

УДК 621.315.592 : 546.28 : 539.122 : 548.73

© 1992

ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ДИФFUЗНОГО РАССЕЯНИЯ ГАММА И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

*Н. А. Соболев, А. И. Курбаков, Р. Н. Кютт, Э. Э. Рубинова,
А. Е. Соколов, Е. И. Шек*

Обнаружено диффузное рассеяние рентгеновского и гамма-излучений в кремниевом кристалле, подвергнутом облучению тепловыми нейтронами и отжигу в хлорсодержащей атмосфере. Диффузное рассеяние для обоих видов излучения обусловлено структурными дефектами одной природы. В кристалле наблюдалось формирование пространственно разделенных областей, в которых доминируют напряжения растяжения, связанные с образованием вакансионных дефектов, и напряжения сжатия, связанные с появлением дефектов межузельного типа. Определяющую роль в образовании структурных дефектов играют неравновесные собственные решеточные точечные дефекты.

Структурные дефекты оказывают существенное влияние на электрофизические параметры полупроводников и приборов, изготовленных на их основе. Для исследования структурных дефектов широко применяются селективное химическое травление, электронная микроскопия и дифракционные методы. Основной недостаток первых двух методов заключается в том, что они являются разрушающими. Из дифракционных методов наиболее распространена дифракция рентгеновских лучей, что, как правило, из-за достаточно большого коэффициента поглощения излучения ограничивает возможности исследования свойств объемных кристаллов или требует послыоного удаления слоев. В 1972 г. для исследования различных физических свойств больших монокристаллов было предложено использовать высокомонокроматичное гамма-излучение с энергией 100—500 кэВ, характеризующееся слабым поглощением в веществе [1]. Использование такого гамма-излучения открыло новые возможности для исследования дефектов благодаря его меньшей дарвиновской ширине линии отражения от идеального совершенного кристалла по сравнению с классическими экспериментами по дифракции рентгеновских лучей и нейтронов: увеличивается чувствительность к искажениям кристаллической решетки исследуемых монокристаллов [2] и становится возможным исследовать распределение дефектов по объему образцов [3].

Исследование диффузного рассеяния монокроматического излучения дает наиболее обширную информацию о дефектах по сравнению с другими дифракционными методами. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей используется для исследования монокристаллов кремния, содержащих ростовые дефекты [4], кислородные кластеры [5, 6] и радиационные дефекты [7, 8]. Диффузное рассеяние гамма-излучения впервые наблюдалось в работе [9]. Применение разных источников монокроматического излучения расширяет экспериментальные возможности (см. работу [10] и список литературы в ней).

В данной работе приведены результаты исследования бездислокационного монокристаллического кремния с помощью метода диффузного рассеяния рентгеновских и гамма-лучей. Целью такого сравнительного исследования было,

кроме всего прочего, сопоставление данных, получаемых на гамма-дифрактометре, с результатами традиционной рентгеновской дифракции, где методики как эксперимента, так и обработки его результатов хорошо разработаны и трактовка экспериментальных результатов достаточно устоялась. Кроме того, из-за различий между рентгеновской и гамма-дифракцией при их совместном использовании возможно получение дополнительной информации. Так, для разного вида излучений существенно отличаются значения экстинкционной длины, т. е. расстояния, на котором происходит один акт рассеяния. Экстинкционная длина вычисляется по формуле

$$\Lambda^{hkl} = \frac{\pi V}{r_0 F_{hkl} \lambda \exp(-W_{hkl})} \frac{2}{1 + \cos^2 2\vartheta_{hkl}},$$

где V — объем элементарной ячейки, r_0 — классический радиус электрона, F_{hkl} — структурный фактор для рефлекса (hkl) , λ — длина волны, $\exp(-W_{hkl})$ — тепловой фактор Дебая—Валлера, ϑ_{hkl} — угол Брэгга, и в наших экспериментах для отражения (111) равняется для гамма-излучения 1.0 мм, а для рентгеновского излучения $5 \cdot 10^{-3}$ мм. Это может сказываться на чувствительности применяемых излучений к дефектам разных размеров. Кроме того, сильно отличающаяся глубина проникновения также может вызвать различие в получаемых результатах.

