

Трансформации в микродефектной структуре монокристаллов Cz-Si после облучения высокоэнергетическими электронами по данным рентгеновской дифрактометрии

В.В. Довганюк¹, В.Б. Молодкин², В.П. Кладько³, Е.Н. Кисловский², Т.В. Литвинчук¹, С.И. Олиховский², И.М. Фодчук¹

¹Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ

ABSTRACT

Method of double-crystal X-ray diffraction study structural changes in silicon crystals CZ-Si before and after irradiation high-energy electrons ($E = 18$ MeV). To interpret the experimental data, we used generalized dynamic theory of diffraction of x-rays in real crystals with randomly distributed microdefects of various types and irregularities in the surface layer. According to the model chosen, the dynamics of changes in the concentrations and sizes of several types of interconnected dominant defects (spherical and disk-clusters, dislocation loops) before and after irradiation of the crystals.

Key words: high-energy radiation, single CZ-Si, the diffraction reflection curve, microdefects.

АННОТАЦИЯ

Методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии исследованы структурные изменения в кристаллах кремния Cz-Si до и после облучения высокоэнергетическими электронами ($E = 18$ МэВ). Для интерпретации экспериментальных данных использована обобщенная динамическая теория дифракции рентгеновских волн в реальных кристаллах с хаотически распределенными микродефектами различных типов и нарушенным приповерхностным слоем. Согласно выбранной модели исследована динамика изменения концентраций и размеров нескольких типов взаимосвязанных доминирующих дефектов (сферические и дископодобные кластеры, дислокационные петли) до и после облучения кристаллов.

Ключевые слова: высокоэнергетическое облучения, монокристаллы Cz-Si, кривая дифракционного отражения, микродефекты.

АНОТАЦІЯ

Методом двохкристальної Х-променевої дифрактометрії досліджено структурні зміни у кристалах кремнію Cz-Si до і після опромінення високоенергетичними електронами ($E=18$ MeV). Для інтерпретації експериментальних даних використана узагальнена динамічна теорія дифракції Х-променів у реальних кристалах з хаотично розподіленими мікродефектами

різних типів і порушеним приповерхневим шаром. Відповідно до обраної моделі досліджено динаміку зміни концентрацій і розмірів кількох типів взаємопов'язаних домінуючих дефектів (сферичні та дископодібні кластери, дислокаційні петлі) до і після опромінення кристалів.

Ключові слова: високоенергетичне опромінення, монокристали Cz-Si, крива дифракційного відбиття, мікроефекти.

1. Вступ.

На данное время накоплено много информации об изменениях дефектной структуры кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского, подвергнутых различного рода внешним воздействиям (высокотемпературный отжиг, облучение высокоэнергетическими частицами и т.д.) [1-10]. В частности, после облучения высокоэнергетическими частицами наряду с образованием вторичных радиационных дефектов наблюдается интенсивное укрупнение собственных и образованных в результате внешнего воздействия микродефектов [6-10] - кислородсодержащих кластерных образований со структурой преципитатов SiO_x , дислокационных петель, дефектов упаковки, дислокационных диполей, а также их комплексов с вторичными радиационными дефектами [7-10].

Среди методов исследования кристаллов наиболее информативными являются методы, основанные на анализе угловых распределений интенсивности рентгеновских волн [11-17]. Из анализа угловых распределений интенсивности возможно определить концентрации и размеры микродефектов, их тип (межузольный или вакансионный) и симметрию полей статических искажений, созданных ими. В методе двухкристальной дифрактометрии информация о концентрационно-размерных характеристиках дефектов заложена в «хвостах» кривых дифракционного отражения, которые, в основном, формирует диффузное рассеяние рентгеновских волн на микродефектах [11-17]. Однако, только трехосная многокристальная рентгеновская дифрактометрия (ТКД) позволяет отделить диффузную от когерентной компоненты интенсивности рассеяния рентгеновских волн [14-15]. Сочетание данных методов исследований позволяет

проводить наиболее полную и точную диагностику дефектов в объеме монокристаллов и определять параметры нарушенных поверхностных слоев.

В данной работе представлены результаты исследования методом двухкристальной дифрактометрии структурных изменений в кристаллах кремния, облученных высокоэнергетическими электронами.

