

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ И ЧАСТИЦ С КОНДЕНСИРОВАННЫМ ВЕЩЕСТВОМ

PACS numbers: 07.85.Jy, 61.05.cf, 61.05.cp, 61.72.Dd, 61.72.sd, 61.72.uf, 81.40.Ef

Дифракційна характеристизація мікроефектної структури ізохронно відпалених кристалів кремнію

В. Б. Молодкін, В. П. Кладько*, С. Й. Оліховський,
Є. М. Кисловський, Т. П. Владімірова, Є. В. Кочелаб,
Р. Ф. Середенко, М. В. Слободян*, О. В. Решетник

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

**Институт фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41,
Київ-28, Україна*

Шляхом аналізу кривих дифракційного відбиття, що мірялися на високо-розрізняльному двокристалльному Рентгеновому дифрактометрі, виконано кількісну характеристизацію складних мікроефектних структур у кристалах кремнію, відпалених при різних температурах протягом 50 год. На основі результатів характеристизації, що виконувалася з використанням формул динамічної теорії дифракції Рентгенових променів у недосконалих кристалах з випадково розподіленими мікроефектами декількох типів, визначено температурні залежності концентрацій та середніх розмірів преципітатів кисню і дислокаційних петель.

Путем анализа кривых дифракционного отражения, которые измерялись на высокоразрешающем двухкристалльном рентгеновском дифрактометре, проведена количественная характеристизация сложных микроефектных структур в кристаллах кремния, отожженных при различных температурах в течение 50 часов. На основе результатов характеристизации, которая проводилась с использованием формул динамической теории дифракции рентгеновских лучей в несовершенных кристаллах со случайно распределенными микроефектами нескольких типов, определены температурные зависимости концентраций и средних размеров преципитатов кислорода и дислокационных петель.

The quantitative characterization of complex microdefect structures in silicon crystals annealed at various temperatures during 50 h is performed by analyzing of rocking curves, which are measured by a high-resolution double-crystal x-ray diffractometer. Based on the characterization results, which are

obtained using the formulae of the dynamical theory of x-ray diffraction in imperfect crystals with randomly distributed microdefects of several types, the temperature dependences of concentrations and average sizes of oxygen precipitates and dislocation loops are determined.

Ключові слова: двокристалльний Рентгеновий дифрактометр, дифузне розсіяння, дифракційний профіль, перенасичений твердий розчин, ізохронний віддал, кремній, преципітат кисню, дислокаційна петля.

(Отримано 9 квітня 2009 р.)

1. ВСТУП

У монокристалах кремнію, які були вирощені за методом Чохральського і пройшли теплове оброблення при підвищених температурах, присутні, як правило, декілька типів мікродефектів, а саме, преципітати кисню, дефекти пакування, дислокаційні петлі та ін. [1, 2] Дослідження еволюції мікродефектної структури цих кристалів, які є перенасиченим твердим розчином кисню в кремнії, при різних умовах теплових оброблянь представляє собою актуальну задачу як з точки зору дефектної інженерії [3], так і теорії фазових перетворень у багатокомпонентних твердих розчинах [4–10]. Адже, по суті, цей розчин є багатокомпонентною і багатофазовою системою, в якій роль компонентів, крім атомів кисню, грають також міжвузловинні атоми кремнію та вакансії (псевдокомпоненти), а в якості нової фази, крім оксиду кремнію, виступають також дефекти пакування з міжвузловинних атомів кремнію і пори, які є скупченнями вакансій (псевдофази). Реально ж ця твердотільна система є ще більш складною внаслідок наявності в монокристалах кремнію інших металевих і неметалевих домішок [1, 2], які хоч і присутні у відносно невисоких концентраціях, але теж утворюють частинки нової фази з атомами кремнію і можуть впливати на загальну картину кінетики фазових перетворень в кремнії [11].

Існуючі теоретичні моделі для опису розпаду перенасиченого твердого розчину кисню в кремнії, як правило, беруть до уваги наявність у ньому тільки одного типу частинок нової фази, а саме, преципітатів кисню [12–14]. Проте фактично при відпалі монокристалів кремнію, вирощених за методом Чохральського, одночасно з преципітацією кисню відбувається утворення дефектів пакування або дислокаційних петель впровадженого типу, завдяки витісненню преципітатами кисню надлишкових атомів кремнію в об'єм кристалічної матриці [15–19]. Внаслідок взаємодії двох підсистем частинок нової фази (преципітатів кисню і псевдофази — дефектів пакування), їх еволюція може істотно відрізнитись від тієї поведінки, яку прогнозує незалежний розгляд кожної з цих підсистем. Послідовний розгляд еволюції таких взаємозв'язаних систем при термообробленні крис-

талів кремнію виконано в роботах [20–24]. Цей розгляд ґрунтується на комп'ютерному моделюванні відповідних кінетичних процесів, проте розроблений фізичний модель дозволяє не тільки встановити характерні риси поведінки цих систем з використанням розмірної аналізи рівнянь еволюції [22–24], але і виконати поглиблену аналізу експериментальних дифракційних спостережень [25, 26].

Підкреслимо ту обставину, що коректна кількісна аналіза дифрактометричних даних для таких кристалів можлива тільки з використанням адекватного теоретичного моделю дифракції, який враховує складність мікродфектної структури й ефекти динамічної дифракції у дифузному розсіянні (ДР) Рентгенових променів. Такий модель динамічної дифракції створено у роботах [27–30], і він дозволяє визначати концентрації і розміри декількох типів мікродфектів шляхом його застосування для аналізу кривих дифракційного відбиття (КДВ), які міряються від досліджуваних кристалів на високорозрізняльному двокристалльному дифрактометрі (ДКД) з широко відкритим вікном детектора. Характерною рисою цього моделю є те, що він дозволяє провадити взаємоузгоджене спільне оброблення когерентної і дифузної компонент КДВ, але при цьому вимагає належного врахування інструментальних факторів використовуваного ДКД.

Метою даної роботи є проведення дифрактометричної характеристики змін мікродфектної структури у кристалах кремнію, що були вирощені за методом Чохральського, після їх відпалів при різних температурах на протязі однакового проміжку часу шляхом аналізи виміряних КДВ з використанням динамічного моделю Рентгенової дифрактометрії. У розділі 2 наведено основні означення вказаного вище теоретичного моделю динамічної Рентгенової дифрактометрії складних дефектних структур у майже досконалих монокристалах з мікродфектами різних типів, що мають розподіли за розмірами. У розділі 3 досліджено інструментальну функцію промислового багатокристалльного дифрактометра PANanalytical X'Pert Pro MRD XL, а в розд. 4 описано деталі дифракційних вимірювань та досліджувані зразки. В розділі 5 шляхом оброблення виміряних КДВ з застосуванням формул динамічної дифрактометрії проведено характеристику мікродфектної структури у монокристалах кремнію, що були вирощені за методом Чохральського та пройшли ізохронні відпали при різних температурах. Проаналізовано також залежності розмірів і концентрацій мікродфектів (преципітатів кисню і дислокаційних петель) від температури відпалу.

