

© 2003 р. Т.Г. Гуцуляк, О.Г. Гімчинський, В.Т. Маслюк*,
А.В. Олійнич-Лисюк, І.М. Фодчук

Чернівецький державний університет ім.Ю.Федьковича, Чернівці

*Інститут електронної фізики, Ужгород

СТРУКТУРНІ ЗМІНИ В КРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ ПІСЛЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ЕЛЕКТРОННОГО І ГАММА-ОПРОМІНЕННЯ

Рентгенодифракційними методами та методом внутрішнього тертя в інфразвуковій області частот проведено дослідження релаксаційних процесів у монокристалічному кремнії до і після опромінення електронами високих енергій (~18 MeV) та комбінованого опромінення електронами і гамма-квантами. Показано, що опромінення впливає на ступінь структурної досконалості кристалів, значно спотворює спектр поглинання інфразвуку і приводить до появи амплітудних залежностей і температурного гістерезису $G_{\text{еф}}$. Зроблені припущення щодо природи спостережуваних явищ.

X-ray structural and internal friction method researches in subsonic frequency range in monocrystal Si, before and after irradiation by high-energy (~18 MeV) electrons and combined irradiation by electrons and γ -rays was provided. It was shown, that irradiation deformed the internal friction spectrum, and led to the rising of the amplitude dependents and temperature hysteresis of the effective shear modulus. It was made some approximation about the nature of this phenomena.

При опроміненні напівпровідників виникає набір дефектів, більш складний, чим просто розподілені на різні міжатомні відстані вакансії і міжвузольні атоми (пари Френкеля) [1-8]. Ступінь радіаційного пошкодження визначається, з одного боку, внутрішніми факторами (початкова досконалість кристалів, склад домішок, спосіб отримання і т.д.), з другого – зовнішніми (енергія і вид частинок, що бомбардують матеріал, інтенсивність, доза опромінення, температура і т.д.), а також просторовим розподілом утворених радіаційних дефектів (РД) [7,8]. Врахування усіх цих факторів складна і поки що не вирішена задача. Генеровані при опроміненні кремнію первинні РД – термічно нестабільні і достатньо рухливі. В процесі міграції по кристалу вони можуть анігілювати або утворювати більш стабільні комплекси як один з одним, так і з атомами домішок [2,3]. В результаті цього, ступінь пошкодження опроміненого матеріалу в значній мірі визначається вторинними процесами, які залежать від ряду внутрішніх та зовнішніх факторів [5]. Внаслідок різноманітності вторинних процесів, сучасний стан теорії не дозволяє на основі лише одних розрахунків зробити висновок про природу введених опроміненням РД. Тому важлива роль у розв'язанні цього питання належить

експериментальним дослідженням.

Існує цілий ряд методів, що дозволяють отримати інформацію про тип дефектів у кристалах, розподіл деформаційних полів та їх симетрію [6,10]. Проте серед неруйнівних методів дослідження структурних недосконалостей монокристалів найбільш інформативними є X-променеві дифракційні методи [10]. Спостережувані дифракційні й інтерференційні картини дозволяють одержати цінну інформацію як про макроскопічні характеристики реальних кристалів, так і про тонкі деталі їхньої атомної будови. При цьому найбільш повну і пряму інформацію про структурну досконалість монокристалів несе як когерентне, так і дифузне розсіяння (ДР) X-променів [9-11]. Характер розподілу інтенсивності ДР у просторі оберненої ґратки істотно залежить від типу, потужності, концентрації та інших характеристик дефектів. Унаслідок цього можливо проводити аналіз типу дефектів і визначати їх характеристики за даними про дифузне розсіяння X-променів. Для проведення аналізу реальної структури необхідне сепарування когерентної та дифузної складових повної відбивної здатності, що є досить непростою експериментальною проблемою [9-11]. Ефективно ця проблема розв'язується за допомогою як одно- так і багатокристалів-

ної X-променевої дифрактометрії [10]. Одним з найдоступніших експресних методів розділення внесків когерентної і дифузної компонент розсіювання є реєстрація профілю просторового розподілу інтенсивності X-променю за координатою x вздовж поверхні кристалу в напрямку вектора дифракції [9]. Даний метод забезпечує, згідно [9], достатню точність вимірів $I_h(x)$ (~6%) як для характеристичних ліній, так і для довжин хвиль неперервного спектру X-променів. Перевагами його перед іншими є стабільність, простота юстування і експресність реєстрації інтенсивностей, а також можливість вибору потрібної робочої довжини хвилі λ і порядку відбивання, що забезпечує швидкий перехід до інших об'єктів дослідження.

У даній роботі проведені комплексні дослідження структурної досконалості монокристалів Si до і після опромінення високоенергетичними електронами (~18MeV) і γ -квантами в процесі природного старіння (ПС).

Об'єкти і методи експериментальних досліджень

Для досягнення поставленої мети вивчали характер профілів просторового розподілу інтегральної інтенсивності відбитих X-променів $I_h(x)$ і низькочастотні спектри поглинання пружної енергії Q^{-1} і ефективного модуля зсуву $G_{\text{еф}}$ у монокристалічному кремнію, вирощеному методом Чохральського (Cz-Si) в напрямку $\langle 111 \rangle$.

Вимірювання пружних та непружних характеристик зразків усіх груп проводили методом оберненого крутильного маятника у вакуумі $\sim 10^3$ Па з оптимальною середньою швидкістю нагрівання 5-6 К/хв, при якій проявляються ефекти, пов'язані зі зміною розподілу радіаційних та власних дефектів у кремнію [8]. Відносна похибка при вимірюванні становила $\sim 1\%$, а для $G_{\text{еф}}$ – $\sim 0,1\%$.

Модуль $G_{\text{еф}}$, пропорційний квадрату частоти власних крутильних коливань зразка f^2 , вимірювали синхронно з поглинанням пружної енергії на частотах ~ 2 Гц. Зразки для досліджень пружних та непружних характеристик вирізали у вигляді паралелепіпедів $1,5 \times 1,5 \times 80$ мм³ у напрямку перпендикулярному до напрямку росту так, що основна вісь лежала в площині (111).