2. Объект исследований.

Кристаллы для исследований имели одинаковую толщину и были вырезаны из одного слитка кремния (Cz-Si), выращенного по методу Чохральского. Два кристалла облучались высокоэнергетическими электронами (энергия $E \sim 18$ МэВ) дозами 1,8 и 3,6 кГрей (соответственно образцы №1а и №1б). Облучение высокоэнергетическими электронами проводилось в Институте электронной физики НАН Украины (г. Ужгород).

Для исследуемых монокристаллов Cz-Si характерно наличие высоких концентраций кластеров и дислокационных петель. При высокоэнергетическом электронном облучении в объеме монокристаллического кремния, при определенных условиях, могут интенсивно зарождаться новые и распадаться генетические кластерные образования со структурой преципитатов SiO_2 . Согласно моделей Патела [6, 18-22] стимулированная диффузия кислорода из матрицы на поверхность кристалла может вызвать изменение объема в области формирования преципитата. Это может стать причиной зарождения дислокационных петель Франка. Кроме того, такие процессы, как правило, сопровождаются возникновением дефектов упаковки, т.е. возникновением кремниеокислородных кластеров в плоскостях (111) [6,19-21]. При достижении концентраций междуузельных атомов в таких областях определенной критической величины, возможна их конденсация с образованием кластерного образования, окруженного дислокационной петлей. Такие кластерные образования имеют меньшие эффективные размеры, чем дислокационные петли. В то же время, исходя из литературных данных [18-22] энергия образования кремниеокислородных преципитатов сферической или эллиптической формы больше, чем энергия

образования преципитатов пластинчатой или дискообразной формы.

Поэтому, для предсказания возможных структурных изменений в облученных высокоэнергетическими электронами кристаллах кремния возникла необходимость выбрать такие модели дефектной структуры, которые бы позволили адекватно описывать процессы образования и диффузии точечных дефектов, роста и распада микродефектов (преципитатов и дислокационных петель) и т.д.

3. Экспериментальные исследования

Дифракционные измерения проводились на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре PANalytical X *PANalytical X'Pert Pro MRD XL*. В этом дифрактометре в качестве коллиматора используются два щелевые монохроматора Ge с двукратным отражением (220), расположенных в дисперсионном положении друг относительно друга, а в качестве анализатора - щелевой монохроматор Ge с трехкратным отражением (220).

Структурные изменения в образцах кремния, вызванные облучением высокоэнергетическими электронами, приводят к изменению формы и характеристик кривых дифракционного отражения (КДО), особенно ее "хвостов" (рис. 1). Наблюдается незначительное увеличение полуширины КДО (W), высоты максимума (I_{\max}) и значений полной отражательной способности кристаллов. Это свидетельствует о наличии в кристаллах разных по характеру, степени локальности и протяженности структурных изменений. Для контрольного образца наблюдаются незначительные различия в значениях полуширин КДО для (111) и (333)-отражений, а также в характере изменения интенсивности - наблюдаются осцилляции интенсивности на "хвостах" КДО. Кривые отражения на рис.1 для образца № 1а характеризуется увеличением полуширины и характерными приподнятыми «хвостами». Для образцов № 1 и № 1б существенных различий между их КДО не наблюдается.

4. Теоретическая часть.

Для интерпретации результатов экспериментальных исследований использовано обобщенную динамическую теорию дифракции рентгеновских волн в реальных кристаллах с хаотически распределенными микродефектами различных типов и нарушенным приповерхностным слоем (НПС) [12- 15]. Лучшее согласования между экспериментальными и расчетными КДО получено для модели, содержащей следующие доминирующие типы микродефектов: дискообразные кластеры, мелкие сферические кластеры - преципитаты SiO_2 , дислокационные петли. Наличие теплового диффузного рассеяния учитывалось рассеяние на точечных дефектах, в качестве которых выступали сферические кластеры с размером, равным ковалентным радиусам кремния. Распределение деформации в нарушенном НПС представлялось многоступенчатым профилем, что соответствует т.н. "послойному приближению" [12, 25]. В рамках этого приближения нарушенный слой является набором подслоев толщиной t_i , в каждом из которых деформация ε постоянная.

