

## WPLYW NAPROMIENIOWANIA NEUTRONAMI NA ZMIANY PARAMETRÓW SIECIOWYCH W MONOKRYSTALACH Si-Cz

**J. Kucytowski<sup>1a</sup>, K. Wokulska<sup>1b</sup>, A. Misiuk<sup>2c</sup> i C.A. Londos<sup>3d</sup>**

<sup>1</sup>Institut Nauki o Materiałach, Zakład Krystalografii, Uniwersytet Śląski, 40-007 Katowice, ul. Bankowa 12

<sup>2</sup>Institut Technologii Elektronowej, Zakład Wysokociśnieniowych Badań Półprzewodników,  
Al. Lotników 46, 02-688 Warszawa

<sup>3</sup>Uniwersytet Ateński, Wydział Fizyki, Panepistimiopolis, Zografos, Ateny 157 84, Grecja

*Keywords: neutron irradiation, Si-Cz, lattice parameter, oxygen precipitation*

a) kucyto0@alpha.net.pl, b) wokulska@us.edu.pl, c) misiuk@ite.waw.pl, d) hlondos@cc.uoa.gr

Rozwój technologii monokryształów, szczególnie w dziedzinie półprzewodników wymaga coraz lepszych technik dla subtelnej charakterystyki strukturalnej. W niemal doskonałych kryształach nawet niewielkie ilości defektów punktowych w postaci obcych atomów, wakansów lub ich klastrów wprowadzają niejednorodność gęstości elektronowej, dzięki czemu możliwe jest wyznaczenie niezwykle małych zmian parametrów sieciowych.

W monokryształach krzemu otrzymanych metodą Czochralskiego największe znaczenie na zmiany parametrów sieciowych odgrywa tlen, który jest wprowadzony w trakcie ich hodowli. Znajduje się on głównie w pozycjach międzywęzłowych ( $O_I$ ), a jego koncentracja nie przekracza  $c_o = 1.5 \times 10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> [1].

Wyrzeczanie krzemu w wysokich temperaturach  $T > 400^\circ\text{C}$  prowadzi do tworzenia się wydzieleni tlenowych o różnych rozmiarach (10-12 mikrometrów) i możliwych do wystąpienia pętli dyslokacyjnych, a także innych defektów punktowych [2].

Pod wpływem zwiększonego ciśnienia tlen opuszcza swoje pozycje międzywęzłowe. Efekt ten jest silnie obserwowany w temperaturach  $900-1000^\circ\text{C}$  [3]. Zwiększone ciśnienie powoduje wzrost promieni efektywnych tlenu międzywęzłowego i jego oddziaływanie z centrami nukleacji, które są generowane po wygrzewaniu w wysokich temperaturach i ciśnieniu hydrostatycznym (HT-HP) [4].

W monokryształach krzemu napromieniowanych wysokoenergetycznymi neutronami lub elektronami wzrasta liczba defektów punktowych (wakansów i defektów międzywęzłowych). Wakanse mogą łatwo oddziaływać z atomami tlenu tworząc w efekcie defekty typu wakans – tlen (VO), dimery tlenowe ( $\text{VO}_2$ ) i inne defekty typu  $V_nO_m$  [5-7].

Monokryształy Si-Cz zorientowane (111) o początkowej koncentracji tlenu  $c_o = 9.5 \times 10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> były napromieniowane szybkimi neutronami o energii  $E = 5$  MeV z dozą  $D = 1 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. Następnie nienapromieniowane monokryształy (1,2) i napromieniowane

neutronami (3,4) były wygrzewane przez 5 godzin w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  odpowiednio pod ciśnieniem  $10^5$  Pa (1,4) i  $1.1$  GPa (2,3). Dodatkowo jeden z monokryształów (R) nie został poddany wygrzewaniu i napromieniowaniu, natomiast drugi (RN) został tylko napromieniowany neutronami ( $D = 5 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>).