Для проведення досліджень методом внутрішнього тертя (ВТ) підготовленні зразки умовно розділили на чотири групи:

до 1-ої групи віднесли зразки кремнію після механічної обробки на алмазній пасті АСМ-1/0 при виготовленні "кремнієвої соломки" (парале-

лелепіди розміром $1,5 \times 1,5 \times 80$ мм³) та повного циклу хіміко-механічної обробки у виробничих умовах;

до 2-ої – зразки, опромінені електронами з енергією 18 MeV, потоком $\Phi_e = 1,8 \cdot 10^{13}$ ел/см², що відповідає поглинутій дозі $D_e = 1,8$ кГрей;

до 3-ої – зразки, опромінені подвійною, у порівнянні зі зразками другої групи, дозою електронів ($D_e = 3,6$ кГрей);

до 4-ої – комбіновано опромінені зразки електронами ($D_e = 3,6$ кГрей) та гамма-квантами ($D_\gamma = 4 \cdot 10^4$ Рад).

Дослідження профілів розподілу інтегральної інтенсивності $I_h(x)$ проведено в схемі однокристалного спектрометра в симетричній схемі дифракції на рефлексах (333), (555) та (777) $MoK\alpha_1$ -випромінювання. Розраховано зміну статистичного фактору Дебая-Валлера L та коефіцієнта додаткових втрат енергії X-променів на дифузне розсіювання μ_d , які характеризують структурну досконалість кристалу в цілому [9], оцінено радіус R і концентрацію n можливих мікрodefektів.

Для X-променевих досліджень підготовлено три серії зразків. Кристали кожної серії мали приблизно однакову товщину (вхідна поверхня 2×3 см²) і отримані з одного вихідного монокристалічного зливка. Два кристали з кожної серії (№1,3) опромінювались високоенергетичними електронами енергії $E \sim 18$ MeV відповідними дозами: 1,8 кГрей – зразок 1а, 3,6 кГрей – 1б, 2,7 кГрей – 3а, 5,4 кГрей – 3б. Доза і енергія опромінення вибрані з метою визначення граничної дози та енергії, при яких виникатимуть суттєві структурні зміни у кристалі. Кристали серії №2 опромінювались гамма-квантами, доза опромінення становила 0,4 та 0,8 кГрей. В кожній серії один із зразків не опромінювався і використовувався в якості контрольного. Зазначимо, що рентгендифракційні дослідження проводили безпосередньо після опромінення, а потім у процесі природного старіння через 3000, 15000 і 30000 годин.

Структурні X-променеві дифракційні дослідження

Для отримання інформації про загальний стан дефектної структури, зразки досліджували топографічними методами Ланга та Бормана. На отриманих топограмах спостерігалися як радіальні, так і повздовжні смуги росту з періодом порядку 150-200 мкм.

Результати структурних X-променевих досліджень представлені на рис.1-3 та в таблиці 1.

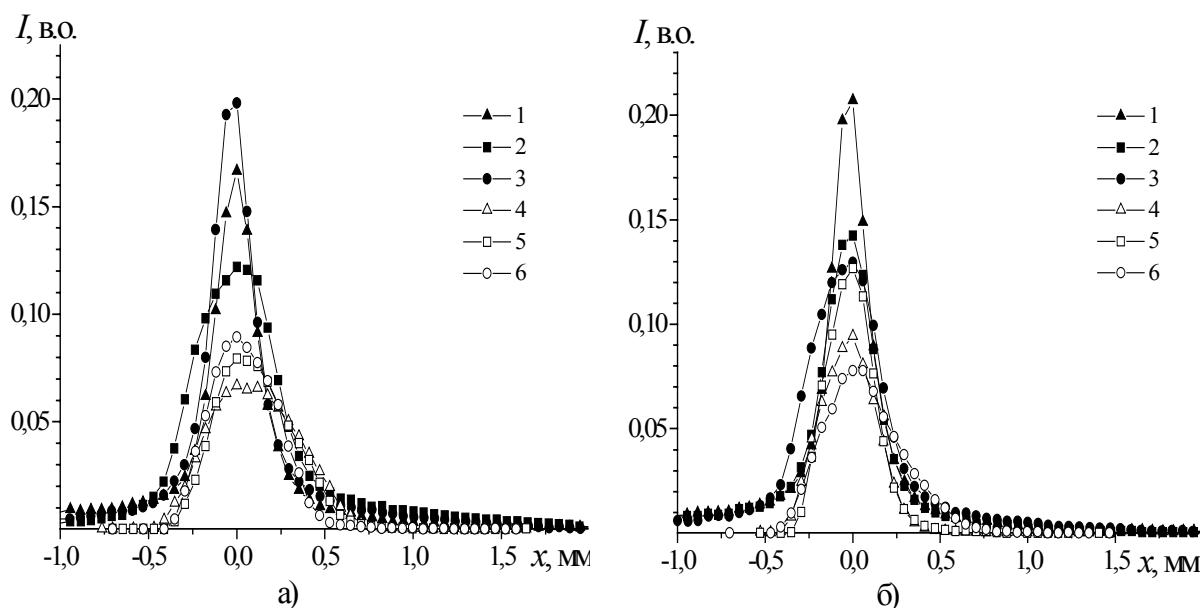


Рис.1. Профілі просторового розподілу $I_h(x)$. $MoK\alpha_1$ -випромінювання, відбивання (555): а) контрольний зразок серії №1: 30000 год ПС (1), 3000 год ПС (4); зразок 1а (1,8 кГрей): 30000 год ПС (2), 3000 год ПС (5); зразок 1б (3,6 кГрей): 30000 год ПС (3); 3000 год ПС (6). б) контрольний зразок серії №3: 30000 год ПС (1), 3000 год ПС (4); зразок 3а (2,7 кГрей): 30000 год ПС (2), 3000 год ПС (5); зразок 3б (5,4 кГрей): 15000 год ПС (3), 3000 год ПС (6).