Диффузное рассеяние рентгеновских лучей измерялось на трехкристальном спектрометре путем 2ϑ -сканирования с использованием симметричного брэгговского отражения (111) от образца на $\text{Mo } K\alpha$ -излучении (длина волны $\lambda = 0.0709$ нм, линейный коэффициент поглощения $\mu = 14.6 \text{ см}^{-1}$). Монохроматором служил n -образный совершенный монокристалл кремния с трехкратным отражением (111) (для подавления интенсивности псевдопиков [11]). Для анализатора было взято обычное симметричное отражение. Такая схема позволяет выделить диффузные пики от когерентных областей при углах, близких к центру интерференционной области.

Дифракция гамма-лучей от (111) плоскостей измерялась на автоматизированном гамма-дифрактометре [12] в геометрии Лауэ путем ω -сканирования при широком окне перед детектором. Источником излучения ($\lambda = 0.003$ нм, $\Delta\lambda/\lambda < 10^{-6}$, $\mu = 0.202 \text{ см}^{-1}$) являлась активированная тепловыми нейтронами пластина золота. Горизонтальная расходимость падающего на образец гамма-пучка (приборная полуширина кривой качания) $\approx 10^\circ$, вертикальная расходимость $\approx 30^\circ$.

Исследовался монокристалл бездислокационного кремния n -типа проводимости диаметром 76 и толщиной 40 мм, выращенный в направлении (111) методом бестигельной зонной плавки. Этот образец был предварительно отобран как высококачественный кристалл с помощью гамма-дифрактометрических измерений, которые показали, что интегральный коэффициент отражения от плоскостей (111) равен своему динамическому пределу и отсутствуют диффузные крылья. Далее образец облучался потоком тепловых нейтронов флюенсом 10^{17} см^{-2} и отжигался при температуре 1050°C в течение 4 ч в хлорсодержащей атмосфере (которая представляла собой поток кислорода, насыщенный парами четыреххлористого углерода с молярной концентрацией 1%), что обеспечивало его легирование на номинал удельного сопротивления $200 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [9].

Гамма-дифрактометрические исследования показали, что наблюдается появление диффузного рассеяния в приповерхностной области. На рис. 1 приведены распределения вдоль оси кристалла разности коэффициента отражения интенсивности диффузного рассеяния гамма-лучей (r) и гауссиана (амплитуда и полуширина которого равны экспериментальным значениям кривой качания в каждой точке), описывающего когерентную составляющую брэгговского отражения. Коэффициент отражения определяется зависимостью $r = (I_{\text{exp}} - I_b) / I_{\text{cr}}$, где