Согласно теории [11-15], измеряемые кривые качания на двухкристальном дифрактометре (ДКД) с широко открытым окном детектора (θ - сканирование), является суммой когерентной (R_{coh}) и диффузной (R_{diff}) компонент

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

Когерентная компонента задается соотношением [13]:

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

$$L = \left(L_1 + L_2^{1/2} \right) L_3^{-1/2}, \quad L_1 = z^2 + (g + h)^2,$$

$$L_2 = \left[z^2 - (g + h)^2 - E^2(1 - \alpha^2 - a^2) \right]^2 + 4 \left[z(g + h) - E^2(p + d) \right]^2,$$

$$L_3 = E^4 \left[\left(1 - \alpha^2 - a^2 \right)^2 + 4(p + d)^2 \right],$$

$$\zeta = \left(CE\chi_{\mathbf{H}} + \Delta\chi_{\mathbf{H}\mathbf{0}}^\delta \right) \left(CE\chi_{-\mathbf{H}} + \Delta\chi_{\mathbf{0}\mathbf{H}}^\delta \right)^{-1},$$

$$z = \Delta\theta \sin(2\theta_B) \sqrt{b} (C|\chi_{r\mathbf{H}}|)^{-1}, \quad (3)$$

Диффузная компонента коэффициента отражения R в случае наличия в кристалле нескольких типов хаотически распределенных дефектов и при отсутствии корреляции между ними имеет вид [12- 15]:

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

$$\mu_{00}(\Delta\theta) = \mu_{ds}(k_0)p(\mu t), \quad \mu_{ds}(k_0) = \sum_{\alpha} \mu_{ds}^{\alpha}(k_0), \quad p(\mu t) = (1 - e^{-2\mu t})(2\mu t)^{-1}. \quad (5)$$

Для расчета кривых дифракционного отражения разработано программное обеспечение на языке программирования C++ Builder 5.0, которое позволяет рассчитать влияние на формирование КДО дискообразных, сферических и эллиптических кластеров и дислокационных петель разных размеров и концентраций, а также НПС и инструментальных факторов для различных длин рентгеновских лучей и порядков отражений. Это позволило объяснить особенности в поведении экспериментальных КДО от дозы облучения и порядка отражения [7-10, 23- 25].

5. Анализ результатов исследований

Известно [12], что вклад в диффузную составляющую рассеяния на дефектах больших размеров (как кластеров, так и дислокационных петель) ощутимый вблизи области полного отражения, тогда как вклад в диффузную составляющую КДО от мелких дефектов (размерами ~ 1 нм) распределен на "хвостах" КДО при больших $\Delta\theta$. Вклад от дефектов больших размеров приводит к угловому уширению КДО при росте их концентраций, тогда как мелкие дефекты приподнимают «хвосты» КДО при росте их концентраций. Комбинации взаимосвязанных дефектов малых размеров (до 1 мкм) могут быть разными, поскольку как дислокационные петли, так и кластеры различной формы, близкие по размерам, характеризуются соразмерно величине мощности дефекта. Кроме того, НПС приводит к асимметрии КДО [12].

Для фитирования экспериментальных и теоретических КДО контрольных образцов использовались значения взаимосвязанных концентраций и размеров дислокационных петель и кластеров различной симметрии, с учетом того, что

вклад в диффузное рассеяние от мелких сферических кластеров соразмерный с вкладом от дислокационных петель примерно таких же размеров и концентраций. Интенсивность диффузного рассеяния от больших по размерам дефектов (соизмеримые с экстинкционной длиной) сосредоточена, в основном, в области полного отражения. Это является причиной систематических расхождений полученных в результате подгонки КДО для отражений (111) и (333) значений концентраций доминирующих дефектов больших размеров. Кроме того, на результаты дифракции могут влиять как локальные неоднородности пространственного распределения дефектов, так и релаксационные процессы в полях статических смещений атомов в приповерхностной области [12, 23-25]. Поскольку для отражения (111) экстинкционная длина значительно меньше, чем для отражения (333) (4.7 мкм и 47.5 мкм соответственно), то вклад от рассеяния рентгеновских волн в нарушенном приповерхностном слое является существенным. Наличие НПС также влияет на форму КДО, а именно, увеличение толщины НПС ведет к асимметрии формы кривой отражения [23]. Распределение деформации в поверхностном слое представлялся многоступенчатым профилем, то есть $\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot e^{-\beta Z}$, где $\varepsilon_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $\beta = 3$, толщина НПС $t_{ks} = 2$ мкм.

