

© 2008 р. І.М. Фодчук, В.В. Довганюк, В.П. Кладько*,
М.В. Слободян*, Т.В. Литвинчук, З. Святтек**

Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова, Київ

**Інститут металургії і матеріалознавства Польської АН, Краків, Польща

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ НА ДЕФЕКТНУ СТРУКТУРУ МОНОКРИСТАЛІВ Cz-Si ЗГІДНО З ВИСОКОРОЗДІЛЬНОЮ ТРИКРИСТАЛЬНОЮ X-ПРОМЕНЕВОЮ ДИФРАКТОМЕТРІЄЮ

Досліджено опромінені високоенергетичними електронами ($E=18$ Мев) монокристали кремнію з використанням методів високороздільної X-променевої дифрактометрії. Виявлено особливості поведінки КДВ та зміни форми контурів ізодифузних ліній. Для пояснення використано узагальнену динамічну теорію Брег-дифракції X-променів у кристалах, що містять дефекти кількох типів (сферичні і дископодібні кластери та дислокаційні петлі) та порушений приповерхневий шар.

Silicon single-crystals irradiated by high-energy electrons ($E=18$ MeV) were studied using high-resolution X-ray diffractometry methods. The peculiarities of rocking curve behaviour and changes in the profiles of isodiffuse lines were established. The generalized dynamic theory of X-rays Bragg-diffraction in crystals comprising defects of several types (spherical and disc-shaped clusters and dislocation loops) and damaged near-surface layer was used for explanation.

Вступ

Трикристална X-променева дифрактометрія (ТКД) дозволяє виділяти когерентну та дифузну компоненти інтенсивності розсіяння X-променів у реальних кристалах, які містять різні за розмірами та концентраціями мікрodefekти [1-6]. Аналіз дифузної складової розсіяння підвищує інформативні можливості X-променевих методів щодо визначення типів дефектів і їх розподілу.

Сьогодні існує ціла низка підходів для коректного опису дифузного розсіяння X-променів у кристалах, що містять однорідно та хаотично розподілені дефекти [1-3; 5-8].

У роботі досліджуються структурні зміни в кристалах кремнію, опромінені високоенергетичними електронами. Використано методи двота трикристалної дифрактометрії, а також комп'ютерного моделювання.

Об'єкт досліджень

Як об'єкт досліджень вибрані опромінені високоенергетичними електронами ($E=18$ MeV) бездислокаційні зразки кристалів Si, вирощені методом Чохральського з концентрацією кисню $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, які містять смуги росту і мікрodefekти.

Орієнтація вхідної поверхні (100), p-тип провідності, легування бором, питомий опір 7,5 Ом·см.

Таблиця 1. Характеристики досліджуваних кристалів Si

Зразок	Доза опромінення	Товщина, мм
№1	контрольний	4,271
№1a	1,8 кГрей	4,263
№1б	3,6 кГрей	4,261

Експериментальні дослідження

Вимірювання кривих дифракційного відбивання (рис. 1) і контурів ізодифузних ліній (рис. 2) здійснювалися на трикристалному X-променевому дифрактометрі "PANalytical X'pert Pro".

Для кристала №1a (рис. 1) характерне зменшення кутової півширини кривих дифракційного відбивання W порівняно з вихідним зразком для (111) та (333)-відбивань. Для кристала №1б W для (111) збільшується та суттєво піднімаються хвости кривих відбивання, водночас W для (333) зменшується. Цю розбіжність для (111) та (333)-відбивань можна пояснити різним внеском порушеного приповерхневого шару в загальну інтенсивність розсіяння. Такі ж особливості спостерігаються на кривих гоїдання, які отримані в режимі θ -сканування [16].