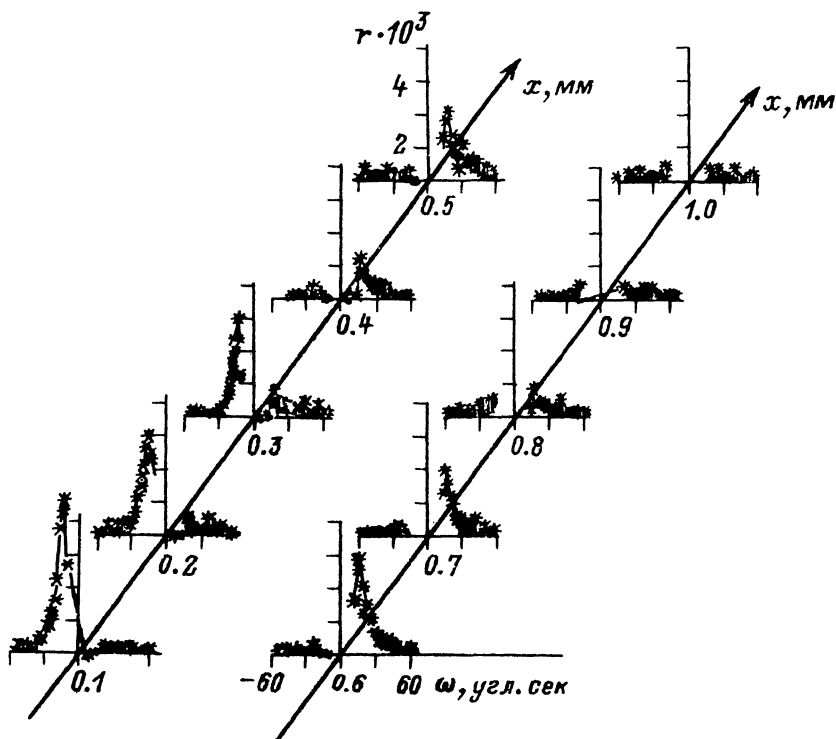


Рис. 1. Угловые зависимости коэффициента отражения рассеянной интенсивности гамма-лучей, измеренные на различных глубинах от поверхности кристалла.

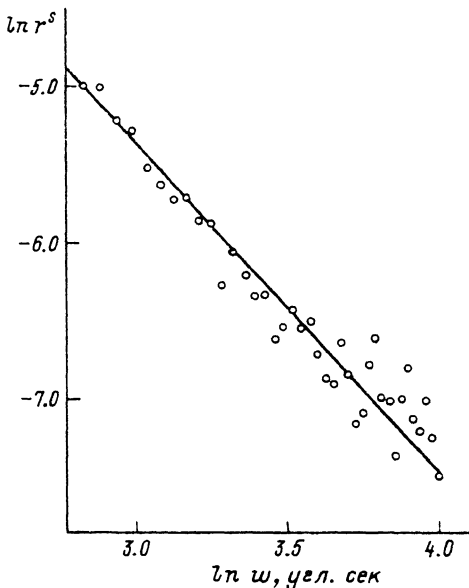
ω — угол поворота образца при пошаговом сканировании, x — расстояние от поверхности образца.

I_{exp} — экспериментально измеренная интенсивность рассеяния, $I_{\text{т}}$ — интенсивность трансмиссионного пучка (интенсивность первичного гамма-пучка, прошедшего образец, находящийся в неотражающем положении), $I_{\text{б}}$ — измеренная вдали от кривой качания интенсивность фона, что позволяет исключить эффект поглощения излучения в образце, зависящий от его размеров. В приповерхностном слое толщиной 0.3 мм наблюдается большее увеличение интенсивности диффузного рассеяния со стороны углов, меньших угла Брэгга, что связано с возникновением структурных дефектов, вызывающих напряжения растяжения. На глубине от 0.4 до 1.1 мм наблюдалась противоположная картина: большее увеличение интенсивности диффузного рассеяния со стороны углов, больших, чем брэгговский, что указывает на возникновение напряжений сжатия.

Поскольку, с одной стороны, нами использовался высококачественный (с точки зрения как структурного совершенства, так и чистоты) кристалл и предпринимались специальные меры, предотвращающие его загрязнение примесными атомами в процессе термообработки, а с другой стороны, из экспериментов по образованию—подавлению окислительных дефектов упаковки и ускорению—замедлению диффузии легирующих примесей известно, что термообработка в хлорсодержащей атмосфере сопровождается генерацией вакансий и межузельных атомов кремния [13], то можно предположить, что в расположенном около поверхности кристалла слое образовавшиеся структурные дефекты представляют собой вакансионные кластеры или по крайней мере вакансии играют решающую роль в их образовании. В слое же, где наблюдаются напряжения сжатия, доминируют дефекты межузельного типа.

Рис. 2. Зависимость симметричной части коэффициента отражения интегрального диффузного рассеяния гамма-излучения r^s от угла отклонения от точного брэгговского положения.

Расстояние от поверхности образца 200 мкм.



Следует отметить, что во всех случаях полуширина кривых качания очень незначительно превышала приборную.

