



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42618 (13) A

(51) 7 G01N23/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ОЦІНКИ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ КРИСТАЛІВ

(21) 2001053302

(22) 16 05 2001

(24) 15 10 2001

(33) UA

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р.

(72) Новиков Микола Миколайович, Теселько Петро Олексійович, Сушко Володимир Георгійович, Ременюк Петро Іванович

(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, UA

(57) Спосіб інтегральної оцінки структурної досконалості кристалів, що полягає в реєстрації рентгеновської дифрактограми та визначенні ступеню досконалості кристалу з відношення інтенсивностей

розсіяння променів, який відрізняється тим, що від поверхні досліджуваного кристала записують трикристалну рентгеновську дифрактограму по методу Бреґґа в області кута повороту зразка α , при якому роздільно спостерігають дифузний та головний максимуми інтенсивності і реєструють пікові значення дифузного I_D та головного I_M максимумів інтенсивності, встановлюють співвідношення між ними і при відношенні $I_D/I_M \approx 0$ кристали оцінюють як структурно досконалі, при $I_D/I_M > 1$ кристали оцінюють як сильно порушені, а при $0 < I_D/I_M < 1$ кристали оцінюють як реально ретельно виготовлені

Винахід належить до області рентгенодифракційних методів контролю структурної досконалості реальних монокристалів і може бути використаний при серійному виготовленні напівпровідникових і оптоелектронних приладів на їх основі.

Відома велика кількість способів контролю структурної досконалості кристалів. Серед них чільне місце посідають рентгеновські методики [1]. В міру удосконалення техніки при цьому використовувалися одно-, дво-, і, нарешті, трикристалні дифрактометри. Їхньою суттєвою особливістю є можливість експериментального розділення когерентної і дифузної частин розсіяння, що досягається лише за допомогою складної математичної обробки даних в поєднанні з конкретною фізичною моделлю центрів, які розсіюють випромінювання.

Відомо спосіб інтегральної оцінки структурної досконалості напівпровідникових кристалів і приладних матриць, що полягає в реєстрації від поверхні досліджуваного зразка трикристалної рентгеновської дифрактограми за методом Бреґґа і розрахунку по ній дифракційних характеристик матеріалу (наприклад, статичного фактора Дебая-Валлєра) [2].

Недоліками відомого способу є недостатня точність, складність і трудомісткість.

Недостатня точність обумовлена ускладненням виділення інформативної частини кривої розсіяння. У випадку роботи з структурно досконалими кристалами, якими є напівпровідникові матеріали, доводиться мати справу з порівняно невеликими інтегральними інтенсивностями дифузного

розсіяння на фоні значних когерентних максимумів. Основну інформацію про структурну досконалість кристалу несе дифузна частина розсіяння, тим самим і визначається необхідність по можливості більш точного її вимірювання.

Складність і трудомісткість подібної оцінки структурної досконалості обумовлена тим, що оцінка структурної досконалості матеріалу базується на обчисленні величин чисто дифракційних характеристик - коефіцієнта додаткового розсіяння рентгеновських променів структурними дефектами μ_{ds}^0

та e^{-L} - статичного фактора Дебая-Валлєра. Навіть при використанні трикристалної рентгеновської дифрактометрії, в якій когерентне і дифузне розсіяння експериментально розділяються, визначення цих характеристик пов'язане з побудовою певної теоретичної моделі і має велику кількість операцій при обчисленні.

Відомо спосіб оцінки структурної досконалості монокристалів по відношенню інтегральних інтенсивностей дифрагованого випромінювання спеціально підібраної довжини хвилі від досліджуваного і досконалого еталонного кристалів [3]. За більшістю спільних ознак і характером задачі, що вирішується, цей спосіб обрано нами за прототип.