2. ДИНАМІЧНА КДВ ВІД КРИСТАЛІВ З МІКРОДЕФЕКТАМИ РІЗНИХ ТИПІВ І РОЗМІРІВ

При рентгенодифракційних дослідженнях структурних недосконалостей реальних монокристалів з використанням ДКД з широко

відкритим вікном детектора вимірюється КДВ кристала $R(\Delta\theta)$, яка представляє собою суму когерентної (R_{coh}) та дифузної (R_{diff}) компонент дифрагованої інтенсивності, що залежать від відхилення досліджуваного кристала $\Delta\theta$ від його точного Бреґґового положення. Ці компоненти містять в собі інформацію про структурні недосконалості та характеристики дефектів у вигляді двох структурно чутливих параметрів, а саме, статичного фактора Дебая–Валлера $E = \exp(-L_{\text{H}})$ та коефіцієнта екстинкції внаслідок ДР $\mu_{\text{ds}}(\Delta\theta)$, який є диференціальним параметром і залежить не тільки від розмірів, локальної деформації та концентрацій дефектів, але й від знаку поля деформації біля дефекту [27–31].

У випадку Бреґґ-дифракції Рентґенових променів у монокристал з однорідно розподіленими дефектами дифузну компоненту КДВ, що була виміряна на ДКД з широко відкритим вікном детектора, можна виразити через уявну частину дисперсійної поправки внаслідок ДР до хвильового вектора когерентних хвиль [28]:

$$R_{\text{diff}}(\Delta\theta) = F_{\text{dyn}} \mu_{\text{HH}}(\Delta\theta) t p(t) / \gamma_0, \quad (1)$$

де $F_{\text{dyn}} \sim 1$ — інтерференційний множник, t — товщина кристалу, γ_0 — направляючий косинус хвильового вектора падної пласкої хвилі. Дисперсійна поправка μ_{HH} в (1) безпосередньо пов'язана з коефіцієнтом екстинкції внаслідок ДР і в наближенні товстого кристала має вигляд

$$\mu_{\text{HH}}(\Delta\theta) = \mu_{\text{ds}}(k_0), \quad p(t) \approx 1/(2\mu t), \quad (2)$$

де $k_0 = K\Delta\theta \sin(2\theta_B)$, $K = 2\pi/\lambda$, λ — довжина хвилі Рентґенового випромінювання, θ_B — Бреґґів кут, $\mu(\Delta\theta)$ — інтерференційний коефіцієнт вбирання. При наявності у кристалі випадково розташованих дефектів декількох типів α з розподілами за розмірами i коефіцієнт вбирання внаслідок ДР описується виразом [29–31]

$$\mu_{\text{ds}}(k_0) = \sum_{\alpha} \sum_i \mu_{\text{ds}}^{\alpha i}(k_0), \quad (3)$$

де $\mu_{\text{ds}}^{\alpha i}$ — коефіцієнт вбирання внаслідок ДР від дефектів типу α з i -м розміром. Аналогічно, показник статичного фактора Дебая–Валлера за відсутності кореляцій в розташуванні дефектів складається з суми внесків кожної популяції дефектів $\{\alpha i\}$:

$$L_{\text{H}} = \sum_{\alpha} \sum_i L_{\text{H}}^{\alpha i}. \quad (4)$$

Вирази (1)–(4) дозволяють описувати кутові розподіли дифузної компоненти КДВ, яка складається з внесків декількох типів дефектів з розподілами за розмірами. Крім того, вираз (3) описує також

вбирання когерентної компоненти КДВ внаслідок ДР.

Можливість розрізняти типи дефектів, знаходити їх розподіли за розмірами і встановлювати характеристики дефектів за вимірюваними кутовими розподілами «інтегральних» інтенсивностей ДР та повними КДВ обумовлена кількома фізичними факторами. А саме, це (1) залежність відмінностей у вигляді цих розподілів від ефективних радіусів мікродефектів різних типів, (2) наявність антисиметричної компоненти в інтенсивності ДР, поведінка якої істотно відрізняється для дефектів різних типів і, зокрема, чутлива до знаку поля деформації біля дефекту, і (3) відмінності у величинах інтерференційного коефіцієнта вбирання інтенсивності ДР, які враховані різними величинами показника статичного фактора Дебая–Валлера для різних типів дефектів і найсильніше виявляються в області повного відбиття [27–31]. Як наслідок, формули (1)–(4) дозволяють провадити самоузгоджений кількісний опис КДВ, які вимірюються від монокристалів зі складною дефектною структурою.

3. ІНСТРУМЕНТАЛЬНА ФУНКЦІЯ ДИФРАКТОМЕТРА PANANALYTICAL X'PERT PRO MRD XL

Інтенсивність Рентгенових променів, відбитих від досліджуваного зразка, у високороздільчій схемі ДКД з паралельним (+) або антипаралельним (–) розташуванням цього зразка відносно останнього відбиття монохроматора, що складається з двох кристалів з прорізом (рис. 1), представляє собою згортання коефіцієнтів відбиття усіх кристалів [32]:

$$P_{\pm}(\Delta\theta) = \int_{\lambda_0 - \Delta\lambda}^{\lambda_0 + \Delta\lambda} d\lambda I(\lambda) \int_{-\varphi_m}^{\varphi_m} d\varphi \int_{-x_m}^{x_m} dx G(x, \varphi) R_1^{n_1}(x - \Phi_1) \times \\ \times R_2^{n_2}(-x - \Phi_2) R_3[\pm(\Delta\theta - x) - \Phi_3]. \quad (5)$$

Функція $I(\lambda)$ у виразі (5) описує форму лінії характеристичного випромінювання з довжиною хвилі λ_0

$$I(\lambda) = I_0 / [1 + 4(\lambda - \lambda_0) / w_{\lambda}^2], \quad (6)$$

де I_0 — інтенсивність падного жмута, w_{λ} — ширина лінії, $2\Delta\lambda$, $2\varphi_m$ і $2x_m$ — діапозони інтегрування відповідно по довжині хвилі λ , вертикальній φ і горизонтальній x розбіжностях падного жмута Рентгенових променів, $G(x, \varphi)$ — функція кутового розподілу інтенсивності падного жмута, n_1 і n_2 — кратності відбиттів відповідно на першому і другому кристалах монохроматора, R_1 і R_2 — їх відбивні здатності. У виразі (5) використано також позначення

