

Распределение по размерам и концентрациям рассеивающих рентгеновское излучение центров в отожженном C_z -Si

© Н.Н. Новиков, П.А. Теселько, О.В. Михалюк

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01033 Киев, Украина

E-mail: peter@univ.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 21 июня 2007 г.)

В окончательной редакции 18 октября 2007 г.)

Выполнено рентгенодифрактометрическое исследование кинетики распада твердого раствора кислорода в кремнии, выращенном по методике Чохральского (C_z -кремнии). Отжиг образцов осуществлялся на протяжении различных промежутков времени при температуре 900°C . Предложена методика обработки рентгенодифрактометрических данных. Получены участки кривых распределения кислородосодержащих преципитатов и дислокационных петель по размерам и концентрациям.

PACS: 61.10.Nz, 61.72.Cc, 61.72.Dd

1. Введение

Центрами рассеяния рентгеновского излучения обычно бывают локальные дефекты (кластеры собственных дефектов и примесные преципитаты) и дислокационные петли. Их деформационные поля являются причиной интенсивного диффузного рассеяния, возникающего при дифракции рентгеновских лучей на достаточно совершенных монокристаллах. Наиболее чувствительными приборами, регистрирующими рассеянное излучение, в настоящее время являются двух- и трехкristальные дифрактометры. Важно, что последние дают возможность экспериментально разделить диффузную и когерентную части отражения с тем, чтобы в последующем, используя динамическую теорию дифракции [1,2], вычислить не только дифракционные, но и непосредственно физические характеристики (размеры, концентрацию) рассеивающих излучение центров. Уже первые попытки применения этой методики для оценки размеров и концентрации включений, возникающих в монокристаллах кремния при их отжиге после имплантации ионов кремния [3] либо в процессе распада твердого раствора кислорода [1,4], указывают на высокую эффективность подобных неразрушающих исследований. Точность полученных результатов при этом оценивалась путем сравнения вычисленных и наблюдаемых электронно-микроскопическими методами размеров дефектов. Заметим, что первоначально авторы ограничивались лишь вычислением некоторых средних размеров и концентраций центров рассеяния в обработанных тем или иным способом образцах [1,3]. В более поздних работах возникла возможность не только дифференцировать дефекты типа кластеров и дислокационных петель, но и установить существование двух типов дефектов [2,5], значительно различающихся по размерам. На наш взгляд, последнее обстоятельство неудивительно, так как в процессах распада и коагуляции частиц выделений закономерно должен присутствовать спектр частиц с некоторым распределением по

размерам, которое легко обнаруживается на электронно-микроскопических снимках [3,6]. Таким образом, вероятно, следует рассматривать не наличие, например, двух или трех типоразмеров рассеивающих центров, а возможность существования их распределения по размерам и концентрациям. Подобное распределение должно закономерно проявляться рентгенодифрактометрически. Поэтому целью настоящей работы было его обнаружение и количественное вычисление путем использования трехкristальной рентгеновской дифрактометрии.

2. Образцы, методика и результаты исследований

Для измерений были взяты отожженные при температуре 900° на протяжении 30, 50 и 70 h образцы C_z -кремния с рабочей поверхностью (111), использованные в работе [7]. Трехкristальный рентгеновский дифрактометр при брэгговском симметричном отражении от поверхности образцов $CuK_{\alpha 1}$ -излучения работал в режиме 2θ -сканирования. Следует отметить, что первые попытки вычисления размеров рассеивающих рентгеновское излучение образований и их распределения были выполнены Пателем [8,9] и Ларсоном [10]. Однако в этих работах использовались экспериментальные методы двухкristальной дифрактометрии и измерения интенсивности аномального прохождения рентгеновских лучей, которые не позволяют непосредственно определять долю диффузного рассеяния. Кроме того, для вычислений была использована фактически полукинематическая теория Дедерикса–Кривоглаза [11,12], существенно усовершенствованная в последующие годы [1,2]. В отличие от [7] мы стремились получить по возможности большее количество точек, особенно в области больших углов поворота образцов α . С учетом приведенных в [7] теоретических предпосылок для конкретного типа одномерных дефектов (преципитатов или дислокационных петель) отношение интегральных интенсивностей

диффузного и главного пиков дифрактограмм составляет

$$Q = \frac{R_D(\alpha)}{R_M} = \frac{2cm_0 \sin^2 2\theta_B j(k_0)\alpha^2}{\mu_0 |\chi_{Hr}|^2}, \quad (1)$$