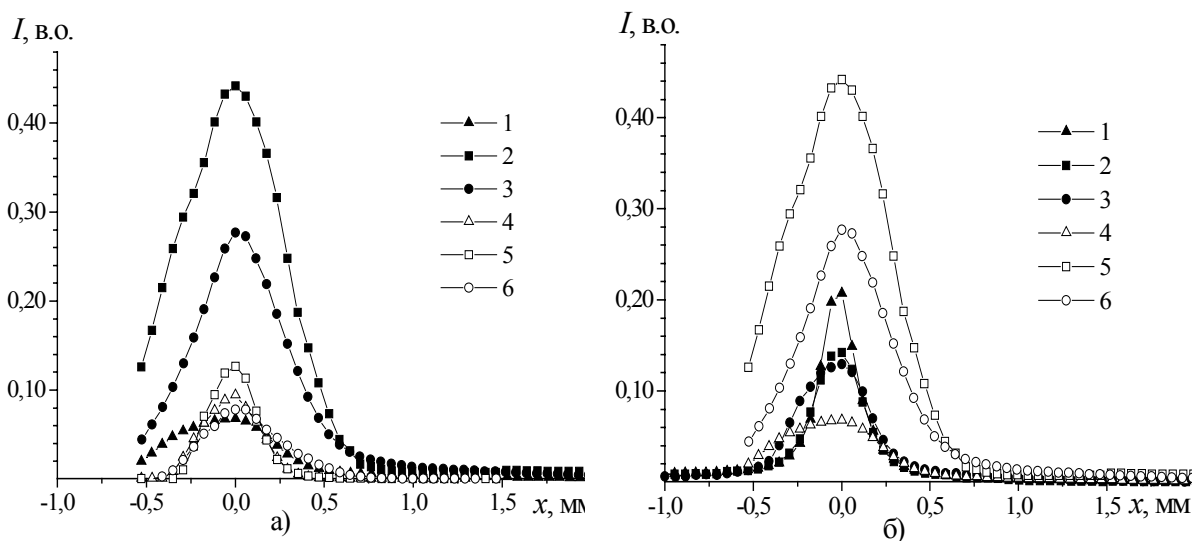


Рис.2. Профілі просторового розподілу $I_h(x)$. $MoK\alpha_1$ -випромінювання, відбивання (555): а) контрольний зразок серії №3: 15000 год ПС (1), 3000 год ПС (4); зразок 3а (2,7 кГрей): 15000 год ПС (2), 3000 год ПС (5); зразок 3б (5,4 кГрей): 30000 год ПС (3), 3000 год ПС (6); б) контрольний зразок серії №3 (контрольний): 30000 год ПС (1), 15000 год ПС (4); зразок 3а (2,7 кГрей): 30000 год ПС (2), 15000 год ПС (5); зразок 3б (5,4 кГрей): 30000 год ПС (3), 15000 год ПС (6).

Таблиця 1. Значення структурних параметрів кристалів Si, радіусу R і концентрації n дефектів в процесі ПС.

Зразок	1а	1б	2а		2б		3а		3б			
Доза, кГрей	1,8	3,6	0,4		0,8		2,7		5,4			
Тривалість старіння, год	30000	30000	3000	15000	30000	3000	30000	3000	15000	3000	15000	30000
$\mu_d, \text{см}^{-1}$	4,6	0,11	13	10,8	5	14	3	8,7	6	5,5	1	3
$L, 10^{-3}$	12,6	0,5	12,5	42	7,2	14	4,26	5,4	20	26	1	2
$R, \text{мкм}$	11	6	31	—	20	29	21	6	9	20	29	24
$n, \text{см}^{-3}$	$4,1 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$3,7 \cdot 10^3$	—	$1,3 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^3$	$7,3 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$

Зазначимо, що після селективного травлення зразків серії №2 виявлено ростові дислокації густиною $\sim 2,2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$. В той же час, для зразків серії №3 спостерігаються характерні для мікродефектів фігури травлення з концентрацією $\sim 2,4 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Деякі із таких фігур мали значні розміри $\sim 30\text{--}40 \text{ мкм}$. Порівняння розрахункових значень n і R з отриманими методом селективного травлення підтверджують не тільки правильність проведених оцінок, але і коректність вибору методики розрахунків.

Перш ніж перейти до аналізу кожної серії приведемо деякі висновки викладені в роботах [10, 11], на основі яких буде проаналізовано криві просторового розподілу інтегральної інтенсивності:

1. Зростання висоти і при цьому зменшення ширини кривої $I_h(x)$ характерно наявності в матриці кристалу дефектів першого роду (кластери точкових дефектів) за класифікацією Криволаза [11].

2. За цією ж класифікацією зменшення висоти і збільшення ширини кривої $I_h(x)$ характерно для часток нової фази в старіючих матеріалах або дислокаційних петель.

Електронне опромінення

Опромінення високоенергетичними електронами дозою 1,8 кГрей (зразок 1а) спричинило зростання I_h і зменшення ширини кривої (рис. 1а, крива 5), що, очевидно, пов'язане із збільшенням кількості дефектів і утворенням кластерів, в порівнянні з контрольним (неопроміненим) зразком. Така поведінка кривих $I_h(x)$ характерна також для зразка 1б (рис. 1а, крива 6). Як бачимо, зростання дози опромінення в 2 рази приводить до незначного зростання інтенсивності.

Оскільки швидкість спадання $I_h(x)$ для зразків 1а, 1б більша ніж для контрольного зразка (під дією опромінення відбулось ефективне покращання структурної досконалості), то оцінити розмір та концентрацію дефектів за методикою [9] неможливо, але по характеру кривих можна провести якісний аналіз, порівнюючи висоти та ширини відповідних кривих: розмір кластерів зразка 1б менший ніж для зразка 1а, а концентрація – більша (крива 5 нижча і ширша за криву 6 рис. 1а).

Для зразків серії №3 не спостерігається ефективного покращання структурної досконалості, як це було для серії №1. Хоча швидкість спадання кривої $I_h(x)$ для неопроміненого зразка і опромі-

неного дозою 2,7 кГрей практично співпадають. Опромінення дозою 2,7 кГрей (зразок 3а) ініціювало утворення мільких кластерів ($\sim 6 \text{ мкм}$, таблиця 1), а збільшення дози опромінення до 5,4 кГрей привело до відповідного зростання радіусу дефектів ($\sim 20 \text{ мкм}$). Різке збільшення розміру дефектів привело до не менш різкого спаду концентрації дефектів.

Аналіз залежності радіусу дефектів від дози опромінення показав, що розмір утворених дефектів нелінійно зростає із ростом дози опромінення. Мінімум цієї кривої відповідає дозі 2,7 кГрей.