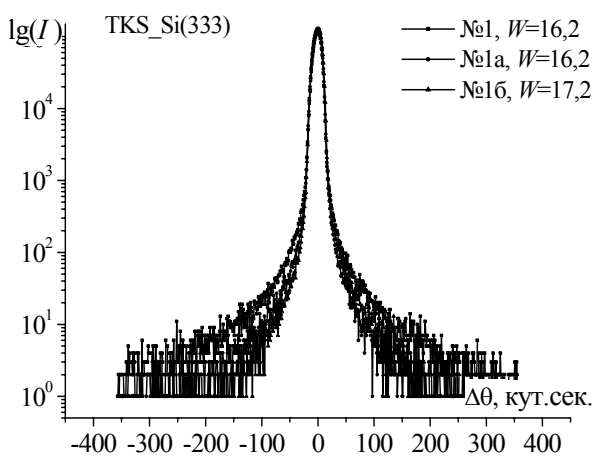
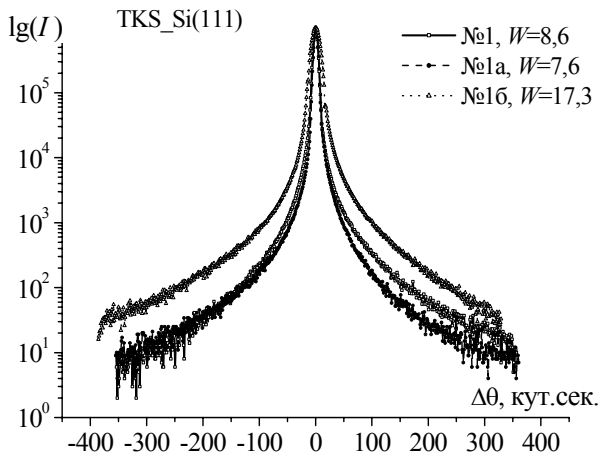


Рис. 1. Експериментальні криві дифракційного відбивання, θ - 2θ -сканування. Відбивання (111) і (333) $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання

Форма ізодифузних контурів суттєво залежить від типу дефектів, їх положення у ґратці й симетрії їх полів зміщень [8; 9; 11]. Загальний вигляд цих контурів дозволяє встановити симетрію поля зміщень і зробити вибір між кількома можливими конфігураціями дефектної структури.

Теоретична частина

Для монокристалічного Cz-Si характерна наявність високих концентрацій кластерів і дислокаційних петель. За певних умов, наприклад при високоенергетичному опроміненні в об'ємі кристала кремнію, може відбуватися перебудова дефектної системи дефектів. Під час певних процесів можуть інтенсивно зароджуватися нові й розпадатися генетичні кластерні утворення зі структурою преципітату SiO_2 [8-10, 12]. Стимульована дифузія кисню з матриці на поверхню кристала може викликати зміну об'єму в області формування преципітату, що може стати причиною зародження дислокаційної петлі Франка [8-10; 12], а також виникнення кремнекисневих кластерів у площинах (111) [12]. Атоми кисню

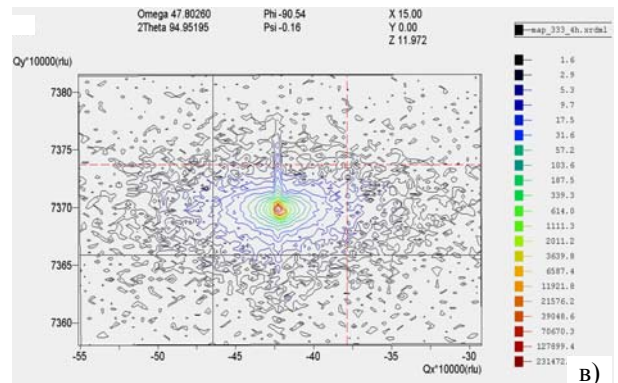
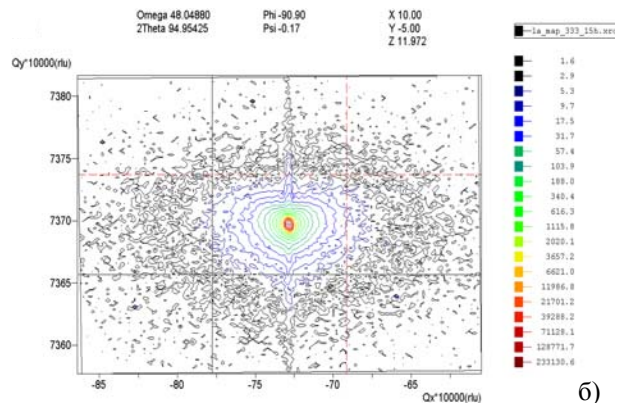
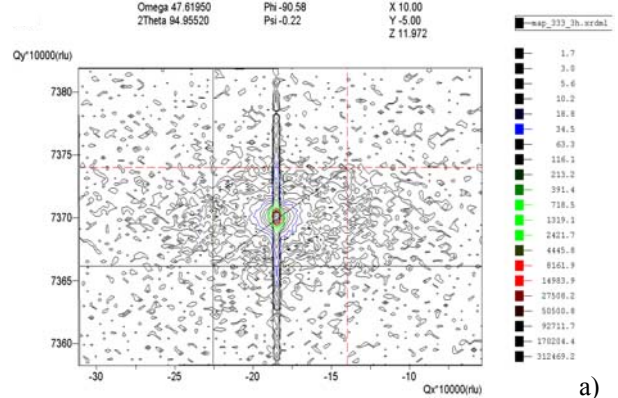