где c — концентрация рассеивающих центров; θ_B — угол Брэгга; μ_0 — коэффициент поглощения; $|\chi_{Hr}|$ — модуль действительной части Фурье-компоненты восприимчивости кристалла χ_{Hr} ; m_0 — постоянная величина, равная в нашем случае 0.169 cm^{-1} . Исходя из приведенных в [12] данных $j(k_0) = B[AR^2\alpha^2 - \ln(R\alpha) - b]$, где R — радиус рассеивающих излучение центров в см, b — константа, равная 17.183 (в случае преципитатов) либо 16.835 (в случае дислокационных петель). Величины B и A , если рассеивающими центрами являются преципитаты, равны соответственно $2.32 \cdot 10^{39} R^{5.4}$ и $2.081 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, а в случае дислокационных петель $4.1036 \cdot 10^{30} R^4$ и $4.252 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Все коэффициенты в этих формулах вычислены при условии измерения угловых величин в радианах, а линейных — в сантиметрах. Те же размерности угловых и линейных величин использованы на рисунках. Таким образом, если подставить в выражение (1) входящие в него цифровые данные, при одновременном рассеянии излучения на преципитатах и дислокационных петлях получим

$$\begin{aligned} \frac{Q}{\alpha^2} &= 2.95 \cdot 10^{37} c_d R_d^4 [4.252 \cdot 10^{13} R_d^2 \alpha^2 \\ &\quad - \ln(R_d \alpha) - 16.835] + 1.98 \cdot 10^{46} R_p^{5.4} c_p \\ &\quad \times [2.081 \cdot 10^{14} R_p^2 \alpha^2 - \ln(R_p \alpha) - 17.183]. \quad (2) \end{aligned}$$

На этом основании в случае наличия одномерных дефектов одного типа нанесенные в координатах $Q/\alpha^2 - \ln \alpha$ экспериментальные данные должны укладываться на прямую, точка пересечения которой с осью абсцисс должна давать радиус, а наклон — концентрацию дефектов. Наличие двух прямых с разными углами наклона на подобных графиках (рис. 1) обычно трактуется как существование рассеяния от дислокационных петель (прямая с бóльшим углом наклона) и преципитатов.

Мы обратили внимание на то, что оба участка кривых не являются в точности прямыми. Последнее можно было объяснить наличием некоторого распределения рассеивающих центров обоих типов по размерам и по концентрациям. В этом случае выражение (2) должно представлять собой сумму членов с различными размерами дефектов и их концентрациями, т. е.

$$\begin{aligned} \frac{Q}{\alpha^2} &= 2.95 \cdot 10^{37} \sum_i c_{di} R_{di}^4 [4.252 \cdot 10^{13} R_{di}^2 \alpha^2 \\ &\quad - \ln(R_{di} \alpha) - 16.835] + 1.98 \cdot 10^{46} \\ &\quad \times \sum_k R_{pk}^{5.4} c_{pk} [2.081 \cdot 10^{14} R_{pk}^2 \alpha^2 - \ln(R_{pk} \alpha) - 17.183]. \quad (3) \end{aligned}$$

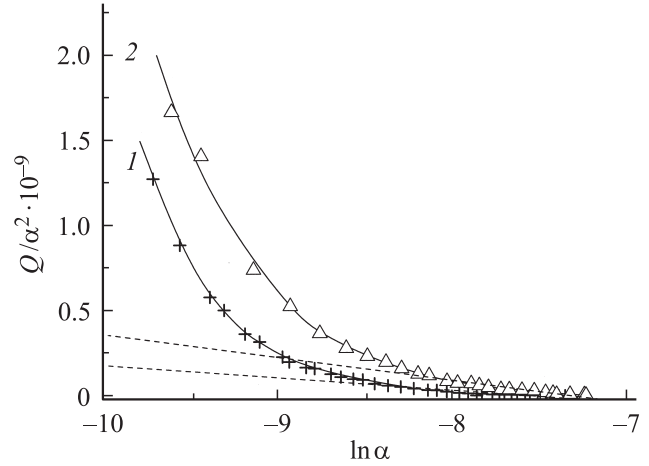


Рис. 1. Зависимость Q/α^2 от логарифма угла поворота образцов, прошедших отжиг в течение 50 (1) и 70 h (2). Штриховые кривые — расчет по формуле (1) в случае рассеяния излучения только на кластерах.

