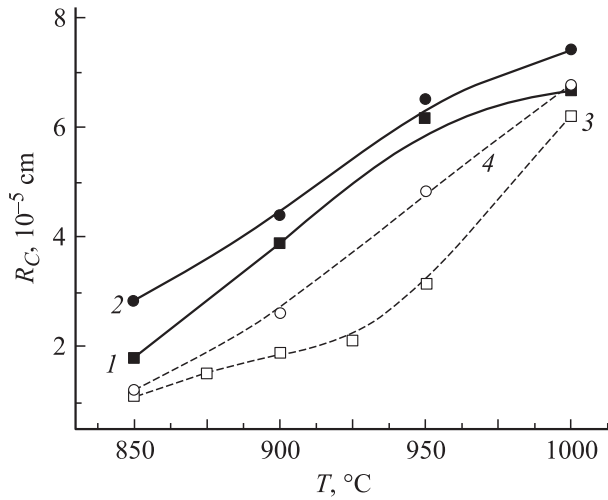


Рис. 2. Зависимости размеров кластеров от температуры отжига. 1 — после первичного отжига образцов, 2 — после повторного отжига при температуре 1050°C. 3 и 4 — те же зависимости для эталонного кристалла, который не прошел нейтронного облучения.

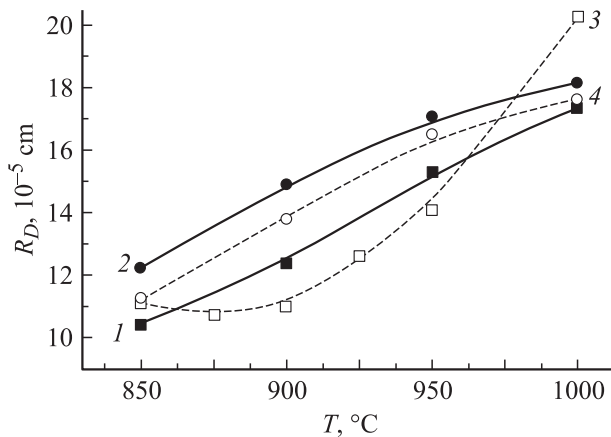


Рис. 3. Зависимости размеров дислокационных петель от температуры отжига образцов. 1 — после первичного отжига; 2 — после повторного отжига. 3 и 4 — те же зависимости для эталонного кристалла, который не прошел нейтронного облучения.

Заметим, что во всех образцах кривая зависимости $R_{\Sigma}(\alpha)$ от $\ln \alpha$ состояла из двух участков (рис. 1), что указывало на наличие двух типов дефектов, вероятнее всего кластеров и дислокационных петель [1]. Поэтому, используя (1) и считая, что суммарная интенсивность рассеяния определяется рассеянием на кластерах и дислокационных петлях, можно было вычислить их радиусы (рис. 2 и 3).

С учетом того, что интегральная интенсивность диффузного пика кривых качания является суммой интенсивностей рассеяния излучения на кластерах и дислокационных петлях ($R_{\Sigma}(\alpha) = R(\alpha)_C + R(\alpha)_D$), а каждое из этих слагаемых пропорционально соответствующей кон-

центрации дефектов c и имеет степенную зависимость от их размера, путем моделирования на компьютере можно было подобрать значения c_D/c_C . Полученные значения величин R_C и R_D в зависимости от температуры отжига образцов (которые прошли первый или второй этап отжига) представлены на рис. 2 и 3. На этих же рисунках для сравнения приведены соответствующие данные для образцов, вырезанных из того же слитка кремния, который не был подвергнут нейтронному облучению.