Рис. 2. Розподіл інтенсивності дифузного розсіяння в околі вузла $\text{CuK}\alpha$ (333) для кристала кремнію №1 (а), №1а (б), №1б (в).

в таких кластерах впроваджуються в міжвузольні положення між парами атомів кремнію, розміщеними вздовж напрямків [111]. Для подальшого росту кисневмісних кластерів необхідна інжекція міжвузольних атомів в оточуючу ґратку. У таких областях при досягненні певної критичної концентрації міжвузольних атомів можлива їх конденсація з утворенням кластерного утворення, оточеного дислокаційною петлею. Такі кластерні утворення мають менші ефективні розміри, ніж дислокаційні петлі. Виходячи з даних [12-14], енергія утворення кремнекисневих преципітатів сферичної або еліптичної форми більша, ніж енергія утворення таких преци-

пітатів пластинчастої або дископодібної форми, тобто їх формування найбільш імовірно.

Для пояснення змін у формі кривих дифракційного відбивання (рис. 1) нами використані наступні моделі можливої системи домінуючих за розмірами та концентраціями мікродфектів у Cz-Si кристалах: дископодібні кластери, дрібні сферичні кластери – преципітати SiO₂, дислокаційні петлі, точкові дефекти – вакансії кремнію та пружний вигин відбиваючих площин кристала.

Для визначення окремого та сумарного впливу кожного із зазначених типів дефектів на формування кривих дифракційного відбивання нами використані співвідношення узагальненої теорії розсіяння X-променів у монокристалах із хаотично розподіленими дефектами [3; 5; 6]. Відповідно до цієї теорії КДВ, вимірювані на двокристалльному дифрактометрі із широко відкритим вікном детектора значення є сумою когерентної R_{coh} і дифузної R_{diff} компонент [1; 2]:

$$R(\Delta\theta) = R_{coh}(\Delta\theta) + R_{diff}(\Delta\theta). \quad (1)$$

Когерентна компонента задається співвідношенням [3]

$$R_{coh}(\Delta\theta) = |\zeta| \left(L - \sqrt{L^2 - 1} \right), \quad (2)$$

$$L = \left(L_1 + L_2^{1/2} \right) L_3^{1/2}, \quad L_1 = z^2 + (g+h)^2, \\ L_2 = \left[z^2 - (g+h)^2 - E^2(1 - \alpha^2 - a^2) \right]^2 + \\ + 4 \left[z(g+h) - E^2(p+d) \right]^2, \\ L_3 = E^4 \left[\left(1 - \alpha^2 - a^2 \right)^2 + 4(p+d)^2 \right], \quad (3)$$

$$\zeta = \left(CE\chi_{\mathbf{H}} + \Delta\chi_{\mathbf{H}0}^\delta \right) \left(CE\chi_{-\mathbf{H}} + \Delta\chi_{0\mathbf{H}}^\delta \right)^{-1}, \\ z = \Delta\theta \sin(2\theta_B) \sqrt{b} \left(C|\chi_{\mathbf{H}}| \right)^{-1}.$$

Дифузний коефіцієнт відбивання R у випадку наявності в кристалі кількох типів хаотично розподілених дефектів і при відсутності кореляції між ними має вигляд [3; 6]

$$R_{diff}(\Delta\theta) = F_{dyn}(\Delta\theta) \mu_{00}(k_0) t / \gamma_0, \quad (4)$$

$$\mu_{00}(\Delta\theta) = \mu_{ds}(k_0) p(\mu t), \quad \mu_{ds}(k_0) = \sum_{\alpha} \mu_{ds}^{\alpha}(k_0), \quad (5)$$

$$p(\mu t) = \left(1 - e^{-2\mu t} \right) (2\mu t)^{-1}.$$

Здійснені розрахунки на основі співвідношень (1)-(5) дали змогу досягнути повної відповідності експериментальних і теоретичних кривих дифракційного відбивання (рис. 3) і визначити розміри й концентрацію домінуючих типів дефектів (таблиця 2).