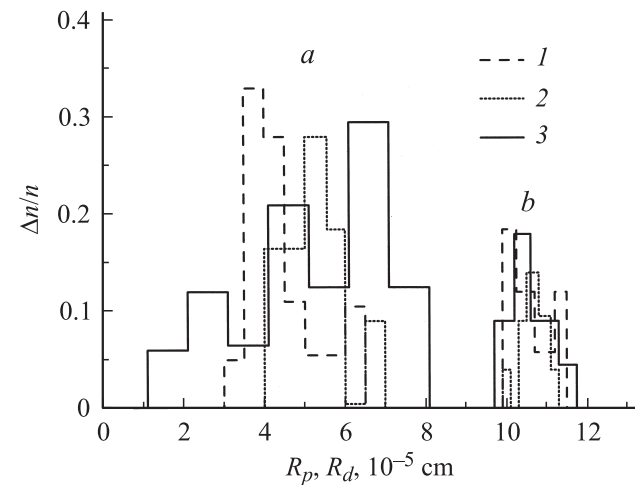


Рис. 2. Гистограмма распределения выявленных экспериментально преципитатов (группа кривых a) и дислокационных петель (группа кривых b) по радиусам. Время отжига, h: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70.

В [7] радиусы определялись по усредненным значениям $\ln \alpha_0$, при которых левая часть уравнения становится нулем. И в этом случае возможно использование такого приема вычислений. Однако экстраполировать на нуль следует прямую, проходящую через каждую пару экспериментальных точек в отдельности. В результате сначала получим набор экспериментальных данных, отвечающих правой, более пологой (кластерной) части кривых. Последнее связано с тем, что выражение $j(k_0)$ для дислокационных петель с размерами около 10^{-4} cm при $\ln \alpha$ около -8.5 уже становится нулевым. Группирование данных по интервалам изменения R , как обычно, дает возможность получить гистограмму распределения выявленных экспериментально преципитатов по размерам (рис. 2).

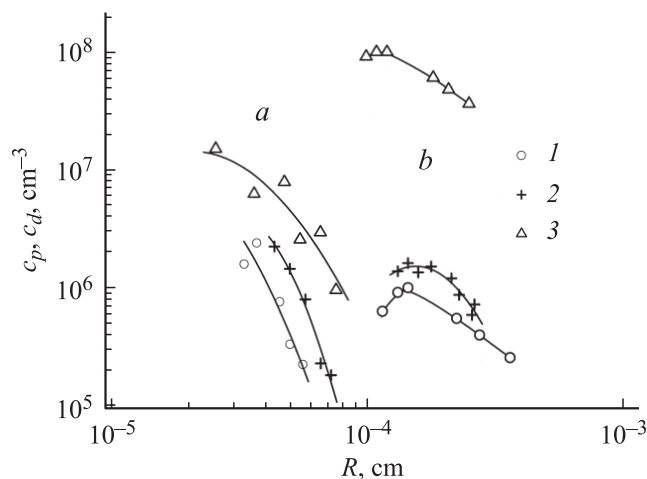


Рис. 3. Зависимость концентраций дефектов от их размеров. Группа кривых *a* — для преципитатов, группа кривых *b* — для дислокационных петель. Время отжига, *h*: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 70.

Подстановка полученных значений R с учетом их относительного количества в уравнение (3) позволяет вычислить концентрации преципитатов того или иного радиуса, а также суммарную концентрацию выявленных рентгенодифракционным методом локальных дефектов. Полученное распределение концентраций преципитатов в зависимости от их размеров представлено на рис. 3 (слева).

Пользуясь уравнением (3), можно продлить кривую Q/α^2 , соответствующую рассеянию излучения на кластерах, в область малых α (штриховые линии на рис. 1) и вычесть ее из экспериментальной кривой, полученной для данной области. Остальная часть будет отвечать дислокационному рассеянию. Поэтому, проделав аналогичную описанной процедуру вычислений, можно вычислить распределение по размерам и концентрациям дислокационных петель. Эти данные представлены на рис. 2 и 3.

3. Обсуждение полученных результатов

Таким образом, представленный вариант обработки дифрактометрических данных позволил не только вычислить усредненные размеры и концентрации образованных в результате распада твердого раствора кислорода в Cz -кремнии преципитатов и дислокационных петель, но и получить их распределения по размерам и концентрациям. Следует отметить, что усредненные размеры и суммарные концентрации дефектов практически совпадают с величинами, вычисленными нами ранее [7] с помощью более простой методики. Однако полученные распределения дефектов по размерам и концентрациям дают возможность прийти и к некоторым новым интересным, на наш взгляд, выводам. Прежде

всего следует отметить, что по мере уменьшения размеров концентрации кластеров резко возрастают, причем рентгенодифракционные данные не дают возможности в данном случае подойти к максимуму концентрационного распределения. Выявляемость центров рассеяния излучения резко сокращается с уменьшением их размеров и при их величине около 10^{-6} см практически становится нулевой. Это связано с весьма резкой зависимостью интенсивности диффузного рассеяния от размеров рассеивающих центров ($R^4 - R^6$). При температурах отжига менее 1000°C средние размеры преципитатов становятся субмикронными, а низкоразмерная часть распределения, вероятно, не выявляется. Возможно, поэтому в большинстве работ по рентгеновскому исследованию преципитации кислорода в кремнии используются длительные отжижки образцов при температурах около 1100°C [1,5].