На рис. 2 приведена типичная зависимость симметричной части коэффициента отражения интегрального диффузного рассеяния гамма-излучения (согласно схеме эксперимента, на гамма-дифрактометре с широким окном перед детектором измеряется диффузная интенсивность, проинтегрированная по сфере Эвальда) от угла отклонения от точного брэгговского положения. Причем симметричная часть коэффициента отражения есть $r^s = (r^L + r^R)/2$, где r^L и r^R — коэффициенты отражения, измеренные при одинаковом отклонении от точного брэгговского положения в областях меньших и больших углов соответственно. При этом используются интенсивности кривой отражения, из которой вычтена функция Гаусса, характеризующая приборную функцию разрешения. Наклон полученной зависимости близок к -2 , причем в отличие от асимметричной части диффузной интенсивности (рис. 1) нет никаких различий в характере данной зависимости в разных по глубине от поверхности областях кристалла. Таким образом, наблюдалась угловая зависимость интегральной диффузной интенсивности, типичная для асимптотической области рассеяния от дефектов кулоновского типа (так называемое стокс-вильсоновское рассеяние [7]).

Результаты совместного анализа симметричной и асимметричной (появляющейся из-за интерференции между волнами, рассеянными от полей действующих смещений, и волнами, рассеянными самими дефектами) частей интенсивности интегрального диффузного рассеяния гамма-излучения свидетельствуют о наличии в кристалле дефектов, различающихся по типу (вакансионные или межузельные).

Для этого же образца на рис. 3 представлены кривые распределения интенсивности дифракции рентгеновских лучей от угла поворота анализатора θ при фиксированных углах поворота образца α при дифракции до (а) и после (б) удаления поверхностного слоя толщиной ≈ 100 мкм. Видно, что диффузное рассеяние асимметрично.

На рис. 4, а представлены зависимости интегрального диффузного рассеяния, рассчитываемого как площадь под диффузным максимумом, от угла поворота образца (α отсчитывается от центра интерференционной области) в двойном логарифмическом масштабе. Верхние кривые — с поверхности образца, нижние — после снятия с помощью химического травления около 100 мкм. Глубина выхода диффузного рассеяния определяется фотоэлектрическим поглощением и составляет для симметричного отражения (111) величину порядка 80 мкм. Видно, что при проникновении в более глубокие слои кристалла асимметрия диффузного рассеяния меняет свой знак. Если с поверхностного слоя интенсивность была выше со стороны меньших углов (вакансионные дефекты), то для более глубокого слоя диффузное рассеяние больше со стороны углов, больших брэгговского (дефекты межузельного типа).

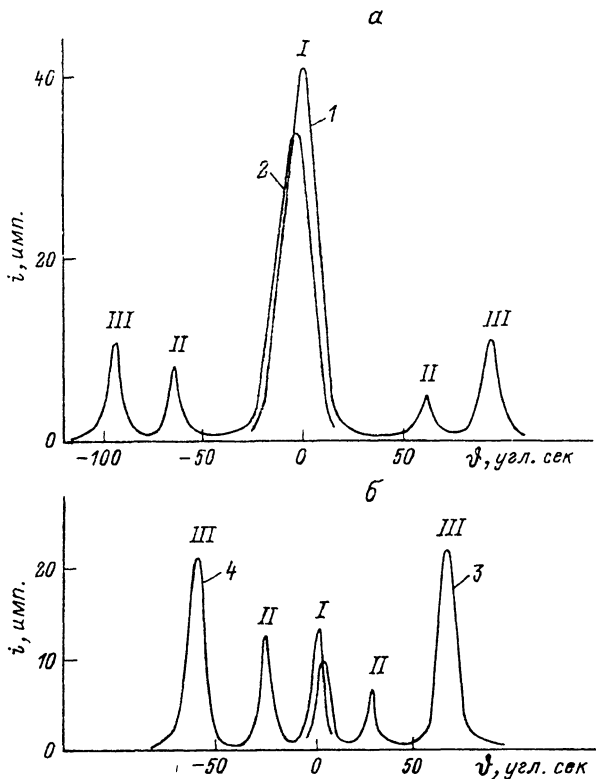


Рис. 3. Трехкристальные рентгенодифракционные кривые, измеренные при вращении анализатора при фиксированных углах поворота образца α , угл. сек: -70 (1), $+70$ (2), -30 (3), $+30$ (4), при дифракции до (а) и после (б) удаления поверхностного слоя.