Таблиця 2. Концентрації та розміри мікродфектів домінуючих типів

Зразок	$C_{d.cl.}, 10^6 \text{ см}^{-3}$	$R_{d.cl.}, \text{ мкм}$	$C_L, 10^6 \text{ см}^{-3}$	$R_L, \text{ мкм}$	$C_{sf.cl.}, 10^{13} \text{ см}^{-3}$	$R_{sf.cl.}, \text{ нм}$
№1	15	3,56	2,5	8,95	19,2	6,2
№1а	86	1,8	54,8	7,18	8,16	5,8
№1б	14	3,56	9,8	7,2	4,35	7,9

Отже, виявлені зміни форми і характеристик КДВ можна пояснити структурною перебудовою в розподілах і розмірах домінуючих типів мікродфектів. Очевидно, зміна форми КДВ для кристала №1а після опромінення високоенергетичними електронами зумовлена збільшенням концентрацій дископодібних кластерів і дислокаційних петель малих розмірів з одночасним зменшенням концентрацій дрібних за розмірами сферичних кластерів. Це, як правило, зумовлено істотним збільшенням дифузної складової інтегральної інтенсивності.

Незначні розходження у КДВ кристалів №1б і №1 (еталону) можна пояснити зменшенням дифузної компоненти інтенсивності за рахунок зменшення концентрації дископодібних кластерів і дислокаційних петель і збільшення їх розмірів при рості концентрації дрібних сферичних кластерів, внесок від яких співрозмірний із внеском від дископодібних кластерів і дислокаційних петель, що узгоджується з результатами [7].

Аналіз результатів досліджень

Наведені на рис. 2 експериментальні та на рис. 4 теоретичні контури ізодифузних ліній загалом збігаються. Вплив високоенергетичного опромінення на структурні зміни в кристалах на експериментальних і розрахункових мапах розподілу інтенсивності дифузного розсіяння викликає деякі зміни симетрії контурів. Дані розбіжності можна пояснити врахуванням дещо наближеної до реальної симетрії модельних мікродфектів структури кристалів Cz-Si та нехтуванням кореляційних ефектів між їх окремими типами. У загальному випадку як експериментальні, так і розраховані контури ізодифузних ліній є дещо зміщеними відносно точного положення вузла (333). Це свідчить про наявність у кристалах мікродфектів із позитивною потужністю, якими виступають дископодібні кластери та дрібні сферичні кластери. Причому витягнутість контуру еталонного кристала в напрямку [010], що збігається з напрямком q_y , визначає напрямок переважної орієнтації кластерних утворень та їх пласку форму і свідчить про їх рівномірний розподіл у площинах типу (111). Витягнутість контуру ізодифузних ліній свідчить про наявність протяжних

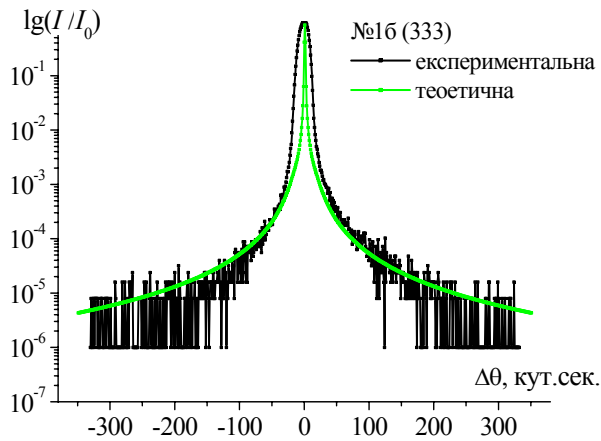


Рис. 3. Експериментальна і розрахункова криві дифракційного відбиття у режимі θ - 2θ -сканування для відбиття (333).