Після витримки кристалів при кімнатній температурі протягом 15000 год ситуація дещо відрізняється від попередньої. Для контрольного зразка серії 3 спостерігається зменшення висоти кривої $I_h(x)$ (рис. 2а, крива 1) при зростанні ширини відносно контрольного (рис. 2а, крива 4). Така поведінка кривої ймовірно пов'язана із зростанням розміру власних дефектів [11, 12].

Для зразка 3а різке зростання висоти кривої $I_h(x)$ відбулось без уширення цієї ж кривої в порівнянні з контрольним кристалом, але в порівнянні з цим самим зразком до опромінення висота зросла в 2 рази. (рис. 2а). Ймовірно, окрім збільшення радіусу дефектів утворених одразу після опромінення, відбулось також утворення нових – дрібніших (висота кривої 2 зросла в 4 рази по відношенню до висоти кривої 5 після опромінення). Концентрація останніх і природа може відрізнитись від утворених раніше, оскільки створювані ними деформаційні поля істотно впливають на вигляд кривої $I_h(x)$. Для зразка 3б висота кривої $I_h(x)$ також зросла в 4 рази, але півширина кривої зменшилась на 15%, хоча усереднений радіус дефектів зріс з 20 до 29 мкм. Ймовірно, на профіль розподілу $I_h(x)$ також вплинули дрібні мікродефекти, вплив яких не є настільки суттєвим, як це спостерігали для зразка 3а.

Гамма-опромінення

Нагадаємо, що гамма-опромінення зазнали зразки серії №2. Доза опромінення для двох з трьох зразків становила 0,4 і 0,8 кГрей, третій зразок залишався контрольним.

Порівнюючи загальний вигляд профілів просторового розподілу (рис. 3), видно, що для зразків 2а і 2б не спостерігається, так званого, ефективного покращання структури, коли та частина профілю розподілу $I_h(x)$, що відповідає за ДР, для опроміненого зразка знаходиться нижче, ніж для неопроміненого (рис. 3).

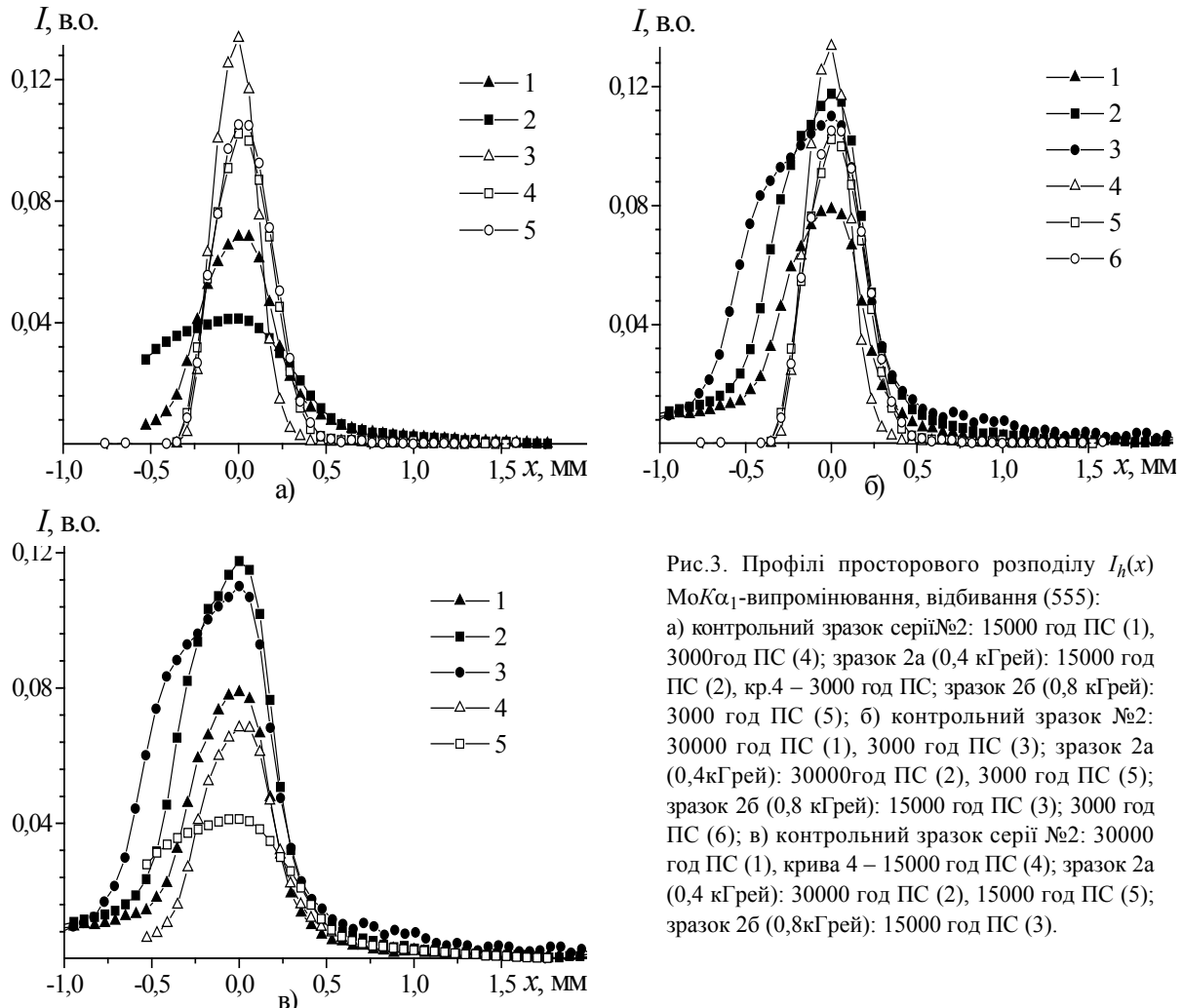


Рис.3. Профілі просторового розподілу $I_h(x)$ $MoK\alpha_1$ -випромінювання, відбивання (555):
 а) контрольний зразок серії №2: 15000 год ПС (1), 3000 год ПС (4); зразок 2а (0,4 кГрей): 15000 год ПС (2), кр.4 – 3000 год ПС; зразок 2б (0,8 кГрей): 3000 год ПС (5); б) контрольний зразок №2: 30000 год ПС (1), 3000 год ПС (3); зразок 2а (0,4кГрей): 30000 год ПС (2), 3000 год ПС (5); зразок 2б (0,8 кГрей): 15000 год ПС (3); 3000 год ПС (6); в) контрольний зразок серії №2: 30000 год ПС (1), крива 4 – 15000 год ПС (4); зразок 2а (0,4 кГрей): 30000 год ПС (2), 15000 год ПС (5); зразок 2б (0,8кГрей): 15000 год ПС (3).