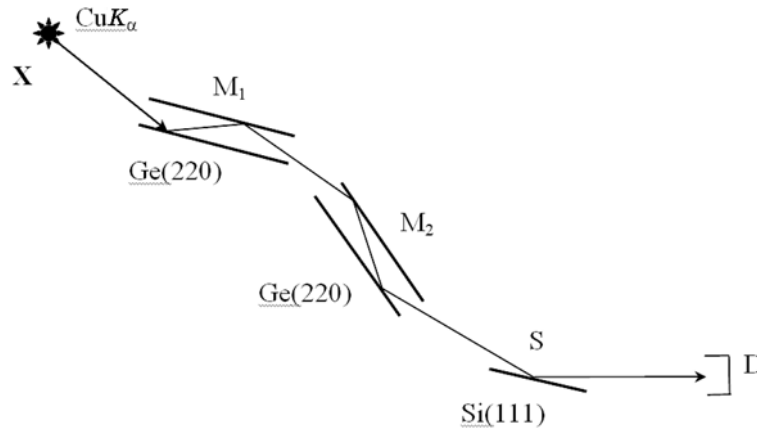


Рис. 1. Схема високороздільного Рентгенового дифрактометра для вимірювання симетричних відбиттів за Бреггом Si (111) і (333) для характеристичного $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінення: X — Рентгенова трубка, M1 і M2 — монохроматори, S — зразок, D — детектор.

$$\Phi_i = \left(\frac{1}{2} \varphi^2 + \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \right) \text{tg} \theta_B^i, \tag{7}$$

де θ_B^i — Бреггів кут i -го кристала.

Вираз (5) можна звести до однократного згортання [29, 30]

$$P_{\pm}(\Delta\theta) = \int_{\mp x_m}^{\pm x_m} du V_{\pm}(u) R_S(u \pm \Delta\theta), \tag{8}$$

де інструментальна функція має вигляд

$$V_{\pm}(u) = \int_{\lambda_0 - \Delta\lambda}^{\lambda_0 + \Delta\lambda} d\lambda I(\lambda) \int_{-\varphi_m}^{\varphi_m} d\varphi R_1^{n_1} [\mp(u + \Phi_3) - \Phi_1] R_2^{n_2} [\pm(u + \Phi_3) - \Phi_2], \tag{9}$$

причому вважається, що $G(x, \varphi) \approx 1$. Тоді у випадку неполяризованого випромінення КДВ досліджуваного кристала описується виразом

$$R(\Delta\theta) = \frac{P^{(\sigma)}(\Delta\theta) + P^{(\pi)}(\Delta\theta)}{P_0^{(\sigma)} + P_0^{(\pi)}}, \tag{10}$$

де $P_0^{\sigma, \pi} = \int_{-\infty}^{\infty} du V^{\sigma, \pi}(u)$ — відповідно σ - і π -компоненти падної на цей кристал інтенсивності. Чисельні розрахунки показують, що таке спрощення є цілком прийнятним і відмінність між розрахунками

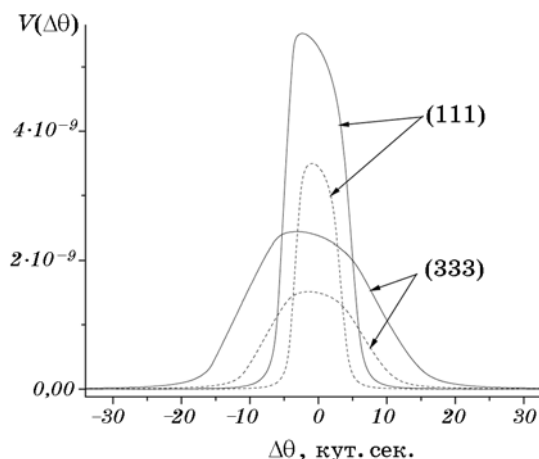


Рис. 2. Інструментальна функція дифрактометра PANalytical X'Pert Pro MRD XL у режимі ДКД для відбиттів (111) і (333) для σ - і π -поляризованого характеристичного $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання (відповідно суцільна і штрихова лінії).

за формулами (5) і (8) не перевищує 3%.

Таким чином, проблема врахування інструментальних факторів зводиться до одноразового обчислення інструментальної функції (9) для обраної рентгенооптичної схеми з наступним її використанням при виконанні однократного згортання з розрахованою власною КДВ досліджуваного кристала. Вигляд інструментальної функції дифрактометра PANalytical X'Pert Pro MRD XL у випадках вимірювання відбиттів Si(111) і Si(333) для σ - і π -поляризованого характеристичного $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -випромінювання показано на рис. 2. Для відбиття Si(111) ця функція завдяки використанню багатократних відбиттів у кристалах монохроматора має вигляд майже прямокутного стовпця з шириною приблизно 10 і 7 кут. сек. відповідно для σ - і π -поляризованого характеристичного випромінювання. Для відбиття Si(333) ця інструментальна функція внаслідок сильнішого впливу дисперсії має приблизно трапецієподібний вигляд з півширинами приблизно в два рази більшими — відповідно 20 і 15 кут. сек.

4. ЕКСПЕРИМЕНТ

Вимірювання дифракційних профілів від досліджуваних зразків здійснювалось на високороздільному Рентгеновому дифрактометрі PANalytical X'Pert Pro MRD XL у режимі з широко відкритим вікном детектора. В цьому дифрактометрі в якості коліматора використовують два щілинні монохроматори Ge з двократними відбиттями (220), які розташовані в дисперсійному положенні один відносно

другого (рис. 1). Вимірювання КДВ зразка проводилось у режимі синхронного θ - 2θ -сканування зразка і детектора. Досліджувались симетричні відбиття Si(111) і Si(333) на зразках, які були встановлені паралельно до останнього відбиття монохроматора.

Зразки, які використовувались для досліджень, було вирізано з центральних частин зливка кремнію діаметром 100 мм, вирощеного за методом Чохральського з віссю росту [111] і орієнтацією поверхні (111). Згідно сертифікату зливок мав p -тип провідності з питомим опором близько 10,5 ом·см та концентраціями домішок кисню і вуглецю відповідно $1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ та менше 10^{17} см^{-3} . Зразки розміром $10 \times 20 \text{ мм}^2$ після полірування щавились з обох боків хемічно на глибину 10 мкм і мали товщину ~ 480 мкм. Таким чином було підготовлено чотири зразка. Один з них було обрано як еталонний (зразок L00), а три інших було піддано термообробленню на протязі 50 год при температурах відповідно 750 (L50), 1000 (M50) та 1160°C (H50). Термічні відпали проводились в залютованій кварцовій ампулі в атмосфері аргону.

5. АНАЛІЗА КДВ ВІД МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ, ЯКІ ПРОЙШЛИ ІЗОХРОННИЙ ВІДПАЛ

У кристалах кремнію, вирощених за методом Чохральського, присутні, як правило, декілька типів мікродофектів (преципітати кисню, дефекти пакування, дислокаційні петлі впровадженого типу або вакансійні пори) з різними розподілами за розмірами від нанодо мікрометрів. Ці розподіли еволюціонують під час термічних оброблянь при підвищеній температурі шляхом взаємодії з точковими дефектами (міжвузловинними атомами кисню та кремнію, а також вакансіями). В модель мікродофектної структури монокристалла, який був використаний при обробленні вимірних КДВ, припускалось, що в кристалі наявні мікродофекти двох типів, а саме, дископодібні преципітати з радіусом R_p , товщиною d , і концентрацією n_p , а також кругові дислокаційні петлі з радіусом R_L і концентрацією n_L . При аналізі вимірних КДВ враховувався також внесок теплового ДР та вплив інструментальних факторів. Якість підгонки оцінювалась за допомогою звичайного R - і зваженого R_w -факторів надійності.

