

УДК 539.26

Теселько П.О.¹, к.ф.-м.н.

**Рентгенодифракційні дослідження
кінетики дефектоутворення в
опромінених нейтронами кристалах Cz-Si**

¹Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул.
Володимирська 64/13,
e-mail: peter@univ.kiev.ua

P. O. Teselko¹, PhD,

**X-ray diffraction investigation of defects
formation kinetics in the neutron-irradiated
Cz-Si crystals**

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
01601, Kyiv, Volodymyrska st. 64/13,
e-mail: peter@univ.kiev.ua,

Методами трикристальної дифрактометрії виконано порівняльне дослідження розсіяння рентгенівських променів нейтронно-опроміненими і еталонними, вирощеними методом Чохральського, кристалами кремнію. Зразки відпалювались при температурі 900°C протягом різного часу від 6 до 50 годин. Використовуючи динамічну теорію розсіяння, розраховані відповідні значення розмірів і концентрацій киснемістких преципітатів і дислокаційних петель, що утворюються при розпаді твердого розчину кисню і кластеризації радіаційних дефектів. На основі обчислених змін розмірів преципітатів з часом відпалу робиться висновок про збільшення коефіцієнта дифузії атомів кисню в нейтронноопромінених зразках приблизно на порядок.

Ключові слова: дифрактометрія, нейтронноопромінений зразок, кластеризація, дифузія.

By triple-crystal X-ray diffraction methods it was made a comparative study of the formation and growth of defects (precipitates and dislocation loops) under decomposition of supersaturated solid solution of oxygen in the template and neutron-irradiated Czochralski-grown silicon. The samples were annealed at 900 degree C different times during: from 6 to 50 hours. According to the dynamical scattering theory it was calculated values of sizes and concentrations oxygenated precipitates and dislocation loops which formed by the decay of oxygen solid solution and by the clustering of radiation defects. Established that growth of oxygenated precipitates is due to diffusion processes and by their rules. Increase of clusters size lead to sharply decrease their concentration. This is characteristic of for the processes associated with the formation of precipitates. It was found that with increasing annealing time concentration curves shift in the distribution of clusters larger area. The most probable dislocation loops size are few dependent on the annealing time, and their concentration while sharply increasing. Last perhaps due to the influence of dislocations extrusion process stresses in the vicinity to the clusters. The conclusion about the increase of the diffusion coefficient of oxygen atoms in neutron-irradiated samples of approximately on order was made.

Key Words: triple-crystal diffraction, semiconductor, Cz-Si, dislocation, precipitate

Статтю представив член-кор. НАН України, д.ф.-м.н., проф. Макара В.А.

Відомо, що у вирощених методом Чохральського (Cz-Si) монокристалах кремнію може міститись при високих температурах у вигляді твердого розчину до $2 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$ атомів кисню. При відпалі таких кристалів в інтервалі температур 600÷1200°C відбувається поступовий розпад твердого розчину з утворенням структурних недосконалостей, в основному кисневомістких преципітатів і дислокаційних петель.

Структура і форма дефектів, що утворюються, залежать від умов відпалу і його

температури. Зокрема, виходячи з електронномікроскопічних даних [1] найбільш простий спектр дефектів утворюється при первинному відпалі кристалів кремнію при 900°C. У цьому випадку утворюються переважно плоскі кисневомісткі преципітати і дислокаційні петлі. Навіть при використанні порівняно невеликих часів відпалу їх можна легко виявити рентгенодифракційними методами [2]. Попереднє нейтронне опромінення кристалів збільшує розміри дефектів, що утворюються [3], тобто вірогідно прискорює розпад твердого

розчину. Останнє, ймовірно, пов'язано зі зміною дифузійних параметрів у спотворених нейтронним опроміненням кристалах. Підтвердити цю гіпотезу можна шляхом дослідження кінетики дефектоутворення. Цьому питанню і присвячена дана робота. При цьому, враховуючи складність процесів, які відбуваються при опроміненні кремнію, їх залежність як від умов експерименту, так і від присутності у зразках домішок, у тому числі і кисню [4], не будемо заглиблювались у їх детальний розгляд.