Як бачимо, висота і ширина кривих $I_h(x)$ для зразків 2а, 2б практично рівні (рис.3, криві 4 і 5), тобто зростання дози опромінення вдвічі не привело до відповідного зростання рівня дефектності структури Cz-Si (розмір та концентрація утворених дефектів також практично однакові). Якщо порівнювати з контрольним зразком, то висота кривих зменшилась на 20%, а ширина – збільшилась на 30%. Таку поведінку кривих можна пояснити зростанням розміру ростових (генетичних) дефектів. Мається на увазі те, що опромінення гамма-квантами ініціювало ріст власних або "генетичних" дефектів [2] – без доутворення нових. Якщо й такі утворилися, то їх розмір і концентрація незначна, або така, що істотно не впливає на форму профілів розподілу $I_h(x)$. Після 15000 год природного старіння спостерігається подальше зменшення висоти кривих $I_h(x)$ та їх уширення (рис.3а, криві 1, 2), що свідчить про подальший процес зростання розміру тих дефектів, які утворилися одразу після опромінення.

Вплив порушеного приповерхневого шару та природного старіння

Аналіз теоретичних і експериментальних даних по дифракції X-променів у кристалі з порушеним приповерхневим шаром, показав, що в таких зразках можливий ефект збільшення відбиваючої здатності товстого кристалу у порівнянні з ідеальним [10]. Якщо в роботі [13] порушений шар отримали в результаті обробки вільним абразивним порошком, то в нашому випадку порушений шар отриманий в результаті дії високоенергетичного опромінення.

З урахуванням отриманих раніше теоретичних [10] та експериментальних результатів, цей ефект пояснено когерентною взаємодією з ґраткою частини випромінювання, дифрагованого у кінематичному режимі на приповерхневих, сильнотворених ділянках кристалу.

З метою визначення глибини порушеного шару та впливу його на структурночутливі параметри L та μ_d після 30000 год старіння при кімнатній температурі було проведено хіміко-динамічне травлення усіх зразків.

В роботі [13] показано, що порушений шар складається з області пластичної та пружної деформації. Протяжність області пластичної деформації на порядок менша ніж області пружної деформації і не спричиняє суттєвого зменшення $I_h(x)$. З цього факту можна зробити висновок, що саме за зростання $I_h(x)$ відповідає значно протяжна область пружних деформацій. Ця зона, що характеризується наявністю крупних кластерів або дислокаційних петель (оскільки внесок в $I_h(x)$ розсіяння X-променів на тих і інших однаковий), розсіює розбіжний (кілька кутових хвилин) первинний пучок X-променів в достатньо широкому кутовому діапазоні. Частина розсіяного випромінювання може попадати у вузьку інтерференційну область матриці (кілька кутових секунд), проходячи кристал з незначним рівнем поглинання.

Стравлювання шару 70 мкм для зразків 3а і 3б привело (рис.2б) до зменшення висоти відповідних кривих. Тобто, із видаленням порушеного шару відбулась релаксація пружновигнутих ділянок кристалу, що й привело практично до зникнення ефекту приросту $I_h(x)$.

Після аналогічної обробки зразків серії №1, аналіз кривих (рис.1а.) вказує на незначну зміну розмірів дефектів (ширина кривої практично не змінилась), а концентрація для зразка 1а зростає. Для зразка 1б спостерігається зростання концентрації дефектів, при помітному зменшенні їх розміру (таблиця 1).

Необхідно зазначити, що описаний вище ефект зростання відносної величини $I_h(x)$ має місце лише для кристалів (серії №1-3), що були опромінені високоенергетичними електронами. Для кристалів опромінених гамма-частками такого явища не спостерігалось. Видалення приповерхневого шару товщиною 70 мкм привело до зростання висоти і ширини кривих $I_h(x)$ для всіх зразків серії №2 (рис.3). Порівняльний аналіз профілів розподілу $I_h(x)$ після 3000 та 30000 год ПС обох опромінених (0,4 та 0,8 кГрей) зразків показав:

1) криві мають асиметричний характер (рис.3б);

2) зростання висоти кривої $I_h(x)$ після 30000 год природного старіння і травлення порівняно з висотою після 15000 год відбулось в 4 рази.

Схожість характеру кривих для зразка 3а після 15000 год ПС та зразків 2а, 2б дозволяє зробити припущення щодо схожості утворених дефектів. Окрім зростання розміру дефектів відбувається утворення нових. Ймовірно, розмір таких дефектів менший (незначне зростання концентрації

після 3000 та 30000 год, таблиця 1), але створювані ними поля деформацій суттєво впливають на форму профілів розподілу $I_h(x)$. Відмінність цих процесів в тому, що така схожість спостерігається тільки після стравлювання приповерхневого шару. Тобто, електронне опромінення ініціювало утворення концентраторів напруг у приповерхневому шарі (рис.2), а гамма-опромінення, як більш жорстке, у матриці кристалу (рис.3б). Приповерхневий шар в даному випадку екранував зміни в матриці.

Дослідження методами ВТ

Результати досліджень температурних залежностей внутрішнього тертя (ТЗВТ) та ефективного модуля зсуву $G_{\text{еф}}$ для зразків усіх груп зображені на рис.4 та 5. Температурний спектр поглинання пружної енергії для 1-ої групи зразків (рис.4, крива 1) складається з ряду слабко диференційованих максимумів в інтервалі 20÷150°C та складного максимуму у районі 290-330°C, які супроводжуються характерними змінами з температурою $G_{\text{еф}}$ (рис.5, крива 1, таблиця 2). Поведінка $G_{\text{еф}}(T)$ свідчить на користь припущення про релаксаційну природу більшості із спостережуваних максимумів, за винятком піків у районі 70 і 330°C. Так, останній максимум супроводжується зменшенням швидкості падіння $G_{\text{еф}}$ з температурою, яке свідчить на користь припущення про його гістерезисний характер [7]. Більше того, при охолодженні він деформується так, що стає зрозумілим – поглинання пружної енергії, зумовлене, як мінімум, двома різними механізмами. Слід зазначити, що температурний гістерезис модуля зсуву для зразків групи 1 спостерігається лише у районі температур прояву максимумів, що також підтверджує наше припущення про їх нерелаксаційний характер. Такі ефекти, очевидно, можна пов'язати із значними структурними змінами, які протікають у кремнію при нагріванні і охолодженні в цих інтервалах температур.