Результати Рентгенової дифрактометричної характеристики ізохронно відпалених зразків кремнію показано на рис. 3–5 і в табл. 1 і 2. Слід зазначити, що можливість одночасного визначення характеристик мікродофектів двох типів була реалізована завдяки значному зсуву межі між областями розсіяння Хуаня та Стокса–Вільсона для преципітатів кисню відносно такої ж межі для дислокаційних петель, причому такий зсув спостерігався для обох вимірюваних рефлексів і для всіх досліджуваних зразків.

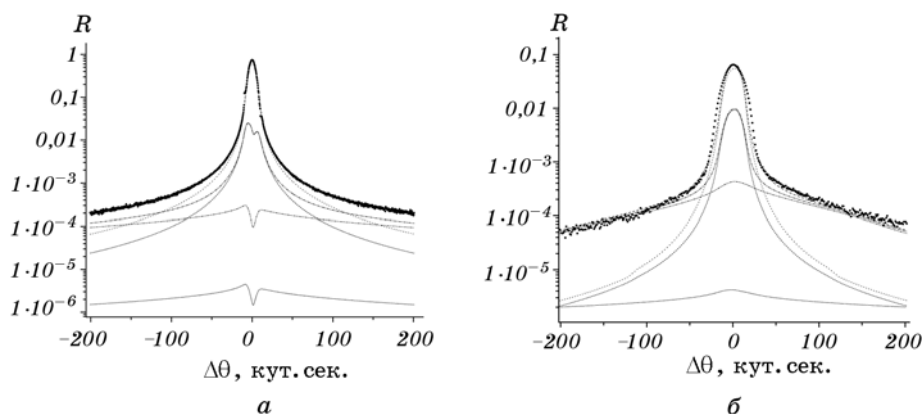


Рис. 3. КДВ зразка Si № L50 для відбиттів (111) (а) і (333) (б) випромінення $\text{CuK}\alpha_1$ (суцільна лінія — теорія, точки — експеримент). Зображені також когерентна (тонка суцільна лінія) і дифузні компоненти КДВ від дислокаційних петель (штрихова лінія), преципітатів (пунктирна лінія) і теплового ДР (штрихпунктирна лінія).

Крім того, істотним фактором для досягнення однозначності діагностики було узгодження внесків когерентної та дифузних компонент в області повного відбиття.

Досить сильно на надійність діагностики впливало також врахування наявності антисиметричної компоненти в інтенсивності ДР від преципітатів кисню та дислокаційних петель.

При цьому дуже важливу роль у самоузгодженому описі когерентної, а також симетричної та антисиметричної дифузних компонент КДВ грала величина показника статичного фактора Дебая–Валлера, яка істотно впливає на їх співвідношення в різних кутових діапазо-

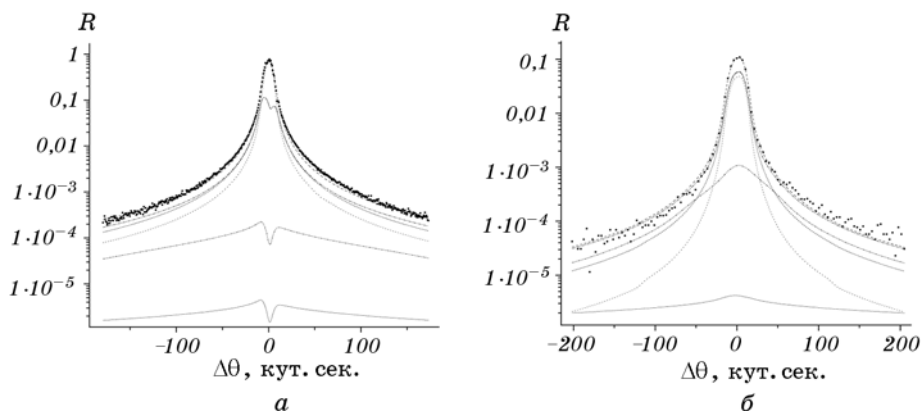


Рис. 4. КДВ зразка Si № M50; див. підпис до рис. 3.

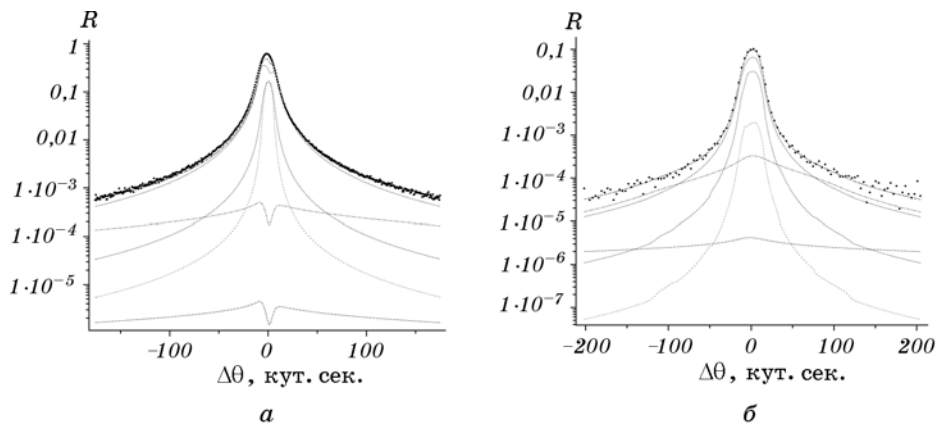


Рис. 5. КДВ зразка Si № Н50; див. підпис до рис. 3.

нах розрахункових КДВ. Як наслідок, розрахункові та експериментальні залежності на кожній виміряній КДВ були узгоджені зі значеннями звичайного та зваженого факторів надійності відповідно біля 5 і 15% (табл. 1).

6. АНАЛІЗА РЕЗУЛЬТАТІВ ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ МІКРОДЕФЕКТІВ

При розгляді і кількісній аналізі твердотільних фазових перетворень під час відпалу кристалів кремнію перш за все слід пам'ятати про ту важливу обставину, що досліджувані зразки до початку відпалу завжди мають певну термічну історію (остигання при вирощуванні та різні попередні технологічні оброблення) і, як наслідок,

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики преципітатів кисню і дислокаційних петель в ізохронно відпалених зразках кремнію ($t = 50$ год).