Вимірювання проводились на кристалах кремнію типу КЕФ-4,5 з робочою поверхнею (111) вирощених методом Чохральського з концентрацією розчиненого кисню приблизно $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Вирізани і відполіровані в заводських умовах пластини товщиною 0,7 мм опромінювались в реакторі швидкими нейтронами дозами $1,23 \times 10^{16}$ (зразок №1) і $1,76 \times 10^{16}$ н/см² (зразок №2). На зразках з меншою дозою опромінення вплив останнього помітно відчувався лише при великих часах відпалу.

Опромінені пластини кремнію розрізались на зразки площею $5 \times 10 \text{ мм}^2$ і відпалювались на повітрі при температурі 900°C протягом часу від 6 до 50 годин. Після охолодження зразки хімічно полірувались зі зняттям утвореного окислу. Напівавтоматичний трикристальний (n, -n, n) дифрактометр з однократними симетричними відбиваннями Si(111) дозволяв в режимі θ - 2θ записувати дифрактограми і обчислювати площі піків на них. Останні відповідали їх інтегральній інтенсивності. Фіксувались інтегральні інтенсивності головного і дифузного піків розсіяння. Використовувалось $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ випромінювання рентгенівської трубки при падаючій на зразок інтенсивності близько 5×10^5 імп/с.

Виходячи з динамічної теорії розсіяння рентгенівських променів при невеликих розмірах центрів розсіяння інтегральна інтенсивність дифузного $R_\Sigma(\alpha)$ і головного $R_M(\alpha)$ піків дифрактограм визначаються виразами [5]:

$$R_\Sigma(\alpha) = \frac{I_{D\Sigma}}{I_0} = \frac{cC^2 E^2 m_0 j(k_0)}{2\mu_0}, \quad (1)$$

та для головного піка:

$$R_M = \frac{I_M}{I_0} = \frac{C^2 |\chi_{Hr}|^2 E^2}{4 \sin^2 2\theta_B \alpha^2}, \quad (2)$$

де C - поляризаційний фактор, $E = \exp(-L)$ - статичний фактор Дебая-Валлера, $|\chi_{Hr}|$ - модуль Фур'є-компоненти поляризованості кристала, μ_0

- коефіцієнт поглинання, θ_B - кут Брегга, $j(k_0) = B(AR_0^2 \alpha^2 - \ln R_0 \alpha - b)$, а c - концентрація центрів розсіяння. Для кремнію при симетричному бреггівському відбитті рентгенівських променів від площини (111) і вимірювані α і R відповідно в радіанах і сантиметрах, константи, що входять у формули, мають наступні значення: $m_0 = 0,161 \text{ см}^{-1}$. При розсіянні променів на дислокаційних петлях $V = V_K = 4,1036 \times 10^{30} R_D^4$; $A = 4,252 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$, $b = 16,835$. При розсіянні променів на преципітатах $V = V_P$; $A = 2,081 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $b = 17,183$. У випадку якщо преципітати переважно плоскі відповідні оцінки дають $V_P = 7,19 \times 10^{34} R_P^{4,8}$. При сферичних преципітатах $V_P = 7,50 \times 10^{43} R_P^6$. Виходячи з (1) і (2):

$$Q = \frac{R_\Sigma(\alpha)}{R_M} = \frac{2cm_0 \sin^2 2\theta_B j(k_0) \alpha^2}{\mu_0 |\chi_{Hr}|^2} \quad (3)$$

Важливо, що останнє співвідношення не залежить від I_0 і може бути визначено за однією і тією ж дифрактограмою. Відповідно воно не повинно залежати від змін I_0 і геометричних неточностей установки зразка на гоніометрі. Залежність від α величини Q/α^2 визначається виразом $j(k_0)$. І при реально невеликих розмірах центрів розсіяння повинна лінійно змінюватись зі зміною $\ln \alpha$. При одному типі дефектів екстраполяція отриманої прямої на значення $Q=0$ дає можливість отримати радіуси центрів розсіяння R , а кут нахилу прямої їх концентрацію c .