Результати температурних досліджень поглинання пружної енергії та ефективного модуля зсуву для зразків групи 2 представлені кривими 2 на рис.4,5. Опромінення приводить до суттєвого спотворення їх спектра поглинання – значно підвищується фон поглинання в районі 100-300°C, заглушується складний ефект в інтервалі 280÷330°C. При цьому мають місце: значна нестабільність поведінки $G_{\text{еф}}$ з температурою і помітний гістерезис кривих $G_{\text{еф}}(T)$ при нагріванні та охолодженні. Це свідчить як про зростання загальної

кількості дефектів, які беруть участь у процесі поглинання, так і про збільшення рухливості дислокаційно-домішкової структури, а точніше, про збільшення концентрації дислокаційних петель і зростання їх ролі у поглинанні пружної енергії.

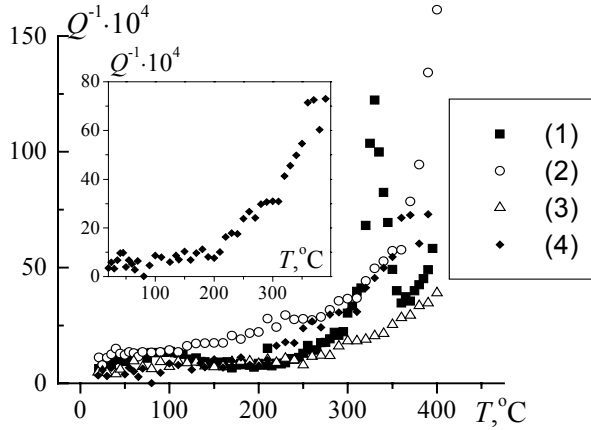


Рис.4. Вплив опромінення на температурні залежності ВТ (Q^{-1}). Номер кривої відповідає номеру групи.

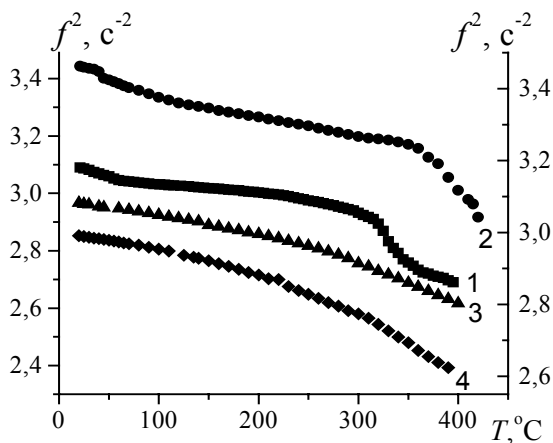


Рис.5. Вплив опромінення на температурні залежності ефективного модуля зсуву ($G_{\text{еф}} \sim f^2$). Номер кривої відповідає номеру групи.

Таблиця 2 Параметри релаксаційних ефектів для зразків групи 1.

максимум	$t, ^\circ\text{C}$	T_m, K	Q_m^{-1}	H_m, eV	$\tau_0, 10^{-14} \text{c}$
1	45	318	4,4	0,79	2,4
2	58	330	4,9	0,82	2,31
3	72	345	6,4	0,86	2,21
4	88	361	6,8	0,90	2,11
5	107	380	7,0	0,95	2,01
6	120	393	3,0	0,98	1,94
7	135	408	3,1	1,02	1,87
8	156	429	2,7	1,08	1,78
9	182	455	2,1	1,15	1,68
10	210	483	6,3	1,22	1,58
11	240	513	4,3	1,3	1,49

Збільшення вдвічі дози опромінення призводить практично до вдвічі нижчого фону поглинання в інтервалі $20 \div 250^\circ\text{C}$, ще більшого пригнічення максимумів у районі $300\text{--}350^\circ\text{C}$, чіткішої диференціації піків при $20\text{--}260^\circ\text{C}$ на рис.4 (крива 3). Слід відзначити появу на кривих ВТ ділянок, що супроводжуються відносним зростанням ефективного модуля зсуву на кривих $G_{\text{еф}}(T)$ при підвищенні температури від 50 до 150°C .

Комбіноване опромінення зразків групи 4 приводить до деякого відновлення ефекту в околі 330°C , зростання у 1,8 разів у порівнянні зі зразками 3-ї групи рівня поглинання в інтервалі $20 \div 50^\circ\text{C}$, та появи максимуму в районі 430°C (рис.4, візка).

Динамічні відпали зразків другої групи, що проводились у режимі термоциклювання в інтервалі $20 \div 400^\circ\text{C}$, приводять до ще більшої диференціації низькотемпературних максимумів та часткового відновлення ефекту в районі 330°C . При цьому значні нелінійності на температурних залежностях $G_{\text{еф}}$ згладжувались, тобто формування спектру поглинання супроводжувалось стабілізацією $G_{\text{еф}}(T)$, що може бути наслідком значної стабілізації дефектної структури. Можна допустити, що тут має місце компенсація внесків мікро- і макродеформацій, проте вплив дислокаційних петель на ВТ навіть після 6–8 циклів відпалу залишається досить вагомим. Про це свідчать, зокрема, амплітудні залежності ВТ і $G_{\text{еф}}$, на рис.6 і 7. Як бачимо, поява амплітудної залежності $G_{\text{еф}}$, а також незамикання кривих $G_{\text{еф}}(\gamma)$ при зростанні та зменшенні амплітуди відносної деформації γ , свідчать про протікання складних вторинних процесів в опромінені зразках. Це може бути наслідком полегшеного відриву дислокаційних перегинів від, фіксуючих їх, точкових дефектів, або появи вільних від домішок дислокаційних відрізків. Зростання дози опромінення приводить

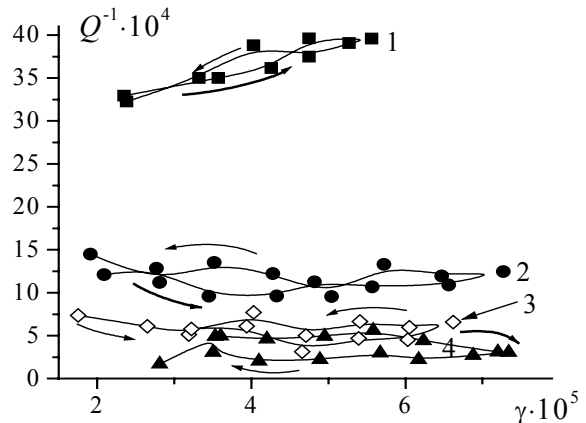


Рис.6. Вплив опромінення на амплітудні залежності ВТ (Q^{-1}). Номер кривої відповідає номеру групи.