Зразок	$T, ^\circ\text{C}$	hkl	$R_p, \text{нм}$	$d_p, \text{нм}$	$n_p, \text{см}^{-3}$	$R_L, \text{нм}$	$n_L, \text{см}^{-3}$	$R, \%$	$R_w, \%$
L00		111	300	9,3	$1,5 \cdot 10^9$	400	$1,5 \cdot 10^{10}$	9	14
		333	300	9,3	$1,5 \cdot 10^9$	400	$1,5 \cdot 10^{10}$	8	12
L50	750	111	905	13,6	$8,5 \cdot 10^7$	3,2	$2,0 \cdot 10^{15}$	4	5
		333	905	13,6	$4,5 \cdot 10^7$	3,2	$2,1 \cdot 10^{15}$	16	18
M50	1000	111	970	14,0	$3,2 \cdot 10^8$	10,0	$2,0 \cdot 10^{13}$	7	12
		333	970	14,0	$2,2 \cdot 10^8$	10,0	$7,8 \cdot 10^{13}$	3	2
H50	1160	111	1100	14,7	$7 \cdot 10^8$	10000	$1,8 \cdot 10^7$	8	8
							5,0	$6,5 \cdot 10^{14}$	
		333	1100	14,7	$1,7 \cdot 10^8$	10000	$5,0 \cdot 10^6$	4	15
						5,0	$3,0 \cdot 10^{14}$		

ТАБЛИЦЯ 2. Концентрації атомів кисню, акумульованих у преципітатах кисню (C_o^{op}), і міжвузловинних атомів кремнію в дислокаційних петлях (C_i^{dl}) для ізохронно відпалених монокристалів кремнію ($t = 50$ год).

Зразок	$T, ^\circ\text{C}$	hkl	$C_o^{op}, \text{см}^{-3}$	$C_i^{dl}, \text{см}^{-3}$
L00		111	$0,19 \cdot 10^{18}$	$0,12 \cdot 10^{18}$
		333	$0,19 \cdot 10^{18}$	$0,12 \cdot 10^{18}$
L50	750	111	$0,14 \cdot 10^{18}$	$1,01 \cdot 10^{18}$
		333	$0,08 \cdot 10^{18}$	$1,06 \cdot 10^{18}$
M50	1000	111	$0,63 \cdot 10^{18}$	$9,85 \cdot 10^{18}$
		333	$0,44 \cdot 10^{18}$	$38,41 \cdot 10^{18}$
H50	1160	111	$1,93 \cdot 10^{18}$	$0,09 \cdot 10^{18}$
				$0,80 \cdot 10^{18}$
		333	$0,50 \cdot 10^{18}$	$0,03 \cdot 10^{18}$
				$0,37 \cdot 10^{18}$

містять, так звані, ростові дефекти.

У нашому випадку проведені дифрактометричні дослідження і прямі спостереження дефектної структури початкових зразків встановили наявність в них як преципітатів кисню, так і дислокаційних петель [33] (див. зразок № L00 в табл. 1). Це означає, що під час проведення відпалів цих зразків процеси розпаду перенасиченого твердого розчину кисню в кремнії та супутнього йому виникнення і розпаду перенасиченого твердого розчину міжвузловинних атомів кремнію в матриці кремнію будуть відбуватися в умовах існування початкових розподілів відповідних частинок нової фази — преципітатів кисню і дислокаційних петель впровадженого типу. Еволюція цих двох розподілів під час відпалу описується складною системою зв'язаних рівнянь хемічних реакцій, диференціальних рівнянь Фоккера–Планка і законів збереження маси для точкових дефектів, які піддаються тільки чисельному розв'язку [20–24].

В той же час певні закономірності поведінки таких складних фізичних систем можна встановити шляхом розмірної аналізи цих рівнянь та дослідження відповідних характеристичних констант.

Одним з таких важливих параметрів, який характеризує процес преципітації кисню в кремнії і тісно пов'язаний з середнім радіусом преципітатів кисню, є їх критичний радіус [4–10]. Якщо радіус преципітату, утвореного внаслідок стохастичних процесів приєднання атомів кисню, перевищує критичну величину, то він продовжує рости, тоді як преципітати з меншим радіусом розчиняються. При врахуванні взаємодії преципітату з міжвузловинними атомами кремнію та вакансіями, а також деформації на межі преципітату з матрицею критичний радіус преципітатів кисню має вигляд [22, 23]:

$$R_p^{cr} = \frac{2\sigma u V_p}{k_B T \ln(S_o S_i^{-\gamma_i} S_v^{\gamma_v}) - 6\mu\delta\epsilon u V_p}, \quad u = (1 + \gamma_i x + \gamma_v x) \left(\frac{1 + \epsilon}{1 + \delta} \right), \quad (11)$$

де σ — поверхнева енергія межі між преципітатом і матрицею, V_p — об'єм молекулі SiO_x , k_B — Больцманнова стала, T — абсолютна температура відпалу, $S_o = C_o/C_o^{\text{eq}}$, $S_i = C_i/C_i^{\text{eq}}$ та $S_v = C_v/C_v^{\text{eq}}$ — перенасичення відповідно міжвузловинних атомів кисню, кремнію та вакансій, C_o, C_i, C_v та $C_o^{\text{eq}}, C_i^{\text{eq}}, C_v^{\text{eq}}$ — відповідно поточні та рівноважні концентрації міжвузловинних атомів кисню, кремнію та вакансій, γ_i, γ_v — кількості випущених міжвузловинних атомів кремнію (i) та увібраних вакансій (v), що припадають на один приєднаний до преципітату атом кисню, μ — модуль зсуву кремнію, ϵ і δ — відповідно об'ємна та лінійна деформації на межі преципітату з матрицею.

Як видно з виразу (11), ріст преципітатів кисню сповільнюється внаслідок зростаючого перенасичення міжвузловинними атомами кремнію. Цей процес є наслідком релаксації напружень на межі між матрицею кремнію та преципітатом кисню, які знімаються шляхом емісії міжвузловинних атомів кремнію та вбирання вакансій. Ці атоми в подальшому агломерують у дислокаційні петлі впровадженого типу та дефекти пакування. Для них теж існує характерний розмір, а саме, критичний радіус R_L^{cr} , який можна знайти як розв'язок трансцендентного рівняння [23]

$$\left. \frac{R_L/b}{\ln(R_L/b) + c} \right|_{R_L=R_L^{cr}} = \frac{\mu V_m}{2\pi(1-\nu)} \left[k_B T \ln(S_i S_v^{-\gamma_v}) - 2\epsilon_{sf} V_m / b \right]^{-1}, \quad (12)$$

де константа $c = 2,96$, b — модуль Бюргерсового вектора, μ — модуль зсуву кремнію, ν — Пуассонів коефіцієнт, ϵ_{sf} — поверхнева енергія дефекту пакування, V_m — об'єм атома Si.