У нашому випадку при наявності двох типів центрів розсіяння і різних величинах не тільки їх характеристик, але і константи b в $j(k_0)$ можна було очікувати наявності на залежності Q/α^2 від $\ln \alpha$ двох ділянок прямої з різними нахилами. У цьому випадку виникала можливість роздільного обчислення середніх розмірів і концентрацій як дислокаційних петель, так і преципітатів. Зазначимо, що усереднення тут відбувається по інтервалу характеристик цих дефектів, які визначаються рентгенографічно, тобто приблизно від $R=10^{-6}$ см до декількох мікрон. В області $R < 10^{-6}$ см виходячи з наведених формул $Q \approx 0$, а при великих R Q стає нульовим за рахунок малої концентрації цих утворень.

Отримані дифрактограми для кожного з кутів повороту зразка α мали звичайний трипіковий вигляд і для опромінених і вихідних зразків відрізнялись суттєво в основному інтенсивністю дифузного максимуму. За цими максимумами обчислювались величини $Q(\alpha)$ для конкретних значень α . Приклади цих даних в координатах

$Q/\alpha^2 - \ln \alpha$ нанесені на графіках рис. 1. Видно, що як і очікувалось, криві діляться на дві майже прямолінійні ділянки. Деяка їх нелінійність ймовірно обумовлена з одного боку перекриттям ділянок, а з іншого існуванням певного розподілу обох типів дефектів по розмірам.

Описаний вище варіант розрахунків давав можливість оцінити середні розміри і концентрації як преципітатів, так і дислокаційних

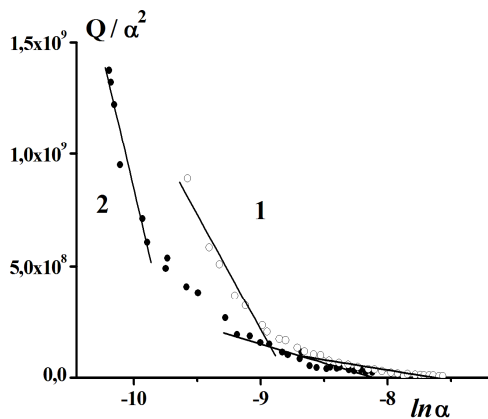


Рис. 1. Залежність величин Q/α^2 від $\ln \alpha$ для зразків відпалених протягом 50год для вихідного зразка (1) та зразка 2 опроміненого нейтронами (2)

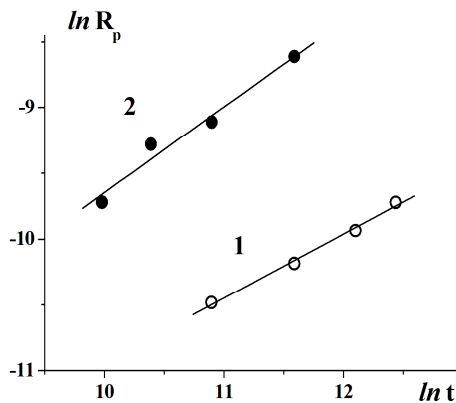


Рис. 2. Залежність логарифма радіуса преципітатів від логарифма часу відпалу (1) зразок № 1, (2) зразок № 2.

петель. Розміри преципітатів і у випадку еталонних і у випадку опроміненних зразків зростають з часом відпалу. При чому в опроміненних зразках вони дещо більше. Що стосується дислокаційних петель, то зростання їх розмірів з часом відбувається менш інтенсивно. Останнє, як нам здається, обумовлене паралельним протіканням двох процесів –

коагуляції занурених атомів кремнію і видавлювання напруженнями, що створюються у околі киснемістких преципітатів. Зрозуміло, що у випадку преципітатів процес зростання їх розмірів повинен контролюватися дифузиею атомів кисню до киснемісткого центру. Тоді за час t при коефіцієнті дифузії D в центрі зберуться атоми кисню з об'єму $V = \frac{4}{3}\pi r^2$, де $r = \sqrt{2Dt}$.