Экспериментальные и расчетные кривые дифракционного отражения для отражений (111) и (333) приведены на рис. 1. Расчетные КДО согласуются с экспериментальными по всем характеристикам: полушириной, полной интегральной интенсивностью, высотой максимума КДО и его "хвостами". С когерентной и диффузной составляющих КДО определены концентрационно-размерные зависимости для нескольких доминирующих типов микродефектов. Это дало возможность проследить динамику их изменения в кристаллах до и после облучения.

Из анализа значений концентраций и размеров доминирующих дефектов в таблице 1, изменения формы и характеристик КДО на рис.1 можно объяснить перестройкой в распределениях и размерах доминирующих типов микродефектов.

Таблица 1. Концентрации и размеры микродефектов доминирующих типов

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
1a	86	1,8	54,8	7,18	8,16	5,8
1б	14	3,56	9,8	7,2	4,35	7,9

Изменение формы КДО для кристалла №1а, после облучения высокоэнергетическими электронами, обусловлено, по-видимому, увеличением концентраций дискообразных кластеров и дислокационных петель малых размеров с одновременным уменьшением концентраций мелких по размерам сферических кластеров. Это, как правило, отражается существенным увеличением диффузной составляющей интегральной интенсивности.

Незначительные расхождения в КДО кристаллов № 1б и № 1 (контрольного образца) можно объяснить уменьшением влияния диффузной компоненты интенсивности на формирование «хвостов» КДО вследствие уменьшения концентрации дискообразных кластеров и дислокационных петель и увеличение их размеров при росте концентрации мелких сферических кластеров, вклад от которых сопоставим с вкладом от дискообразных кластеров и дислокационных петель [19, 25]

Таким образом, согласно выбранной модели наличия в кристаллах кремния нескольких типов доминирующих дефектов, НПС и теплового диффузного рассеяния исследована динамика изменения концентраций и размеров микродефектов до и после их облучения. Исследовано влияние доминирующих типов дефектов на форму и характер поведения КДО. В частности, можно считать, что изменение формы КДО для кристалла №1а после облучения высокоэнергетическими электронами вызвана увеличением концентраций

дискообразных кластеров и дислокационных петель малых размеров на фоне уменьшения концентраций мелких сферических кластеров.

6. Выводы.

1. Структурные изменения в монокристаллах Cz-Si после высокоэнергетического облучения связаны с изменением размеров и концентраций доминирующих типов дефектов. Это позволяет в процессе подгонки теоретических КДО к экспериментальным объяснить, в определенной мере, ход возможных структурных преобразований дефектной системы в кристаллах Cz-Si до и после облучения.

2. Изменения в форме КДО для кристалла, облученного дозой - 1,8 кГрей (образец № 1а) высокоэнергетическими электронами, объясняется увеличением концентраций дискообразных кластеров и дислокационных петель малых размеров на фоне уменьшения концентраций мелких сферических кластеров.

3. Незначительные различия в КДО для кристалла, облученного наибольшей удельной дозой 844 Грей/мм (образец № 1б) и контрольного образца (№ 1) можно объяснить тем, что в этом случае происходит уменьшение концентрации дискообразных кластеров и дислокационных петель и увеличение их размеров при росте концентрации мелких сферических кластеров, вклад от которых в диффузную компоненту интенсивности сопоставим с вкладом от дискообразных кластеров и дислокационных петель.