Формули (11) і (12) можна записати у вигляді, який більш наглядно демонструє залежність критичних радіусів мікроефектів як від температури відпалу, так і від термофізичних параметрів точкових дефектів та характеристик мікроефектів. Наприклад, вираз для критичного радіуса преципітатів кисню (11) можна переписати наступним чином:

$$R_p^{cr} = \frac{a_1 T^{-1}}{b_0 + b_1 T^{-1}}, \quad (13)$$

$$a_1 = 2\sigma u V_p / k_B, \quad b_0 = \ln(\tilde{S}_o \tilde{S}_i^{-\gamma_i} \tilde{S}_v^{\gamma_v}),$$

$$b_1 = (E_o - \gamma_i E_i + \gamma_v E_v - 6\mu\delta\epsilon u V_p) / k_B,$$

$$\tilde{S}_o = C_o / C_o^{\text{eq0}}, \quad \tilde{S}_i^{-\gamma_i} = C_i / C_i^{\text{eq0}}, \quad \tilde{S}_v^{\gamma_v} = C_v / C_v^{\text{eq0}}.$$

ТАБЛИЦА 3. Параметри рівноважних концентрацій (C^{eq}) точкових дефектів у кремнії (міжвузловинних атомів кисню (o), кремнію (i) та вакансій (v)): $X = X_0 \exp(-E/k_B T)$.

X	Розмірність	X_0	E , eV	Джерела	№ лінії на рис. 6 і 7
C_o^{eq}	см^{-3}	$9 \cdot 10^{22}$	1,52	[34]	
C_i^{eq}		$1,94 \cdot 10^{27}$	3,835	[35]	1
	см^{-3}	$2,18 \cdot 10^{26}$	3,1	[36]	2
		$5 \cdot 10^{22}$	2,36	[37]	3
C_v^{eq}	см^{-3}	$1,83 \cdot 10^{19}$	1,162	[35,36]	1, 2
		$2 \cdot 10^{23}$	2,0	[37]	3

Значення сталих E_o , $C_o^{\text{eq}0}$ і наборів сталих E_i , $C_i^{\text{eq}0}$, E_v , $C_v^{\text{eq}0}$, що відповідають даним різних літературних джерел, наведено в табл. 3.

Розрахункові залежності критичних радіусів преципітатів кисню і дислокаційних петель від температури відпалу при різних фіксованих концентраціях атомів кисню і міжвузловинних атомів кремнію та вакансій показано відповідно на рис. 6 і 7. При аналізі графіків на цих рисунках, які грають лише допоміжну роль у кількісній оцінці процесів розпаду двох співіснуючих і взаємодіючих у процесі розпаду перенасичених твердих розчинів кисню і міжвузловинних атомів кремнію, слід пам'ятати про те, що ріст преципітатів кисню супроводжується зменшенням концентрації атомів кисню і збільшенням концентрації міжвузловинних атомів кремнію завдяки їх емісії з преципітатів кисню. Згідно з формулами (11) і (12) це означає, що критичні радіуси преципітатів кисню і дислокаційних петель та відповідні їм середні радіуси цих мікродфектів у процесі відпалу будуть дрейфувати по відповідних гіперповерхнях у просторі концентрацій точкових дефектів згідно зі змінами їх поточних значень. При цьому концентрація міжвузловинних атомів кремнію буде мати хвилеподібну залежність від часу, наростаючи завдяки їх емісії з преципітатів кисню і спадаючи внаслідок агломерації в дефекти пакування.

Слід зазначити також, що поточна концентрація вакансій під час відпалу буде коливатись завдяки їх взаємодії як з преципітатами кисню, так і з міжвузловинними атомами кремнію (шляхом рекомбінації), внаслідок чого вона теж буде впливати на зміну поточних величин критичних радіусів мікродфектів (див. рис. 7). Як видно з рис. 6 і 7, де побудовано температурні залежності критичних радіусів мікродфектів для трьох різних наборів величин параметрів рівноважних концентрацій міжвузловинних атомів кремнію (див. табл. 3), відмінності між величинами цих параметрів виявляються в суттєвих змінах характеру побудованих залежностей. Це означає,

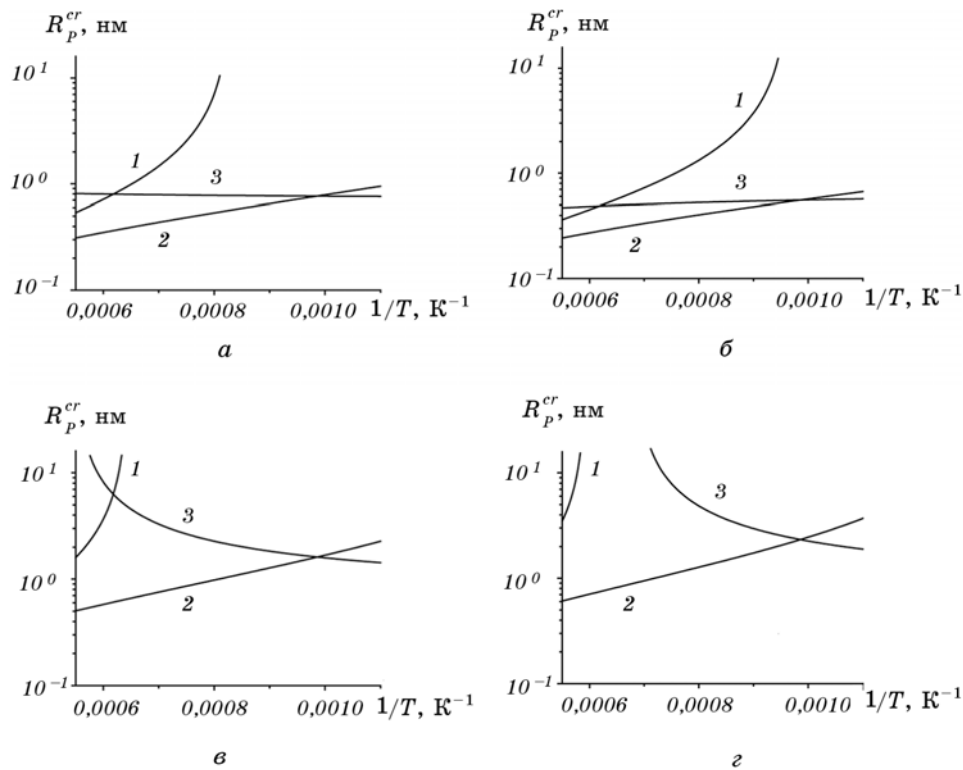


Рис. 6. Теоретичні залежності критичних радіусів преципітатів кисню в кристалі кремнію від оберненої абсолютної температури відпалу при концентраціях атомів кисню $C_o = 1,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (а і в) та $0,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (б і г) і концентраціях міжвузловинних атомів кремнію $C_i = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (а і б) та 10^{14} см^{-3} (в і г), перенасичення вакансій $S_v = 1$. Цифри 1, 2 і 3 біля ліній на графіках вказують на їх розрахунок з використанням констант із табл. 3 з відповідних поданих там літературних джерел.

що проведення детального комп'ютерного моделювання дефектоутворення в кремнії на основі адекватних математичних моделей [22, 23] з використанням різних наборів термодинамічних характеристик точкових дефектів і порівняння одержаних результатів з експериментально встановленими характеристиками мікродфектної структури дозволить суттєво підвищити надійність визначення термодинамічних констант для точкових дефектів.