Якщо в одиниці об'єму кремнію міститься Δn_0 надлишкових по відношенню до границі розчинності при даній температурі атомів кисню, то в преципітат потраплять $V\Delta n_0$ атомів, у результаті чого його об'єм стане рівним $V_p = V\Delta n_0 V_0$, де V_0 – об'єм, який займає одна киснемістка молекула. Якщо рахувати, що в нашому випадку утворюються в основному плоскі преципітати, то $V_p = \pi R_p^2 h_p$, де $h_p \approx 6,08 \times 10^{-5} R_p^{0,4}$ [3, 7]. Відповідно

$$R_p^{2,4} = 6,19 \times 10^4 n_0 V_0 (Dt)^{3/2} \quad (4)$$

Звідси, при фіксованому часі відношення коефіцієнтів дифузії в опроміненних і відпалених зразках складає

$$D_n/D_e = \left(\frac{R_n}{R_e} \right)^{1,6} \quad (5)$$

На рис. 2 представлена експериментальна залежність $\ln R_p$ від $\ln t$. Якщо прийняти, що $\Delta n_0 \approx 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 900°C [7], а об'єм, що відноситься до одного кисневого атому в структурі коезита вважати рівним приблизно 50 \AA^3 , то для D отримаємо $5,6 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ (зразок №1), $4,17 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ (зразок №2). У порівнянні з еталонним зразком, коефіцієнт дифузії якого становив $2 \times 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$, бачимо, що більші дози опромінення ведуть до збільшення коефіцієнта дифузії.

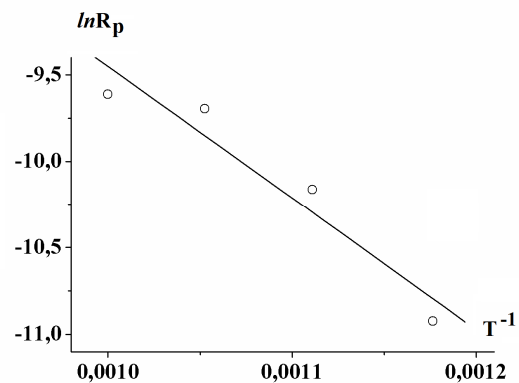


Рис. 3. Залежність $\ln R_p$ від $1/T$

Була реалізована можливість оцінити енергію активації дифузії кисню в кремнії. Якщо

$D = D_0 \exp(-Q/kT)$ то залежність $\ln R_p$ від $1/T$ повинна бути лінійною, а її нахил визначає Q . За наведеними на рис. 3 даними $Q = 2,17 \text{ eV}$ проти літературного значення цієї величини $2,44 \text{ eV}$.

Утворення кисневих преципітатів приводить до пружних напружень в матриці кремнію внаслідок відмінності молекулярних об'ємів окисла і матриці. Тому можна було очікувати змін з часом відпалу статичного фактора Дебая-Валлера, що характеризує середньоквадратичне зміщення атомів з своїх рівноважних положень. При $\alpha = \text{const}$ $\Delta \ln R_M = 2\Delta L$, виходячи з експериментальних даних можна обчислити ΔL [6]. Виявилось, що зростання цієї величин з

часом відпалу складає максимум 0,14 для зразка №1 і 0,5 для зразка №2.

Отже, в роботі виконано дослідження процесу утворення і росту дефектів при ізотермічному розпаді пересиченого твердого розчину кисню в еталонному та опромінену нейтронами кремнії. Ріст киснемістких преципітатів відбувається за рахунок дифузійних процесів і за їх законами. Зростання розмірів кластерів різко зменшує їх концентрацію. Найбільш ймовірні розміри дислокаційних петель мало залежать від часу відпалу, а їх концентрації при цьому різко зростають. Останнє, найімовірніше, зумовлено дією процесів видавлювання дислокацій присутніми в околі кластерів напругами.