ЦИТИРОВАНА ЛИТЕРАТУРА

1. В.С. Вавилов, Н.А. Ухин, Радиационные дефекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах (М.: Атомиздат: 1969).
2. Б.Н. Мукашев, Х.А. Абдуллин, Ю.В. Горелкинский, Успехи Физических наук, **170**, №2: 143 (2000).
3. И. И. Колковский, В. В. Лукьяница, Физика и техника полупроводников. 31, №4: 405 (1997).
4. Л.С. Берман, В.А. Жепко, В.Н. Ломасов, В.И. Ткаченко, ФТП, **28**, №1: 2129 (1989).
5. В.Б. Неймаш, М.М. Красько, А.М. Крайчинський, УФЖ, **47**, №1:50 (2002).
6. В.М. Бабич, Н.И. Блецкан, Е.Ф.Венгер, Кисень у монокристаллах кремнію (Київ: Інтерпрес ЛТД: 1997).
7. Н.Д. Раранский, И.М. Фодчук, В.Т. Маслюк, А.Г. Гимчинский, П.Е. Мармус, Неорганические материалы, **33**, №2: 139 (1997).
8. Т.Г. Гуцуляк, В.Т. Маслюк, А.В. Олейнич-Лысюк, Н.Д. Раранский, И.М. Фодчук, УФЖ, **48**, №9: 43 (2003).
9. O.G. Gimchinsky, T.G. Gutsulyak, A.V. Olijnich-Lysjuk, N.D. Raransky, I.M. Fodchuk, Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics, **6**, No. 3-4: 43 (2003).
10. O.G. Gimchynsky, V.I. Gutsulyak, A.V. Oleynich-Lysyuk, M.D. Raransky, Z. Swiatek, *Proc. SPIE*, **5477**: 215 (2004).
11. М.А. Кривоглаз, Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах (Киев: Наук. думка: 1984).
12. В.Б. Молодкин, А.И. Низкова, А.П. Шпак, Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоёв кристаллов (Киев: Академперіодика: 2005).
13. С.Й. Оліховський, В.Б. Молодкін, Є.М. Кисловський, О.В. Решетник, Т.П. Владімірова, Є.Г. Лен, Дж.Е. Айс, Р.О. Барабаш, Р. Келер, Д.О. Григор'єв, Металофіз. і нов. технол, **27**, №7: 947 (2005).
14. TV. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. N. Kislovskii, T. P. Vladimirova, E. S. Skakunova, R. F. Seredenko, B. V. Sheludchenko. *Phys. Rev. B*. **78**, №22, 224109–224121 (2008)
15. V. B. Molodkin, S. I. Olikhovskii, E. G. Len, E. N. Kislovskii, V. P. Kladko, O. V. Reshetnyk, T. P. Vladimirova, B. V. Sheludchenko, *Phys. Stat. Sol. A.*, **206**, №8, 1761–1765 (2009).
16. L. Capello, T. H. Metzger, V. Holý, M. Servidori & A. Malachias, *J. Appl. Cryst.*, - **39**, 571 (2006).
17. V. Holý, *Acta Cryst.*, **A40**, 675 (1984)
18. К. Рэйви, Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии (М.: «Мир»: 1984).
19. J.R. Patel, *Acta Cryst.*, **A35**, 21-28, (1979).
20. De Kock A.J.R., Roksnoer P.J., Boonen P.J.T. *J.Crystal Growth*, **30**(3), 279-294, (1975).
21. Iida S., Aoki Y., Sugita Y., Abe T., Kawata H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (11), 6130-

6135, (2000)

22. S. Mahajan, G.A. Rozgonyj, D. Brasen, Appl. Phys. Lett., **30**: 73 (1977).
23. В.В. Довганюк, И.М. Фодчук, О.Г. Гимчинский, А.В. Олейнич-Лысюк, Е.Н. Кисловский, А.А. Белоцкая, Т.П. Владимирова, Р.А. Середенко, З. Свянтек, **28**, № 10: 1291 (2006).
24. V.V. Dovganyuk, I.M. Fodchuk, O.G. Gimchinsky, A.V. Oleinych-Lysyuk, A.I. Nizkova, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, **9**, №2: 95 (2006).
25. V.V. Dovganyuk, N.V.Litvinchuk V.V.Slobodjan, I.M.Fodchuk// Proc. of SPIE. **7008**, 1B1-1B7 (2008)

Рисунки к статье авторов

В.В. Довганюк¹, В.Б. Молодкин², В.П. Кладько³, Е.Н. Кисловский², Т.В. Литвинчук¹, С.И. Олиховский², И.М. Фодчук¹

Трансформации в микродефектной структуре монокристаллов Cz-Si после облучения высокоэнергетическими электронами по данным рентгеновской дифрактометрии