Недоліками способу-прототипу є

- складність процесу вимірювання, пов'язана з використанням однокристалного дифрактометра в геометрії Ланґа. Дослідження на просвіт передбачає необхідність спеціального підбору робочої довжини хвилі, а також виготовлення зраз-

(19) UA (11) 42618 (13) A

ків, обмежених різними для різних матеріалів границями товщини, що залежала від коефіцієнта поглинання рентгенівських променів матеріалом,

- обмежена точність оцінок досконалості, пов'язана з використанням спеціального зовнішнього еталону,

- обмежені можливості способу та недостатня експресність, зумовлені необхідністю виготовлення спеціальних зразків та визначення відношення інтегральних інтенсивностей дифрагованих зразком і еталоном променів, за яким визначається статичний фактор Дебая-Валлера, який, з одного боку, не має прямого зв'язку з концентрацією присутніх в зразку дефектів, а з іншого, для його визначення потрібно мати розподіл інтенсивності по кутах, тобто фактично робити вимірювання в багатьох точках, що не може бути виконане експресно

В основу винаходу покладено завдання удосконалити спосіб інтегральної оцінки структурної досконалості кристалів, використовуючи трикристалну дифрактометрію в геометрії Брега в області значних кутів повороту зразка, при яких можливе роздільне спостереження дифузного, побічного і головного максимумів, шляхом реєстрації пікової інтенсивності дифузного і головного максимумів визначити по відношенню цих інтенсивностей ступінь досконалості кристалів, що дозволяє підвищити точність оцінки досконалості, виконувати дослідження на зразках довільної товщини, підвищити експресність методу

Поставлена задача досягається тим, що в спосіб інтегральної оцінки структурної досконалості кристалів, що полягає в реєстрації рентгенівської дифрактограми та визначенні ступеню досконалості кристалу з відношення інтенсивностей розсіяння променів, згідно з винаходом, що пропонується, від поверхні досліджуваного кристалу без його руйнування записують трикристалну рентгенівську дифрактограму за методом Брега, повертаючи зразок визначають кут α , при якому роздільно спостерігають дифузний головний та побічний максимуми інтенсивності і реєструють пікові значення дифузного I_D та головного I_M максимумів інтенсивності, встановлюють співвідношення між ними і при відношенні $I_D/I_M \approx 0$ кристали оцінюють як структурно досконалі, при $I_D/I_M > 1$ кристали оцінюють як сильно порушені, а при $0 < I_D/I_M < 1$ кристали оцінюють як реальні ретельно виготовлені

Порівняно з відомими способами, в яких використовуються спеціально виготовлений еталон для оцінки досконалості, в запропонованому способі як еталон виступає максимум когерентного розсіяння, який легко фіксується при трикристалному дослідженні. В цьому випадку відпадає і необхідність виміру інтенсивності падаючого пучка, а одночасно, - необхідність визначення інтегральної, з врахуванням кутового розподілу, інтенсивності розсіяння. Отже, потреба в знятті конкретної кривої розподілу відсутня, і оцінка структурної досконалості зразка може бути зроблена експресно, по одному виміру величини відношення пікових інтенсивностей дифузного I_D і головного I_M максимумів при вибраному постійному значенні кута повороту зразка α . Суттєво, що при цьому частка від ділення I_D/I_M може змінюватися від майже нуля в струк-

турно досконалих зразках до значних величин (в принципі, до нескінченності) в сильно порушених кристалах. Останнє пов'язане з тим, що з зростанням недосконалості одночасно зростає величина I_D і зменшується I_M , що забезпечує широкий інтервал змін I_D/I_M , а отже, високу чутливість структурного аналізу. Відношення I_D/I_M не залежить від інтенсивності падаючого на кристал пучка і від втрат енергії на монохроматорі і аналізаторі приладу. Тому оцінка структурної якості досліджуваних зразків може виконуватися в будь-якому режимі роботи рентгенівської трубки і на будь-якому трикристалному дифрактометрі, а одержані результати при цьому виявляються порівняльними.

Того як теоретичні співвідношення одержані для пікових інтенсивностей дифузного I_D та головного I_M максимумів дифрактограми [2] мають вигляд

$$I_D = PE^2 C^2 m_0 B_0 F_d / 2m \sin 2\vartheta_B \sin \vartheta_B \alpha,$$

$$I_M + PC^2 |\chi_{hr}|^2 E^2 / 4 \sin^2 2\vartheta_B \alpha^2,$$

тоді

$$I_D / I_M = 2\alpha \sin 2\vartheta_B m_0 B_0 F_d / |\chi_{hr}|^2 \sin \vartheta_B m,$$