На рис. 4 представлены полученные по интенсивности главного пика значения L также в сравнении с данными для эталонных (не подвергнутых нейтронному облучению) кристаллов. Если считать, что статический фактор Дебая–Валлера определяется суммой соответствующих величин среднеквадратичных отклонений атомов от равновесных положений за счет наличия в образце дислокационных петель и кластеров, то

$$L = L_D + L_C. \quad (3)$$

Тогда исходя из [3,19] имеем

$$L = \frac{2c_D \Lambda_{\sigma}^2 C^2 m_0 J_D(0)}{\pi^2 \sin^2 \theta_B R_D a_D} + c_C n_0 \eta^{\frac{3}{2}}, \quad (4)$$

где Λ_{σ} — экстинкционная длина, $J_D(0)$ — функция $J(k_0)$ при $\alpha = 0$, c_D и c_C — концентрации дислокационных петель и кластеров, которые занимает преципитат, $a_D = -6.654 - \ln R_D$, $n_0 = V_P/v_c$ — число элементарных ячеек, $V_P = \pi R_C^2 h_p$, $\eta = \alpha_0 n_0^{\frac{1}{4}} a_0 \frac{H}{2\pi}$, $\alpha_0 = \Gamma \varepsilon \left(\frac{3\pi^2}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$, $h_p = a_1 R_C \left(\frac{L}{R_C}\right)^{a_2}$, $a_1 = 3.96$, $a_2 = 0.597$, $\varepsilon = 0.0242$, a_0 — постоянная решетки, $\Gamma \approx 0.6$, $H = 2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$, R_D и R_C — радиусы дислокационных петель и кластеров.

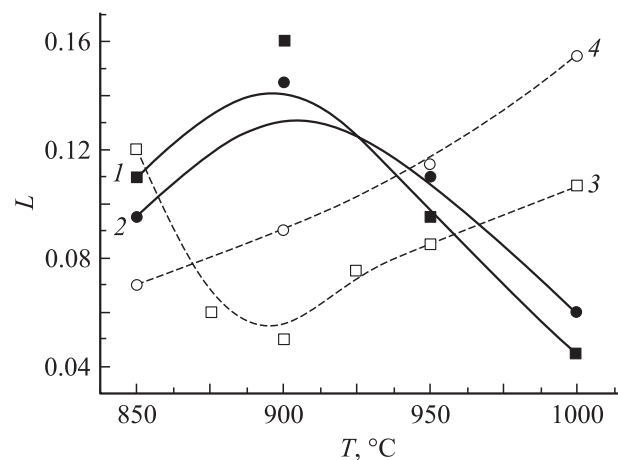


Рис. 4. Изменение статического фактора Дебая–Валлера с температурой отжига. 1, 2 — соответственно первичный и повторный отжиг, нейтронно-облученные образцы. 3, 4 — те же зависимости для эталонных кристаллов, которые не прошли нейтронного облучения.

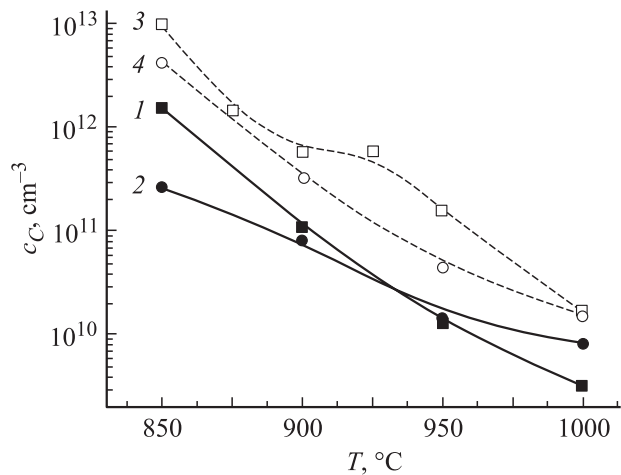


Рис. 5. Зависимости концентраций кластеров от температуры отжига. 1 — после первичного отжига образцов, 2 — после повторного отжига при температуре 1050°C. 3, 4 — те же зависимости для эталонного кристалла, который не прошел нейтронного облучения.