Угол поворота анализатора ϑ отсчитывается в сторону увеличения угла падения луча относительно поверхности. Пики: I — диффузные, II — псевдо, III — когерентные.

Зависимость, приведенная на рис. 4, а, показывает наклон, близкий к -2 , для диффузного рассеяния от поверхностного слоя и гораздо меньший наклон для рассеяния в более глубоких слоях (после стравливания). В первом случае угловой интервал, где проводились измерения, может быть асимптотической областью рассеяния от дефектов кулоновского типа (аналогично наблюдаемой для диффузного рассеяния гамма-излучения), во втором случае — переходной угловой областью от асимптотического к рассеянию Хуанга. В последнем случае построение зависимости интенсивности диффузного рассеяния от угла поворота образца в полулогарифмическом масштабе позволяет оценить эффективный избыток объема ΔV , приходящийся на один дефект [7] (из пересечения прямолинейного отрезка с осью абсцисс на рис. 4, б). Полученное значение $\Delta V \approx (1 + 2) \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3}$. Разумеется, это не более чем примерная оценка, дающая лишь порядок величины, так как сам характер угловой зависимости указывает на присутствие дефектов разных размеров. Из тех же общих соображений можно сделать вывод о том, что для дефектов в приповерхностной области величина ΔV должна быть больше.

Для перехода от величины ΔV к размерам дефектов необходимо знать их структуру. К сожалению, измеренное диффузное рассеяние для рефлекса одного порядка не позволяет ответить на этот вопрос. С уверенностью по форме диффузного максимума можно лишь сказать, что присутствующие дефекты не являются сферическими кластерами (в противном случае диффузный максимум

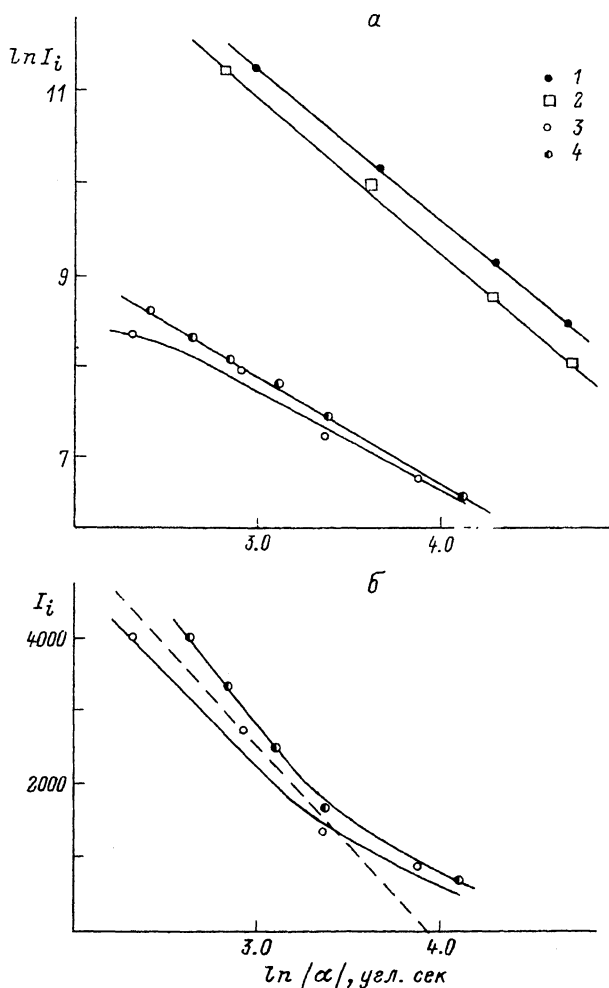


Рис. 4. Угловые зависимости интегрального диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Кривые 1 и 3 измерялись при углах поворота образца, меньших угла Брэгга; 2 и 4 — при больших угла Брэгга.