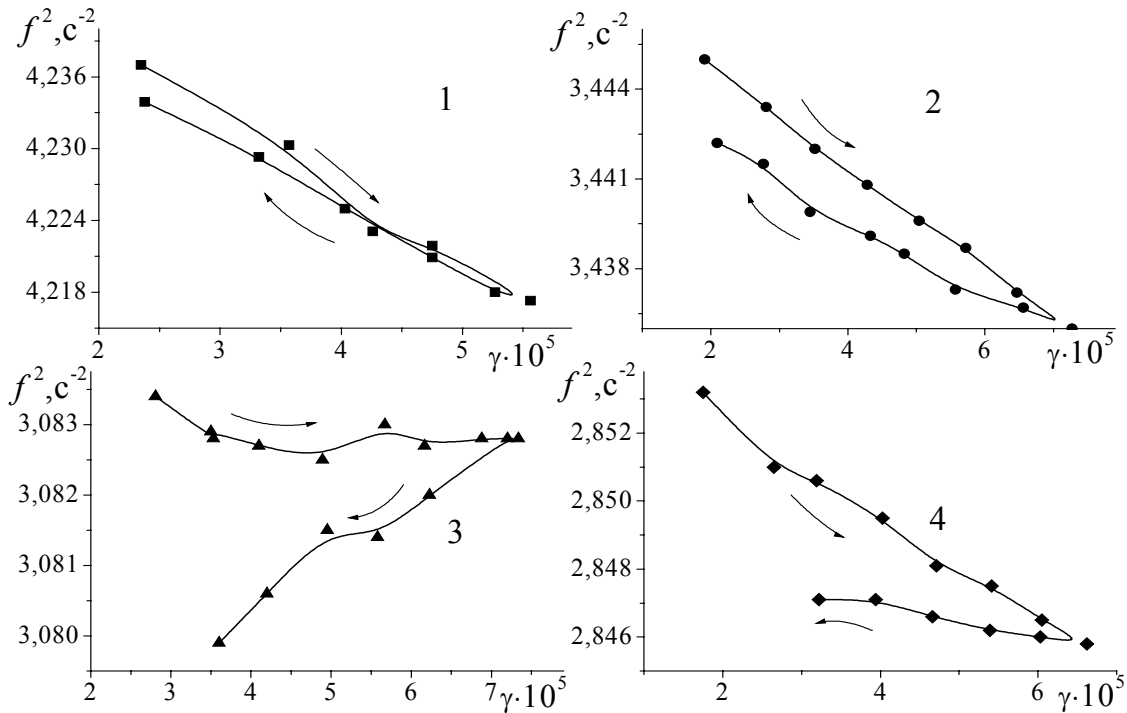


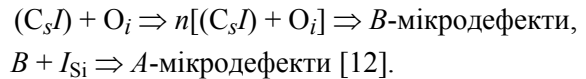
Рис. 7. Вплив опромінення на амплітудні залежності модуля зсуву ($G_{\text{еф}} \sim f^2$). Номер кривої відповідає номеру групи.

до значного підвищення концентрації закріплюючих центрів, що в свою чергу веде до зменшення $\Delta f^2/\Delta \gamma$ з $5,3 \cdot 10^{-3}$ до $1,1 \cdot 10^{-3}$, тобто має місце зменшення амплітудних залежностей ефективного модуля (закріплення дислокаційних перегинів РД). Однак, одночасно з цим має місце значне незамикання кривих $G_{\text{еф}}(\gamma)$ при наростанні та зменшенні відносної деформації γ (рис. 7), яке посилюється зі зростанням дози електронного опромінення. Комбіноване опромінення приводить до деякого послаблення вказаного ефекту. Таку поведінку $G_{\text{еф}}(\gamma)$ в опроміненіх зразках можна пояснити або зростанням рухливості дислокаційних перегинів, що при великій кількості РД у опроміненому кристалі малоймовірно, або появою вільних дислокаційних петель. Дійсно, результати структурних досліджень підтверджують наявність в опроміненому кремнію мікрodefектів значних розмірів, що еквівалентно появи в структурі дислокаційних петель з концентрацією пропорційній концентрації спостережуваних мікрodefектів. Таке зростання густини вільних від домішок і РД дислокаційних петель у кристалі відбилось на поведінці ВТ і $G_{\text{еф}}$ в умовах зміни γ , тому криві амплітудної залежності $G_{\text{еф}}$ при зростанні і зменшенні γ розімкнулись. Про те, що це не звичайні лінійні дислокації, а саме дислокаційні петлі, свідчить аномальна поведінка Q^{-1} зі зміною деформації (рис. 5).

Аналіз температурних спектрів ВТ у комплексі з рентгенодифракційними даними опроміненіх

зразків дозволяє зробити деякі припущення щодо можливої природи спостережуваних явищ.