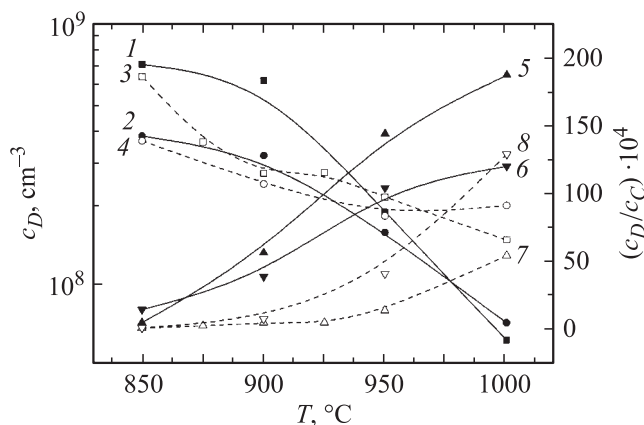


Рис. 6. Зависимости концентраций дислокационных петель от температуры отжига образцов. 1 — после первичного отжига, 2 — после повторного отжига. 3 и 4 — те же зависимости для эталонного кристалла, который не прошел нейтронного облучения. 5–8 — аналогичные температурные зависимости отношения c_D/c_C для эталонных (7, 8) и нейтронно-облученных (5, 6) образцов.

Из формулы (4) видно, что как в первое, так и во второе слагаемое входит концентрация (c_D и c_C) соответствующих дефектов. Зная отношение концентраций c_D/c_C , можно вычислить их значения. Последние приведены на рис. 5 и 6.

Проанализируем кратко полученные данные. Прежде всего очевидно, что размеры кластеров (особенно у образцов, которые прошли только первичную термообработку) существенно — приблизительно в 2–3 раза — больше для нейтронно-облученных кристаллов, чем для эталонных. Эта разница, наибольшая для образцов, отожженных при температурах вблизи 900°C, немного нивелируется, хотя и не полностью, после повторной термообработки кристаллов при 1050°C. Размеры дис-

локационных петель у нейтронно-облученных и эталонных образцов почти одинаковые, особенно в образцах, которые прошли повторный отжиг.

Статический фактор Дебая–Валлера для облученных нейтронами образцов существенно выше, чем для эталонных, особенно после первичного отжига в области 900°C.

Увеличение размеров кластеров адекватно ведет к уменьшению их концентраций (рис. 5 и 6), что более ощутимо для первично отожженных образцов. Интересно изменяется с отжигом отношение концентраций c_D/c_C . В эталонных образцах это отношение начинает интенсивно расти при температурах выше 900°C, в нейтронно-облученных образцах оно возрастает уже при значительно более низких температурах. Это указывает на большую вероятность образования дислокационных петель в облученных образцах. Последнее, по-видимому, связано с ростом размеров кластеров в этих образцах, особенно интенсивным в области 900–950°C, а следовательно, и с увеличением вероятности „выдавливания“ ими дислокационных петель. Заметим, что, несмотря на быстрое возрастание концентрации дислокационных петель с ростом температуры отжига в области 1000°C и выше, получить структуру преимущественно из дислокационных петель путем высокотемпературной обработки кислородсодержащих кристаллов, как следует из приведенных здесь данных, видимо, невозможно.

Поскольку наиболее отличаются характеристики дефектной структуры нейтронно-облученных и эталонных образцов, которые прошли первичный отжиг при температурах вблизи 900°C, для этой температуры нами были построены изоинтенсивные кривые рассеяния рентгеновского излучения вблизи узла (111) обратной решетки (рис. 7), исходя из того, что $k_x = \frac{2\pi}{\lambda} \theta \cos \theta_B$, а $k_y = \frac{2\pi}{\lambda} (2a - \theta) \sin \theta_B$. На соответствующих кривых хорошо видно увеличение диффузной части рассеяния в нейтронно-облученных образцах при практически неизменной его когерентной части.

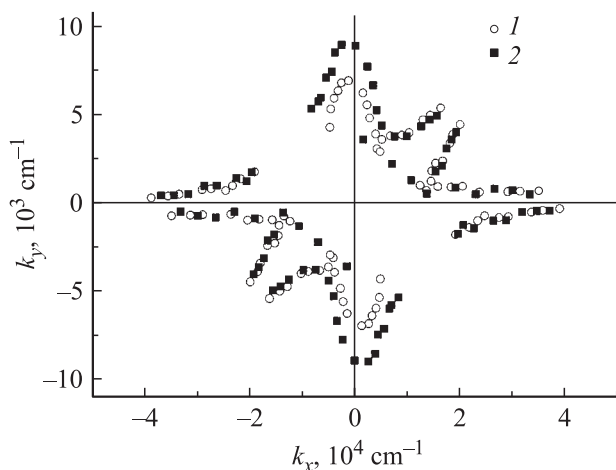


Рис. 7. Изоинтенсивные кривые рассеяния рентгеновских лучей вблизи узла (111) обратной решетки для эталонных (1) и нейтронно-облученных кристаллов (2) ($I = 50 \text{ imp/s}$).