имел бы характерную двугорбую форму). Здесь, однако, следует отметить, что дефекты в кремнии с примесями имеют, как правило, достаточно сложную форму, не совпадающую с простейшими модельными представлениями (см., например, [6]), и тогда определение их структуры только из диффузного рассеяния весьма затруднено.

Таким образом, обнаружено диффузное рассеяние рентгеновских и гамма-лучей, связанное с образованием структурных дефектов при термообработке кремния. Наблюдается корреляция между результатами, полученными с использованием разных видов излучения. Характер диффузного рассеяния позволяет утверждать, что образующиеся дефекты представляют собой комплексы точечных дефектов, определяющую роль в образовании которых играют неравновесные собственные точечные решеточные дефекты (может быть, они представляют собой кластеры решеточных дефектов). Впервые проведено сравнение диффузного рассеяния для двух различных (гамма- и рентгеновского) видов излучений и показано, что полученные результаты во многом коррелируют между собой. Это дает основание утверждать, что наблюдаемое диффузное рассеяние и в том и

в другом случае обусловлено дефектами одной природы. Появляется возможность использовать накопленный богатый опыт анализа рентгеновского диффузного рассеяния для гамма-излучения.

Авторы выражают благодарность В. А. Трунову за проявленный интерес к работе, А. А. Стуку за проведение нейтронного облучения и В. Л. Румянцеву за помощь в математической обработке экспериментальных данных.

Список литературы

- [1] Freund A., Schneider J. R. // *J. Cryst. Growth*. 1972. V. 13—14.
- [2] Алексеев В. Л., Гордиенко Л. А., Гречушников Б. Н., Качалов О. В., Курбаков А. И., Трунов В. А. // *Кристаллография*. 1989. Т. 34. № 4. С. 922—927.
- [3] Курбаков А. И., Рубинова Э. Э., Соболев Н. А., Трунов В. А., Шек Е. И. // *Кристаллография*. 1988. Т. 31. № 5. С. 979—985.
- [4] Yasuami S., Harada J., Wakamatsu K. // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. N 11. P. 6860—6864.
- [5] Patel J. R. // *J. Appl. Cryst.* 1975. V. 8. P. 186—191.
- [6] Kim H., Gotoh S., Takahashi T., Ishikawa T., Kinuta S. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 1986. V. A246. P. 810—813.
- [7] Larson P. C., Barhorst J. F. // *Defects in Semiconductors*. V. 2 / Eds. J. Narayan, T. Y. Tan. North-Holland, New-York, 1981. P. 151—162.
- [8] Mayer W., Peisl H. // *J. Nucl. Mater.* 1982. V. 108—109. P. 627—634.
- [9] Курбаков А. И., Рубинова Э. Э., Соболев Н. А., Стук А. А., Трапезникова И. Н., Трунов В. А., Шек Е. И. // *Письма в ЖТФ*. 1986. Т. 14. № 21. С. 1929—1933.
- [10] Liss K. D., Magerl A., Schneider J. R., Zulehner W. // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. N 3. P. 1276—1280.
- [11] Iida A., Kohra K. // *Phys. Stat. Sol.* 1979. V. 51A. N 2. P. 533—542.
- [12] Курбаков А. И., Трунов В. А., Дмитриев Р. П., Кадашевич В. И., Каман Я. А., Краснощекова И. Н., Крутов Г. А., Петрова В. И., Приемышев В. А., Рубинова Э. Э., Тюкавин В. А. // *Препринт ЛИЯФ-1307*. Л., 1987. 59 с.
- [13] Fahey P. M., Griffin P. B., Plummer J. D. // *Reviews of Modern Physics*. 1989. V. 61. N 2. P. 289—384.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
18 марта 1992 г.