Експериментально встановлені залежності середніх радіусів і концентрацій преципітатів кисню та дислокаційних петель від оберненої абсолютної температури відпалу показано на рис. 8 (див. також табл. 1). Звертають на себе увагу досить малі відмінності між величинами середніх радіусів преципітатів кисню, які встановилися після 50 год відпалу при різних температурах (рис. 8, а). Така

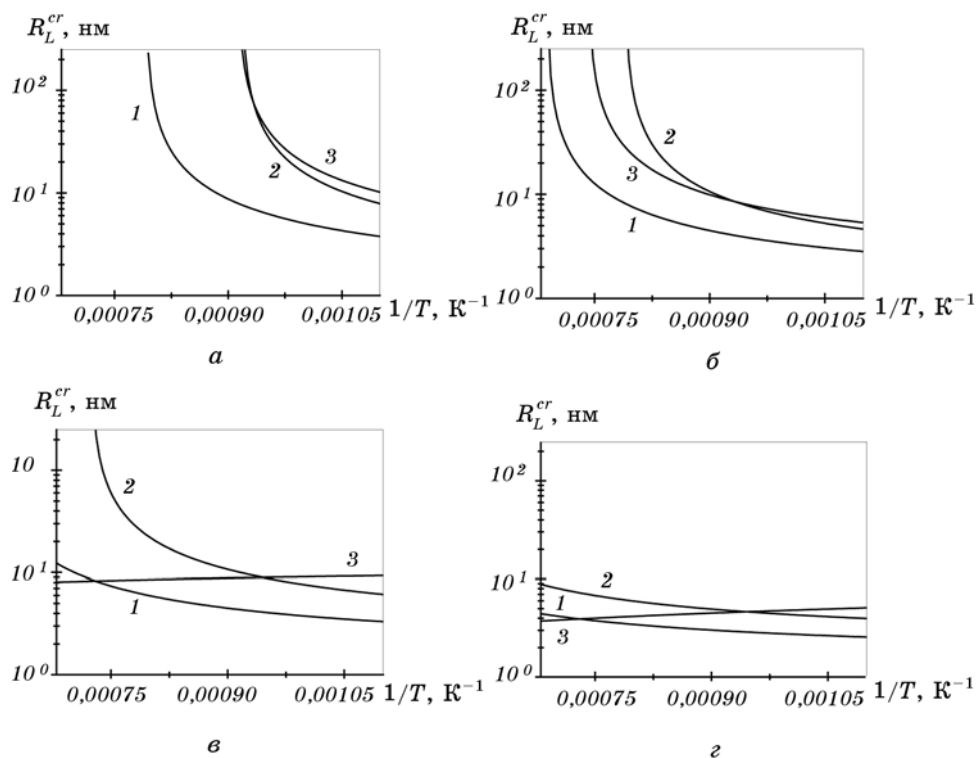


Рис. 7. Теоретичні залежності критичних радіусів дислокаційних петель у кристалі кремнію від оберненої абсолютної температури відпалу при концентраціях міжвузловинних атомів Si $C_i = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (а і в) та 10^{14} см^{-3} (б і г) та при перенасиченні вакансій $S_v = 1$ (а і б) і їх концентрації $C_v = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ (в і г).

сама поведінка характерна і для радіусів дислокаційних петель. В той же час встановлені залежності концентрацій преципітатів кисню від температури відпалу (рис. 8, б і табл. 1) демонструють їх істотне зростання при підвищенні температури, що закономірно пов'язано з підвищеною рухливістю точкових дефектів при більш високих температурах відпалу та відповідним пришвидшенням росту мікроефектів і, зокрема, збільшенням кількості тих кластерів, розміри яких з підкритичних стали надкритичними.

Слід відзначити істотні розбіжності в балансах точкових дефектів, які встановлюються в кристалі кремнію після різних термооброблянь (див. табл. 2). У вироценому кристалі співвідношення концентрацій атомів кисню, які зв'язані у преципітатах, і міжвузловинних атомів кремнію, які були витіснені преципітатами та агломерували в дефекти пакування, відповідає хемічній формулі преципітату $\text{SiO}_{1,6}$, що узгоджується з даними літературних джерел [1, 2]. Досить близьким до стехіометричного (2:1) є співвідношення

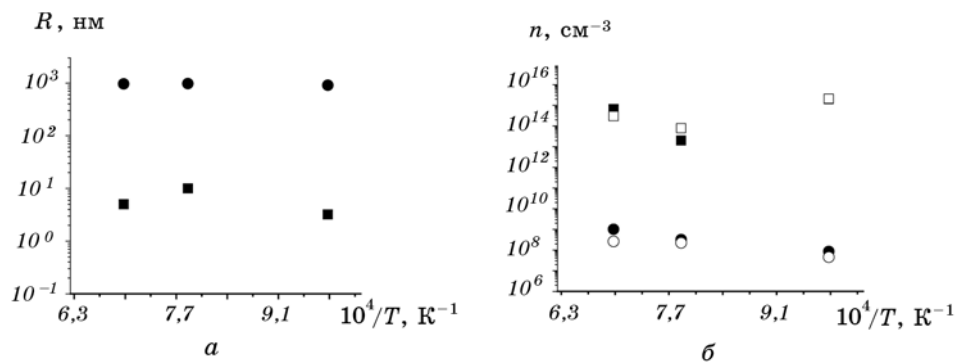


Рис. 8. Експериментально встановлені залежності середніх радіусів (а) та концентрацій (б) преципітатів кисню (кружечки) та дислокаційних петель (квадратики) від оберненої абсолютної температури відпалу протягом 50 год (темні та світлі маркери відповідають рефлексам (111) і (333)).

концентрацій атомів кисню в преципітатах і міжвузловинних атомів кремнію в дефектах пакування для зразка, відпаленого при високій температурі 1160°C (Н50). Зовсім інша картина спостерігається для зразків, відпалених при низькій (750°C , L50) та середній (1000°C , М50) температурах. Для них концентрація міжвузловинних атомів кремнію, які агломерували в дефекти пакування, відповідно на один і два порядки перевищує ту максимальну, яка могла б бути досягнута за рахунок атомів кремнію, витіснених преципітатами. Пояснити таку ситуацію можна лише тим, що в досліджуваних зразках залишилась після вирощування («заморозились») значні перенасичення міжвузловинних атомів кремнію, що цілком можливо при певних режимах вирощування монокристалів кремнію [2, 3], і саме при низьких та середніх температурах відпалу виникають найбільш сприятливі умови для росту дефектів пакування [3, 24].