4. Заключение

В настоящей работе проведен сравнительный анализ характеристик дефектов, которые образуются при термическом распаде твердого раствора кислорода в выращенном методом Чохральского эталонном и облученном быстрыми нейтронами кремнии.

Установлено, что в обоих случаях при распаде твердого раствора кислорода образуются преципитаты и дислокационные петли. Однако в нейтронно-облученных образцах размеры преципитатов при том же режиме отжига существенно увеличиваются. По-видимому, это связано с коагуляцией первичных радиационных дефектов, которые образуются в процессе облучения. Несколько увеличиваются, хотя и не так заметно, также и размеры дислокационных петель.

Рост размеров преципитатов обусловливает уменьшение их концентраций. При этом с ростом температуры отжига отношение c_D/c_C начинает интенсивно увеличиваться уже при относительно низких температурах отжига. В эталонном же кремнии это отношение растет только после отжига кристаллов при температурах выше 900°C.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИЯИ НАН Украины П.Г. Литовченко, А.А. Грозе и Л.А. Матвеевой за нейтронное облучение образцов.

Список литературы

- [1] H. Bender. Phys. Stat. Sol. (a) **86**, 1, 245 (1984).
- [2] Н.Н. Новиков, Б.Д. Пацай. Металлофизика и новейшие технологии **25**, 2, 257 (2003).
- [3] Е.Н. Гаврилова, Е.Н. Кисловский, В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский. Металлофизика **14**, 3, 70 (1992).
- [4] В.Г. Барьяхтар, Е.Н. Гаврилова, В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский. Металлофизика **14**, 11, 68 (1992).
- [5] М.А. Кривоглаз. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. Наук. думка, Киев (1984). 288 с.
- [6] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. Наук. думка, Киев (1983).
- [7] J.R. Schneider, R. Bouchard, H.A. Graf, H. Nagasawa. Acta Cryst. A **48**, 6, 804 (1992).
- [8] H. Trinkaus. Phys. Stat. Sol. (b) **51**, 1, 307 (1972).
- [9] P. Zaumseil, U. Winter. Phys. Stat. Sol. (a) **73**, 2, 455 (1982).
- [10] B.C. Larson, W. Schmatz. Phys. Rev. B **10**, 6, 2307 (1974).
- [11] P.H. Dederichs. J. Phys. F **3**, 2, 471 (1973).
- [12] В.С. Вавилов, Н.П. Кекелидзе, Л.С. Смирнов. Действие излучения на полупроводники. Наука, М. (1988). 192 с.
- [13] В.В. Болотов, А.В. Васильев, Н.Н. Герасименко. Физические процессы в облученных полупроводниках. Наука, Новосибирск (1977).
- [14] V.B. Molodkin, E.N. Kislovskii, S.I. Olikhovskii, E.G. Len, E.V. Pervak. Phys. Stat. Sol. (b) **231**, 1, 199 (2002).
- [15] В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский, Е.Н. Кисловский, Т.П. Владимировна. Металлофизика и новейшие технологии **19**, 12, 25 (1997).

- [16] В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский, Е.Н. Кисловский, Е.Г. Лень, Т.П. Владимировна. Металлофизика и новейшие технологии **22**, 6, 3 (2000).
- [17] V.B. Molodkin, V.V. Nemoshkalenko, S.I. Olikhovskii, T.P. Vladimirova, O.V. Reshetnyk, G.E. Ice, B.C. Larson. Металлофизика и новейшие технологии **20**, 11, 29 (1998).
- [18] М.М. Новиков, Б.Д. Пацай. Металлофизика и новейшие технологии **26**, 2, 261 (2004).
- [19] V.B. Molodkin, E.N. Kislovskii, S.I. Olikhovskii, E.G. Len, E.V. Pezvak. Phys. Stat. Sol. (b) **227**, 2, 429 (2001).