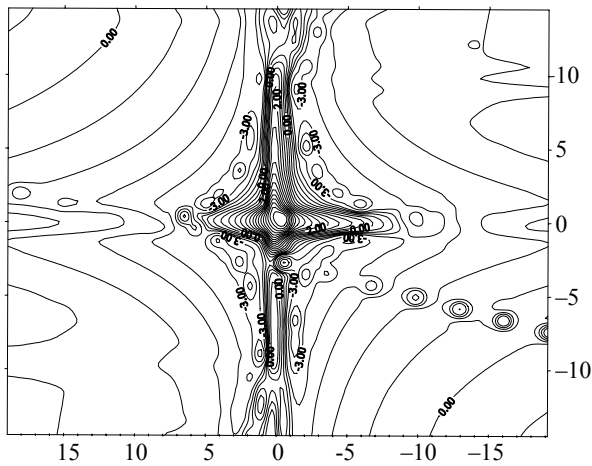


Рис. 4. Теоретично розрахований розподіл інтенсивності дифузного розсіяння в околі вузла $\text{CuK}_\alpha(333)$ для кристала кремнію №1 (еталон).

областей неоднорідності складу твердого розчину ксіню в кремнію з розмитою когерентною межею. У нашому випадку це інтерпретується моделлю дефекту пакування за Пателом [13].

Аналіз розподілів інтенсивності на рис. 2б та рис. 2в свідчить про суттєві перебудови у дефектній структурі кристалів кремнію. Зокрема, для кристала №1а (рис. 2б) спостерігається розмиття скупчення контурних ліній паралельно q_y і збільшення радіуса їх кривизни, а також незначна "приплюснутість" біля центру контуру. Це свідчить про переважаючий процес збільшення концентрації дископодібних кластерів і дислокаційних петель малих розмірів на фоні зменшення концентрацій дрібних сферичних кластерів у кристалі №1а. Напевно, завдяки опроміненню дозою 1,8 кГрей відбулися значні трансформації дефектної структури зразка №1а. Проте отриманої внаслідок опромінення енергії вияви-

лося недостатньо для утворення стабільної, релаксованої після високоенергетичного "удару" дефектної структури.

Про інтенсивний процес зменшення дифузної компоненти інтенсивності за рахунок зменшення концентрації дископодібних кластерів і дислокаційних петель і збільшення їх розмірів при рості концентрації дрібних сферичних кластерів у кристалі №1б свідчить еліптична форма контурних ліній біля центру контуру та витягнутість цих ліній у напрямку додатних значень q_y (рис. 2в).

Завдяки моделюванню розрахункових розподілів інтенсивності дифузного розсіяння X -променів для випадку трикристальної дифрактометрії встановлено основні закономірності формування контурів ізодифузних ліній для внеску в інтенсивність дифузного розсіяння від кожного окремого типу дефектів. Зокрема:

- для дископодібних кластерів, які мають пласку форму, контури ізодифузних ліній витягнуті в напрямку переважної орієнтації площини дископодібного кластера. Зростання розмірів або концентрацій дископодібних кластерів приводить до розмиття або скупчення контрастових ліній на контурі. Збільшення ж потужності дефектів приводить до зміщення центру контрастових ліній від положення вузла оберненої ґратки;

- для дислокаційних петель виявлено сателітні острівці, розташовані по лінії, напрямком якої вказує напрямок переважної орієнтації площини дислокаційної петлі;

- для сферичних кластерів перетин ізодифузної поверхні у площині дифракції має витягнуту форму за всіма напрямками розсіяння, тобто має сферичну симетрію. Крім того, виявлені сателітні острівці, розташування яких збігається з напрямками площин щільного пакування.

Отже, модель дефектної структури, що містить кілька типів домінуючих мікронефектів, дозволяє повніше описати зміну форми і характеристик КДВ, контурів ізодифузних ліній. Це дозволило отримати сценарій можливих структурних перебудов дефектної системи опромінених високоенергетичними електронами кристалів кремнію [4; 10; 11].

Висновки

1. Відповідно до обраної моделі наявності в кристалах кремнію кількох типів домінуючих дефектів у кристалах Cz-Si досліджено динаміку зміни концентрації й розмірів мікронефектів до і після опромінення. Зміна форми КДВ для

кристала, опроміненого дозою – 1,8 кГрей (зразок №1а) високоенергетичних електронів, викликана збільшенням концентрацій дископодібних кластерів і дислокаційних петель малих розмірів на фоні зменшення концентрацій дрібних сферичних кластерів.