Parametry sieciowe były mierzone na symetrycznym refleksie  $444 \text{ CuK}\alpha_1$ ,  $\lambda = 0.15405929 \pm 5 \times 10^{-7}$  nm [8] przy użyciu precyzyjnej metody pomiaru parametrów sieciowych – metody Bonda [9]. Dla każdego z kryształów przeprowadzono analizę statystyczną wyników. Błąd względny wynosił  $\Delta a/a = 3 \times 10^{-7}$  nm. Parametry sieciowe były skorygowane do temperatury  $20^\circ\text{C}$  stosując liniowy współczynnik ekspansji sieci  $\alpha$  [10]:

$$\alpha = [2.51 + 0.0087(T - 293.0) \text{ K} \pm 0.05] \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad (1)$$

Analiza błędów systematycznych została dokładnie opisana w [11].

Na zmianę parametrów sieciowych mają wpływ takie czynniki jak: refrakcja promieni rentgenowskich, rozbieżność pozioma i pionowa wiązki rentgenowskiej, absorpcja w kryształach i inne. Czynniki te należało uwzględnić przy wyznaczaniu parametrów sieciowych. Sumaryczna wartość tych poprawek wyniosła  $\Sigma \Delta a = 5.76 \times 10^{-6}$  nm.

Tabela 1 przedstawia parametry sieciowe badanych monokryształów Si-Cz. Na podstawie zmian parametrów sieciowych i korzystając z [12] wyznaczono koncentrację tlenu:

$$\Delta a/a_p = \beta N_i \quad (2)$$

gdzie:  $\Delta a/a_p$  jest względną zmianą parametrów sieciowych pod wpływem domieszki,  $a_p$  jest parametrem sieciowym doskonałego monokryształu Si,  $a_p = 5.43098367 \pm 5.2 \times 10^{-7}$  nm (pod normalnym ciśnieniem i w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ ) [13],  $\beta$  - współczynnikiem kontraktacji sieci (dla tlenu  $\beta = 4.4 \times 10^{-24}$ ) [13].

Koncentracja tlenu w monokryształach Si:Cz i jego wytrącanie, które zachodzi w temperaturach podwyższonych jest uzależniona od sposobu jego hodowli i warunków wygrzewania. Monokryształy otrzymane metodą Czochralskiego można traktować jako przesycony roztwór stały tlenu znajdujący się w matrycy Si. W niewygrzewanym Si-Cz atomy tlenu międzywęzłowego ( $O_I$ ) rozmieszczone są równomiernie. Część z  $O_I$  może znajdować się również w skupiskach tlenkowych. W temperaturach około 970°C tworzą się skupiska tlenowe, które wykazują aktywność elektryczną. Ich aktywność zanika jednak w temperaturach wyższych od 1100°C.

W badanych monokryształach Si-Cz nie napromieniowanych neutronami i wygrzewanych pod zwiększonym ciśnieniem zaobserwowano obniżenie się parametru sieciowego w porównaniu do próbki referencyjnej R (Tabela 1), przy równoczesnym obniżaniu się koncentracji tlenu. Jest to wynikiem naprężeń sieci, które zachodzą podczas wytrącania się tlenu w Si-Cz. Naprężenia te mogą zmieniać szybkość dyfuzji tlenu międzywęzłowego i innych domieszek.

Napromieniowanie monokryształów Si-Cz neutronami wprowadza do nich dodatkowe defekty punktowe (klaster tlenowe o znikomych rozmiarach) i pętle dyslokacyjne. Powoduje to w efekcie wzrost parametrów sieciowych ( $\Delta a_{R-RN} = +7 \times 10^6 \text{ \AA}$ ). Jednak podczas wygrzewania napromieniowanych monokryształów Si pod ciśnieniem hydrostatycznym, podobnie jak to miało miejsce w przypadku kryształów nienapromieniowanych następuje wytrącanie się tlenu, przez co parametr sieciowy maleje ( $\Delta a_{RN-4} = -2.3 \times 10^5 \text{ \AA}$ ). Zwiększenie ciśnienia podczas wygrzewania monokryształów napromieniowanych neutronami spowodowało wzrost parametru sieciowego ( $\Delta a_{3-4} = +1.4 \times 10^5 \text{ \AA}$ ) przy równoczesnym wzroście koncentracji tlenu ( $\Delta c_o = +5.85 \times 10^{17} \text{ at/cm}^3$ ).

Reasumując parametry sieciowe monokryształów Si-Cz są silnie uzależnione nie tylko od zastosowanego ciśnienia ich wygrzewania, ale również od stopnia ich

napromieniowania. W przypadku monokryształów Si-Cz napromieniowanych neutronami widoczny jest większy wpływ ciśnienia na zmianę parametrów sieciowych, niż ma to miejsce w przypadku monokryształów nienapromieniowanych neutronami.