Встановлені в даній роботі температурні залежності радіусів і концентрацій преципітатів кисню та дислокаційних петель відображають лише загальні тенденції комплексних фазових перетворень при розпаді перенасиченого твердого розчину кисню в кремнії під час теплових оброблянь. Ці процеси можуть істотно варіюватись у кількісному і якісному відношеннях в залежності як від часу відпалу, так і термічної історії досліджуваних зразків, а також типів і концентрацій наявних у них домішок. Строгий теоретичний опис еволюції таких мікроефектних структур у кремнії можна виконати тільки шляхом чисельного розрахунку функцій розподілу за розмірами для кожного типу мікроефектів. В свою чергу, такі розрахунки вимагають виконання досить громіздкого комп'ютерного моделювання еволюції складної системи взаємодіючих кластерів різних типів з використанням систем зв'язаних кінетичних рівнянь для

функцій розподілу преципітатів кисню, дислокаційних петель та пор за розмірами [22–24]. При цьому, оскільки критичні радіуси мікродфектів та кінетичні коефіцієнти в рівняннях дуже чутливі до термофізичних параметрів точкових дефектів, результати моделювання функцій розподілу мікродфектів за розмірами теж будуть істотно варіюватись в залежності від величин цих параметрів. Порівняння результатів такого моделювання з даними дифрактометричної характеристикації дозволить обрати ті набори термофізичних параметрів, які дозволяють найкращим чином узгодити характеристики розрахункових та спостережуваних мікродфектних структур і, таким чином, більш надійно встановити ці термофізичні параметри, а саме, константи, які визначають температурні залежності рівноважних концентрацій та коефіцієнтів дифузії точкових дефектів, а також енергетичні бар'єри для утворення мікродфектів.

7. РЕЗЮМЕ І ВИСНОВКИ

З використанням теоретичного моделю для самоузгодженого опису когерентних і дифузних компонент КДВ від кристалів, що містять випадково розподілені мікродфекти декількох типів, виконано кількісну характеристикацію складних мікродфектних структур у кристалах кремнію, що пройшли відпал при різних температурах протягом однакового часу. На основі результатів характеристикації визначено температурні залежності середніх розмірів та концентрацій преципітатів кисню і дислокаційних петель.

Співставлення цих залежностей з відомими модельними уявленнями про твердотільні фазові перетворення під час відпалу кристалів Si, які є перенасиченим твердим розчином одночасно за кількома компонентами, демонструє можливість незалежного уточнення констант, які характеризують температурні залежності термофізичних параметрів точкових дефектів. Для виконання такого уточнення необхідно проводити комп'ютерне моделювання еволюції таких складних взаємодіючих систем кластерів різних типів з використанням систем зв'язаних кінетичних рівнянь для функцій розподілу преципітатів кисню, дислокаційних петель і пор за розмірами.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер, *Кислород в монокристаллах кремния* (Київ: Інтерпрес ЛТД: 1997).
2. Borghesi, B. Pivac, A. Sassella, and A. Stella, *J. Appl. Phys.*, **77**, No. 9: 4169 (1995).
3. T. Sinno, E. Dornberger, W. von Ammon et al., *Mater. Sci. Eng.*, **28**: 149 (2000).
4. В. В. Слезов, В. В. Сагалович, *УФН*, **151**, № 1: 67 (1987).
5. V. V. Slezov, *Theory of Diffusive Decomposition of Solid Solutions* (London:

- Gordon & Breach: 1995).
6. V. V. Slezov, *Phys. Reports*, **228**, No. 1–6: 389 (1997).
 7. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, *ЖЭТФ*, **113**, вып. 6: 2193 (1998).
 8. В. П. Морозов, И. Л. Максимов, *Неорган. материалы*, **35**, № 8: 1021 (1999).
 9. П. Ю. Губанов, И. Л. Максимов, В. П. Морозов, *Кристаллография*, **51**, № 3: 547 (2006).
 10. П. Ю. Губанов, И. Л. Максимов, *Кристаллография*, **53**, № 1: 135 (2008).
 11. J.-Y. Huh, T. Y. Tan, and U. Gösele, *J. Appl. Phys.*, **77**, No. 11: 5563 (1995).
 12. F. S. Ham, *J. Appl. Phys.*, **30**, No. 10: 1518 (1969).
 13. K. Sueoka, N. Ikeda, T. Yamamoto, and S. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, **74**, No. 9: 5437 (1993).
 14. K. F. Kelton, R. Falster, D. Gambaro et al., *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 12: 8097 (1999).
 15. J. R. Patel, K. A. Jackson, and H. Reiss, *J. Appl. Phys.*, **48**, No. 12: 5279 (1977).
 16. W. Patrick, E. Hearn, W. Westdorp, and A. Bohg, *J. Appl. Phys.*, **50**, No. 11: 7156 (1979).
 17. H. Bender, *Phys. Status Solidi A*, **86**, No. 2: 245 (1984).
 18. А. Р. Челябинский, Ф. Ф. Комаров, *УФН*, **173**, № 8: 813 (2003).
 19. С. И. Олиховский, М. М. Белова, Е. В. Кочелаб, *УФМ*, **7**, № 3: 135 (2006).
 20. S. Senkader, J. Esfandyari, and G. Hobler, *J. Appl. Phys.*, **78**, No. 11: 6469 (1995).
 21. B. G. Ko and K. D. Kwack, *J. Appl. Phys.*, **85**, No. 4: 2100 (1999).
 22. М. М. Белова, М. Н. Москальков, А. Е. Рудич та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 4: 427 (2007).
 23. С. И. Олиховский, М. М. Белова, М. Н. Москальков и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 5: 649 (2007).
 24. М. М. Белова, М. Н. Москальков, Ю. А. Белов и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 727 (2007).
 25. Ye. M. Kyslovskyy, T. P. Vladimirova, S. I. Olikhovskii et al., *Phys. Status Solidi A*, **204**, No. 8: 2591 (2007).
 26. С. Й. Оліховський, Є. М. Кисловський, Т. П. Владімірова та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 721 (2008).
 27. V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii et al., *Phys. Status Solidi B*, **227**: 429 (2001).
 28. S. I. Olikhovskii, V. B. Molodkin, E. N. Kislovskii et al., *Phys. Status Solidi B*, **231**: 199 (2002).
 29. С. Й. Оліховський, Є. М. Кисловський, В. Б. Молодкін та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **22**, № 6: 3 (2000).
 30. Т. П. Владімірова, Р. Ф. Середенко, В. Б. Молодкін та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 6: 711 (2007).
 31. V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii et al., *Phys. Rev. B*, **78**, 224109 (2008).
 32. З. Г. Пинскер, *Рентгеновская кристаллооптика* (Москва: Наука: 1982).
 33. I. V. Prokopenko, E. N. Kislovskii, S. I. Olikhovskii et al., *Semiconductor Physics. Quantum Electronics & Optoelectronics*, **3**, No. 3: 275 (2000).
 34. J. C. Mikkelsen Jr., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **59**: 19 (1986).
 35. H. Zimmerman and H. Ryssel, *Appl. Phys. A: Solid Surf.*, **55**: 121 (1992).
 36. H. Bracht, N. A. Stolwijk, and H. Mehrer, *Phys. Rev. B*, **52**, No. 23: 16542 (1995).
 37. M. Damman, H. Baltes, N. Strecker, and U. Thiemann, *J. Appl. Phys.*, **76**, No. 8: 4547 (1994).