Список використаних джерел

1. *Bender H.* Investigation of the Oxygen Related Lattice Defects in Czochralski Silicon by Means of Electron Microscopy Techniques / H. Bender // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1984. – Vol. 86, № 1. – P. 245-261.
2. *Новиков Н.Н.* Рентгеновские исследования параметров примесно-структурных комплексов в прошедших термообработку кристаллах кремния / Н.Н. Новиков, Б.Д. Пацай // *Металлофиз. новейшие технол.* – 2003. - том 25, №2. – С. 257-268.
3. *Макара В.А.* Рентгенодифракционное исследование влияния нейтронного облучения на процессы дефектообразования в отожженных при высоких температурах кристаллах Cz-Si / Макара В.А., Н.Н.Новиков, В.Д. Пацай. // *Физика твердого тела.* – 2005. – том 47, вып. 10. – С. 1791-1795.
4. *Вавилов В.С.* Действие излучения на полупроводники. / Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С.. – Москва: Наука, 1988. – 192 с.
5. *Olikhovskii S.I.* Bragg Diffraction of X-Rays by Single Crystals with Large Microdefects/ S.I. Olikhovskii, V.B. Molodkin, E.N. Kislovskii, E.G. Len, E.V. Pervak // *Phys. St. Sol. (b)*. – 2002. – V. 231. № 1. – P. 213-221.
6. *Новиков Н.Н.* Простой способ определения основных параметров примесно-структурных несовершенств методом интегродифференциальной трехкристальной рентгеновской дифрактометрии / Н.Н. Новиков, С.И. Олиховський, В.Г. Сушко, П.А. Теселько // *Металлофизика и новейшие технологи.* – 2001. – Т. 23, № 3. – С. 283-292.
7. *Бабич В.М.* Кислород в монокристаллах кремния/ Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. – Киев: “Интерпресс ЛТД”, 1997. – 239 с.

References

1. BENDER, H. (1984) Investigation of the Oxygen Related Lattice Defects in Czochralski Silicon by Means of Electron Microscopy Techniques. *Phys. St. Sol. (a)*. 86(1). p.245-261.
2. NOVIKOV, N.N. & PATSAJ, B.D. (2003) X-ray investigation of doped-structural komplex parameters in silicon crystals after thermal treatment. *Metallofiz. Nov. Tehnol.* 25(2). p.257-268.
3. MAKARA, V.A., NOVIKOV, N.N. & PATSAJ, B.D. (2005) X-ray diffraction investigation of effect of neutron irradiation on processes of defect formation in annealed at high temperatures crystals Cz-Si *Fizika Tverdogo Tela.* 47(10). p.1791-1795.
4. VAVILOV, V.S., KEKELIDZE, N.P. and SMIRNOV, L.S. (1988) *The action of radiation on semiconductors.* Moskva: Nauka.
5. OLIKHOVSKII, S.I., MOLODKIN, V.B., KISLOVSKII, E.N., LEN, E.G. & PERVAK, E.V. (2002) Bragg Diffraction of X-Rays by Single Crystals with Large Microdefects. *Phys. St. Sol. (b)*. 231(1). p.213-221.
6. NOVIKOV, N.N., OLIKHOVSKII, S.I., SUSHKO, V.G. & TESELKO, P.O. (2001) A simple method of determination of basic parameters of doped-structural imperfections by integro-differential triple-crystal X-ray diffractometry. *Metallofiz. Nov. Tehnol.* 23(3). p.283-292.
7. BABICH, V.M., BLECKAN, N.I. and VENGER, E.F. (1997) *Oxygen in silicon monocrystals.* Kiev: Interpress LTD.

Надійшла до редколегії 23.09.15