В Cz-Si основним типом мікрodefектів є B-тип [2]. Під дією високоенергетичного опромінення B-тип мікрodefектів трансформується в A-тип, тобто в дислокаційні петлі розміром >10 мкм. Схема можливої трансформації така:



Наші дослідження дозволяють припустити також наявність ще одного типу дефектів – це вакансійні комплекси (VV-комплекси), оскільки в спектрах опроміненого кремнію (на відміну від контрольних зразків 1-ої групи) появляються і підсилюються при динамічному термоцикуванні максимуми в районі $180\text{--}220^\circ\text{C}$. Такі дефекти характерні саме для VV-скупчень в площині (111) Si [14]. Відомо, що вакансійні комплекси енергетично вигідніші одиничних вакансій у кремнію, тому вони будуть спостерігатися у цьому матеріалі після його насичення вакансіями чи то з поверхні в результаті механічної обробки, як це мало місце в роботі [14], чи то за рахунок опромінення високоенергетичними частками. Слід відмітити також, що згадані вище комплекси, очевидно, утворюються уже в процесі опромінення або одразу ж після нього, оскільки рентгендифракційні дослідження проведено на опроміненіх зразках, які не зазнали жодної термічної обробки, окрім природного старіння при $T_{\text{кім}}$ протягом деякого часу. Таке припущення добре корелює з

температурними спектрами ВТ опромінених зразків, дозволяє пояснити не тільки появу гістерезису на кривих, але й значне послаблення ефекту в районі 280-330°C після опромінення електронами. Природа вказаного максимуму пов'язана з початковими стадіями виділення кисню з перенасиченого твердого розчину при 400°C [15,16]. Справді, проведені нами дослідження природи цих максимумів показали, що їх висота і температурне положення визначається часом відпалу при 400 С і добре корелює з концентрацією термодонорів 1-го типу різних видів (TD_{IA} , TD_{IB} , TD_{IC} та ін.) [17,18]. Оскільки процес утворення TD_I в кремнію, згідно сучасних уявлень, визначається концентрацією рухомих структурних одиниць, які постачають кисень до виділень SiO_x , то зв'язування вакансій, що могли б увійти до складу рухомих структурних одиниць, у великі вакансійні комплекси повинно сповільнювати процес старіння і призводити до суттєвого зменшення поглинання, пов'язаного з ним, що і спостерігається експериментально. Деяке відновлення максимуму в районі 330°C після додаткового опромінення γ -квантами вказує на те, що цей тип опромінення можливо не сприяє утворенню VV -комплексів. Однак для підтвердження сказаного необхідні додаткові дослідження.

Висновки

Встановлено, що ефективно покращення структурної досконалості (швидкість спадання інтегральної інтенсивності для неопроміненого зразка менша ніж для опроміненого) спостерігається тільки для зразків опромінених високоенергетичними електронами ($E \sim 18$ МеВ) дозою 1,8 і 3,6 кГрей після 3000 год витримки при кімнатній температурі.

Опромінення високоенергетичними електронами приводить до утворення в приповерхневих шарах монокристалів кремнію структурних дефектів типу дислокаційних петель. Крива залежності радіусу дефектів від дози опромінення досягає мінімуму при 2,7 кГрей (~ 6 мкм), а максимального розміру – при 5,4 кГрей (~ 20 мкм).

Виявлено, що різке зростання висоти і ширини кривих $I_h(x)$ для зразків опромінених дозами 2,7 і 5,4 кГрей, після 15000 год природного старіння, очевидно, пов'язане із ростом концентрації преципітатів SiO_x в приповерхневому шарі товщиною ~ 70 мкм.

Проведені паралельні дослідження монокристалів кремнію методом НЧВТ підтвердили висновки та припущення, зроблені стосовно природи та еволюції дефектної структури.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Васильев А.В., Баранов А.И. Дефектно-примесные реакции в полупроводниках. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001.
2. Витман Р.Ф., Гусева Н.Б., Лебедев А.А., Ситникова А.А., Фалькевич Э.С., Червоний Н.Ф. Взаимосвязь структурно-чувствительных свойств с генетическими особенностями монокристаллов кремния // ФТП. - 1994. - 36, №3. - С.697-601.
3. Pintilie I., Fretwurst E., Lindstrom G., Stahl J. Defects induced by ^{60}Co -gamma irradiation in oxygenated and standart silicon // The 4th Intern Conf. On Radiation Effects on Semiconductor Materials, Detectors and Devices, July 10-12, 2002, - Firenze, Italy, 2002. -P.21.
4. Пагава Т.А., Башелейшвили З.В. Энергия миграции вакансий в кристаллах кремния р-типа // ФТП. - 2003. - 37, вып.9, С.1058-1061.
5. Смирнов Л.С., Вавилов В.С. и др. Действие излучений на полупроводники. - М.: Наука, 1988.
6. Вавилов В.С. и др. Дефекты в кремнии и на его поверхности. - М.: Наука, 1990.
7. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях. Справочник / Под ред. М.С. Блантера и Ю.В.Пигузова - М.: Металлургия, 1991.
8. Кулиш Н.П., Максимюк П.А., Мельникова Н.А., Онанко А.П., Струтинский А.М. Влияние рентгеновского облучения на внутреннее трение в кремнии // ФТП. - 1998. - 40, № 7. - С.1257-1258.
9. Хрупа В.И., Энтин И.Р. Выделение диффузной компоненты рентгеновских лучей, основанное на анализе пространственной структуры отраженного пучка // Металлофизика. - 1992. - 14, №5. - С.72-76.
10. Даценко Л.И., Молодкин В.Б., Осинковский М.Е. Динамическое рассеяния рентгеновских лучей реальных кристаллами. - Киев: Наукова думка, 1988.
11. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. - Киев: Наукова думка, 1984.
12. Таланин В.И., Таланин И.Е Термодинамический аспект модели формирования микродефектов в полупроводниковом Si // УФЖ. - 2003. - 48, №2. - С.122-7.
13. Даценко Л.И., Скороход М.Я., Хрупа В.И., Григорьев Д.О. К вопросу увеличения в геометрии Лауэ отражательной способности толстого кристалла с нарушенной образивной обработкой входной поверхностью // Поверхность. - 1991. - 5. - С.153-157.
14. Малец Е.Б., Солошенко И.И., Кальшан А.В. Внутреннее трение в металлах, полупроводниках и ферромагнетиках. - М.: Наука, 1978.
15. Моцкин В.В., Олейнич-Лысюк А.В., Раранский Н.Д., Фодчук И.М. Исследование внутреннего трения и эффективного модуля сдвига монокристаллического кремния на начальных стадиях преципитации кислорода // ФТП. - 2002. - 36, №9. - С.1035-1039.
16. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф Кислород в монокристаллах Si. Киев: Интерпрес ЛТД, 1997.
17. Puzanov N.I., Eidenzon A.M. Vacancy-related microdefects responsible for the formation of oxidation-induced stacking faults with ring-shaped distribution (R-OSFs) in Czochralsky grown Si // Semicond. Sci. Technol. - 1997. - 12, No.8. - P.991-997.