2. Незначні розбіжності у КДВ для кристала, опроміненого найбільшою питомою дозою 844 Грей/мм (зразок №1б) і контрольного зразка (№1), можна пояснити зменшенням дифузної компоненти інтенсивності за рахунок зменшення концентрації дископодібних кластерів і дислокаційних петель і збільшення їх розмірів при рості концентрації дрібних сферичних кластерів, внесок від яких співрозмірний із внеском від дископодібних кластерів і дислокаційних петель.

3. Встановлено основні закономірності формування контурів ізодифузних ліній для внеску в інтенсивність дифузного розсіяння від кожного окремого типу дефектів.

Робота виконана за сприяння Державного фонду фундаментальних досліджень України (ДФФДУ, грант GP/F26/0179).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Кривоглаз М.А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. – Киев: Наук. думка, 1984.
2. *Authier A.* Dynamical theory of X-ray diffraction. – N.Y.; Oxford University Press, 2001.
3. *Молодкин В.Б., Низкова А.И., Шпак А.П. и др.* Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов. – Киев: Академперіодика, 2005.
4. *Олиховский С.И., Молодкин В.Б., Кисловский Е.Н., Решетник О.В., Владимірова Т.П., Лень Е.Г., Айс Дж. Е., Барабаш Р.О., Келер Р., Григорьев Д.О.* Роль объемных дефектов и деформаций в приповерхностных слоях трех монокристаллов в формировании профилей трикристалльной рентгеновской дифрактометрии // Металлофизика и новейшие технологии – 2005. – **27**, №7. – С. 541-551.
5. *Kaganer V.M., Koehler R., Schmidbauer M., Opitz R., Jenichen B.* X-ray diffraction peaks due to misfit dislocations in heteroepitaxial structures // Phys. Rev. B. – 1997. – **55**, No.3. – P. 1793-1810.
6. *Pietsch U., Holý V., Baumbach T.* / High resolution X-ray scattering from thin films and multilayers / Ed. by G. Hoehle // Springer Tracts in Modern Physics. Vol. 149. – Berlin: Springer-Verlag, 1999.
7. *Бублик В.Т., Мацнев С.Ю., Щербачев К.Д., Меженный М.В., Мильвидский М.Г., Резник В.Я.* Исследование особенностей образования микродефектов в термически обработанных бездислокационных пластинах кремния большого диаметра методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей // ФТТ. – 2003. – **45**, вып. 10. – С. 1825-1832.
8. *Holý V., Wolf K., Kastner M., Stanzl H., Gebhardt W.* X-ray triple-crystal diffractometry of defects in epitaxial layers // J. Appl. Cryst. 1994. – **27**. – P. 551-557.
9. *Holý V.* X-ray reflection curves of crystals with randomly distributed microdefects in the Bragg case // Acta Cryst. – 1983. – **A39**. – P. 642-646.
10. *Capello L., Metzger T.H., Holý V., Servidori M., Malachias A.* Structural properties of ultra-low-energy ion-implanted silicon studied by combined X-ray scattering methods // J. Appl. Cryst. – 2006. – **39**. – P.571-581.
11. *Holý V.* Dynamical X-ray diffraction from crystals with precipitates. I. Theory of the Bragg case // Acta Cryst. – 1984. – **A40**. – P. 675-679.
12. *Рэйви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Пер. с англ. под. ред. С.Н Горина. – М.: Мир, 1984.
13. *Patel J.R.* // Acta Cryst. – 1979. – **A35**. – P.21-28.
14. *Kelton K.F., Falster R., Gambaro D., Olma M., Cornara M., Wei P.F.* Oxygen precipitation in silicon: Experimental studies and theoretical investigations within the classical theory of nucleation // J. Appl. Phys. – 1999. – **85**, No.12. – P. 8097-8111.
15. *Довганюк В.В., Фодчук І.М., Гимчинский А.Г., Олейник-Лысюк А.В., Кисловский Е.Н., Белоцкая А.А., Владимірова Т.П., Середенко Р.А., Святтек З.* Особенности изменения характеристик микродефектов в монокристаллах Cz-Si после облучения высокоэнергетическими электронами по данным кривых дифракционного отражения рентгеновских лучей // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – **28**, №10. – С. 1291-1307.
16. *Dovganyuk V.V., Fodchuk I.M., Gimchinsky O.G., Oleynych-Lysyuk A.V., Nizkova A.I.* Determination of dominant type of defects in Cz-Si single crystals after irradiation with high-energy electrons by a change in X-ray reflectivity // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2006. – **9**, No.2. – P. 95-103.