де P - пропорційний I_0 множник, який враховує втрати інтенсивності при відбитті рентгенівських променів від монохроматора і аналізатора дифрактометра, E - статичний фактор Дебая-Валлера, пов'язаний з відхиленням атомів з рівноважних положень в решітці, C - поляризаційний множник, c - концентрація дефектів в кристалі, m_0 - постійна величина (для кремнію вона дорівнює 0,169), ϑ_B - кут Брега (при відбитті (111) для кремнію на мідному випромінюванні, він складає $14,217^\circ$), χ_{hr} - дійсна частина Фур'є компоненти сприйнятливості кристалу, B_0 - певна функція, залежна, в основному, від типу та розмірів центрів, що розсіюють, та пружних властивостей матеріалу, F_d та m - екстинкційний множник та інтерференційний коефіцієнт поглинання дифузно розсіяних хвиль.

Вибір граничних значень I_D/I_M при оцінці структурної досконалості кристалів, обумовлений таким при обраних значеннях кутів повороту зразка α величина I_D/I_M залежить від концентрації дефектів та їх типу. Значення величини I_D/I_M при малих α визначається величиною частки F_d/m і залежить від інтегральної структурної досконалості кристалу. В залежності від ступеня досконалості досліджуваних зразків величини I_D/I_M при конкретному α виявляються суттєво різними.

При значеннях відношення I_D/I_M , близьких до нуля, інтенсивність розсіяних від дефектів променів I_D майже дорівнює нулю, що обумовлене низькою концентрацією центрів, що розсіюють. Отже, кристали оцінюють як структурно досконалі.

При $I_D/I_M > 1$ інтенсивність дифузно розсіяних від дефектів променів вища від інтенсивності головного максимуму, тому концентрація в зразку центрів, що розсіюють, є значною, а отже, кристали оцінюють як сильно порушені.

При значеннях $0 < I_D/I_M < 1$ інтенсивність головного максимуму вища від інтенсивності дифузно розсіяних від дефектів променів, тобто концентрація дефектів незначна, отже, кристали оцінюються як реальні ретельно виготовлені.

Ознаки, які відрізняють спосіб, що пропонується, від прототипу, не виявлені в інших технічних рішеннях даної галузі техніки і забезпечують прояв нових властивостей, а саме використання значень I_D/I_M як внутрішнього еталону і, як наслідок, підвищення експресності, точності та розширення можливостей способу. Його суттєві ознаки - обчислення по одній рентгенограмі частки від ділення I_D/I_M , співставлення одержаної величини з певним експериментально визначеним для конкретних умов виробництва значенням і оцінка за цими даними структурної досконалості зразків є новими, що не використовувалися в жодному з відомих раніше способів.

Запропонований спосіб інтегральної оцінки структурної досконалості напівпровідникових кристалів приладних матриць було реалізовано таким чином: порівнювали кристали кремнію різного ступеня дефектності. Порівнювали досконалі кристали, вирощені за методом Чохральського та безтигельної зонної плавки, що використовуються для створення напівпровідникових приладів, які було виготовлено і хімічно відпопоровано в заводських умовах. Кристали попіривалися пастою АСМ-1/0 на тканині і на склі з метою створення різної потужності порушеного шару, а перші також відпалювалися протягом 6,5 год при 1100°C з метою часткового розпаду твердого розчину кисню і виділенню з нього в об'ємі преципітатів типу SiO_x .

Для досліджень було використано трикристальний напівавтоматичний бездисперсійний рент-

генівський дифрактометр в геометрії Бреґга з монохроматором і аналізатором, виготовленими з високодосконалих кристалів кремнію безтигельної зонної плавки. Використовувалися $Si_{K\alpha 1}$ та $Mo_{K\alpha 1}$ випромінювання при відбитті (111) та (400) від поверхні зразків. Дифрактограми знімалися поблизу положення Бреґга при повороті зразка в додатний і від'ємний бік до 200-250" з кроком повороту 5-10". Спостерігали три максимуми інтенсивності. Перший знаходився поблизу точного бреґгівського положення кристала-аналізатора. Його висота I_D є піковою інтенсивністю дифузного розсіяння падаючого випромінювання зразком. Другий відповідав повороту аналізатора на кут α відхилення зразка від точного бреґгівського положення. Це був побічний пік, і його інтенсивність залежала від параметрів першого кристала-монохроматора. Головний пік висоти I_M , зв'язаний з когерентним (бреґгівським) відбиттям випромінювання від зразка, спостерігався при повороті аналізатора на кут 2α . Відшукувалися величини I_D/I_M для кожного з кутів повороту зразка α , кожного з підготовлених зразків.