#### Literatura:

- [1] L.V. Antonova, L.I. Fedina, A. Misiuk, V.P. Popov, S.S. Shaimeev, w: *Proc. XVI-th Conf. on Appl. Crystallography*, World Scientific, Singapore 1994, 324.
- [2] A.A. Groza, E.F. Venger, V.I. Varnina, R.Yu.Holiney, P.G. Litovehenko, L.A. Matveeva, A.P. Litovchenko, M.I. Starchik, V.I. Sugakov, G.G. Shmatko, *Semicond Phys., Quant. Electron. Optoelectron.* **4** (2001) 152.
- [3] A. Misiuk, H.B. Surma, J. Bak-Misiuk, M. Lopez, A. Romano-Rodriguez, J. Härtwig, *J. Alloys Compd.* **328** (2001) 90.
- [4] A. Misiuk, H.B. Surma, J. Jun, J. Bak-Misiuk, J. Domagala, I.V. Antonova, V.P. Popov, A. Romano-Rodriguez, M. Lopez, *J. Alloys Compd.* **286** (1999) 258.
- [5] B. Svenson, J.L. Lindstrom, *Phys. Rev.* **B34** (1986) 200.
- [6] I.A. Buyanova, B. Monemar, J.L. Lindstrom, T. Hallberg, L.I. Murin, V.P. Markevich, *Mater. Sci. Eng. B* **72** (2000) 146.
- [7] L.G. Frytos, G.J. Georgiu, C.A. Londos and V.V. Emtsev, *Physica B* **273-274** (1999) 312.
- [8] G. Hölzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, *Phys. Rev. A* **56** (1997) 4554.
- [9] W.L. Bond, *Acta Crystallogr.* **13** (1960) 814.
- [10] Y. Okada, Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.* **56** (1984) 314.
- [11] J. Härtwig, S. Grosswig, *phys. stat. sol. (a)* **115** (1989) 369.
- [12] J. Kucytowski, K. Wokulska, *Cryst. Res. Technol.* **40** (2005) 424.
- [13] D. Windisch, P. Becker, *phys. stat. sol. (a)* **118** (1990) 379.

Tabela 1. Wyniki badań kryształów Si-Cz.

Kryształ	Opis: Wygrzewanie i napromieniowanie	$a$ [ $\text{\AA}$ ] $\pm 3 \times 10^{-6} \text{ \AA}$	$\Delta a$ R [ $\text{\AA}$ ]	$\Delta a$ RN [ $\text{\AA}$ ]	$c_o$ [ $\text{at/cm}^3$ ]
R	Monokryształ niewygrzewany i nienapromieniowany neutronami	5. 431 017	-	-	$1.39 \times 10^{18}$
RN	Monokryształ niewygrzewany, napromieniowany neutronami ( $D=5 \times 10^{16} \text{ cm}^2$ )	5. 431 024	-	-	$1.68 \times 10^{18}$
1	Monokryształ nienapromieniowany, wygrzewany w 1000°C, $p=10^5 \text{ Pa}$ , $t=5 \text{ godz.}$	5. 431 005	$-1.2 \times 10^{-5}$	-	$8.93 \times 10^{17}$
2	Monokryształ nienapromieniowany, wygrzewany w 1000°C, $p=1.1 \text{ GPa}$ , $t=5 \text{ godz.}$	5. 431 002	$-1.5 \times 10^{-5}$	-	$7.67 \times 10^{17}$
3	Monokryształ napromieniowany neutronami ( $D=1 \times 10^{17} \text{ cm}^2$ ), wygrzewany w 1000°C, $p=1.1 \text{ GPa}$ , $t=5 \text{ godz.}$	5. 431 015	-	$-9 \times 10^{-6}$	$1.31 \times 10^{18}$
4	Monokryształ napromieniowany neutronami ( $D=1 \times 10^{17} \text{ cm}^2$ ), wygrzewany w 1000°C, $p=10^5 \text{ Pa}$ , $t=5 \text{ godz.}$	5. 431 001	-	$-2.3 \times 10^{-5}$	$7.25 \times 10^{17}$