Трудно получить и низкоразмерную часть концентрационного распределения дислокаций. Здесь также сказывается зависимость интенсивности рассеяния от размеров петель. При малых размерах последних она невысока, однако выявляемость низкоразмерных дислокационных петель все же выше, чем у кластеров, так как обычно $R_d > R_p$. Поэтому на кривых зависимости концентрации петель от их радиуса четко прослеживается максимум.

Интересно отметить, что с увеличением времени отжига кривые концентрационного распределения кластеров сдвигаются в область больших размеров, что закономерно, однако ведет к несколько неожиданному выводу. А именно, при одинаковых размерах дефектов у образцов, прошедших более длительный отжиг, концентрация кластеров возрастает. Последнее может означать лишь уменьшение со временем числа малоразмерных преципитатов и соответственно сдвиг колоколообразной кривой распределения в сторону больших R .

Следует также обратить внимание на то, что наиболее вероятные размеры дислокационных петель слабо зависят от времени отжига, а их концентрация при этом не только не уменьшается, но достаточно резко возрастает. По нашему мнению, это свидетельствует о том, что образование дислокационных петель при распаде твердого раствора кислорода связано как с процессами коагуляции внедренных атомов кремния, так и с их выдавливанием напряжениями, создаваемыми в окрестности кислородосодержащих преципитатов. Последние же возрастают с увеличением размеров коагуляции.

В заключение необходимо отметить, что точность полученных данных, как обычно при построении гистограмм, резко зависит от числа экспериментальных точек. Гистограмма превращается в кривую распределения лишь при числе последних порядка 100–150. Получить же такое количество точек при разных α очень сложно в связи с относительно малой интенсивностью первичного рентгеновского пучка, что не дает возможности использовать большие углы α поворота образца. Однако даже в нашем случае ограниченного статистического набора точек (порядка 25) совпадение вычисленных

по формуле (3) и экспериментальных величин Q/α^2 оказывается удовлетворительным. Это видно из рис. 1, где сплошными кривыми представлены вычисленные теоретические данные.

Список литературы

- [1] В.В. Немошкаленко, В.Б. Молодкин, С.И. Олиховский, Е.Н. Кисловский, Т.А. Грищенко, М.Т. Когут, М.В. Ковальчук, С.И. Харатьян, Г.В. Гринь. *Металлофизика* **15**, 11, 53 (1993).
- [2] E.N. Kislovskii, S.I. Olikhovskii, V.B. Molodkin, E.G. Len, E.V. Pervak. *Phys. Stat. Sol. (b)* **231**, 213 (2002).
- [3] P. Zaumseil, U. Winter, F. Cembali, M. Servidori, Z. Sourek. *Phys. Stat. Sol. (a)* **100**, 95 (1987).
- [4] В.Б. Молодкин, В.В. Немошкаленко, С.И. Олиховский, Е.Н. Кисловский, О.В. Решетник, И.П. Владимирова, В.П. Кривицкий, В.Ф. Мачулин, И.В. Прокопенко, Дж.Е. Айс, Б.К. Ларсон. *Металлофизика и новейшие технологии* **20**, 11, 29 (1998).
- [5] Е.М. Кисловский, С.И. Оліховський, В.Б. Молодкін, Е.Г. Лень, Т.П. Владімірова. *Металлофизика и новейшие технологии* **22**, 7, 21 (2000).
- [6] H. Bender. *Phys. Stat. Sol. (a)* **86**, 245 (1984).
- [7] Н.Н. Новиков, П.О. Теселько, О.В. Михалюк. *ФТТ* **49**, 208 (2007).
- [8] J.R. Patel. *J. Appl. Phys.* **44**, 3903 (1973).
- [9] J.R. Patel. *J. Appl. Cryst.* **8**, 186 (1975).
- [10] V.C. Larson. *J. Appl. Cryst.* **8**, 150 (1975).
- [11] P.H. Dederichs. *Phys. Rev. B* **4**, 1041 (1971).
- [12] М.А. Кривоглаз. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. *Наук. думка, Киев* (1983). 408 с.