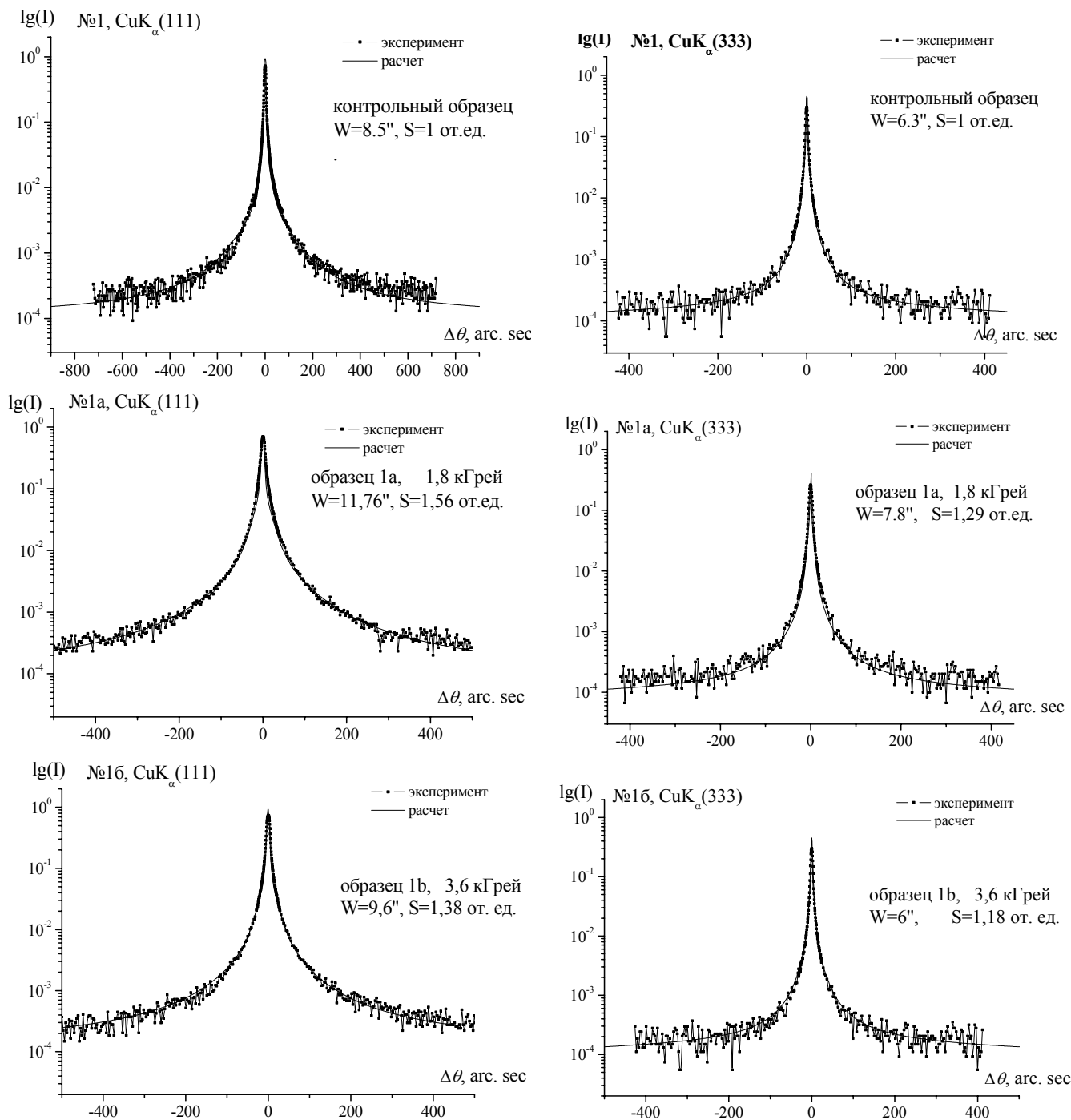


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные кривые дифракционного отражения (КДО) исследуемых образцов. Отражение (111) и (333) $\text{CuK}\alpha$ -излучения. На вставках указан номер образца, значение угловой полуширины (W) и нормированной интегральной интенсивности ($S=R_i/R_{ид}$) образца.