В результаті виконаних досліджень було встановлено, що спостерігається незначне зростання величини I_D/I_M з ростом α . В залежності від ступеня досконалості досліджуваних зразків величини I_D/I_M при конкретному α виявляються суттєво різними. В таблиці наведені приклади оцінки структурної досконалості кристалів різного типу.

Таблиця

Значення I_D/I_M для різних зразків кремнію при $\alpha=20''$

№ прикладу	Зразок	I_D/I_M	Оцінка структурної досконалості
Приклад 1	Кристали, вирощені методом безтигельної зонної плавки, хімічне попіривання з видаленням шару товщиною 30 мкм	0-0,05	Структурно досконали
Приклад 2	Кристали Чохральського, КДБ-2,0, хімічне попіривання з видаленням шару товщиною 30 мкм	0,3-0,4	Реальні ретельно виготовлені
Приклад 3	Кристали Чохральського, КДБ-2,0, хімічне попіривання з видаленням шару товщиною 30 мкм, попіривання пастою АСМ-1/0 на тканині на склі	0,9-1,0 3,5-3,6	Помірно порушені Сильно порушені
Приклад 4	Кристали Чохральського, КДБ-2,0, хімічне попіривання з видаленням шару товщиною 30 мкм, сильно порушена поверхня, попіривання пастою АСМ-10/14 на склі	>100	Дуже сильно порушені
Приклад 5	Кристали Чохральського, КДБ-2,0, хімічне попіривання з видаленням шару товщиною 30 мкм, відпалені при 1100°C 5-10 год	(2,0-3,0)±0,1	Сильно порушені
Приклад 6	Кристали Чохральського, КДБ-2,0, хімічне попіривання з видаленням шару товщиною 30 мкм, попіривання пастою АСМ-1/0, відпалені лазером, потужність 10^5 Дж/м ²	<0,5	Реальні ретельно виготовлені

Таким чином, наведені приклади підтверджують, що відношення I_D/I_M дійсно є високочутливою характеристикою досконалості не лише об'єму, але й поверхні досліджуваних кристалів.

Оцінка структурної досконалості може бути виконана по одному виміру при фіксованому значен-

ні α , оскільки залежність I_D/I_M від α незначна. На виконання витрачається всього 2-3 хв часу. Порівняно з відомим способом-прототипом, навіть якщо не враховувати витрати часу на підбір випромінювання потрібної довжини хвилі і пов'язану з цим можливу заміну рентгенівських трубок на дифрак-

тометри, зняття двох дифрактограм (з еталону і зразка) призведе до подвоєних витрат часу порівняно з запропонованим способом. Врахування ж часу? потрібно для заміни джерел випромінювання, виконання необхідних розрахунків значно підвищить час вимірювання.

Точність визначення ступеня дефектності кристалів - густини дислокацій в способі-прототипі [3] складає 10%. Точність інтегральної оцінки ступеня структурної досконалості кристалів в запропонованому способі значно вища, бо пікові значення інтенсивності на дифрактограмі можна виміряти з похибкою? меншою за 1%, якщо використати оптимальний час набору імпульсів на лічильнику. При оцінці ж $I_{\text{дм}}$ з однієї дифрактограми точність інтегральної оцінки практично не залежить від стабільності роботи рентгенівської установки і навіть від якості юстування зразка.

Таким чином, порівняно з відомими, запропонований спосіб дозволяє підвищити точність інтегральної оцінки структурної досконалості кристалів в декілька разів і збільшити експресність вимірю-

вань більш ніж вдвічі. Запропонована методика дозволяє проводити дослідження на зразках довільної товщини і оцінювати одночасно і ступінь досконалості поверхні кристалів, чого не можна зробити за відомими способами.

Джерела інформації

1. Мачулін В.Ф., Хрупа В.И. Рентгеновская диагностика структурного совершенства слабо искаженных кристаллов – Киев: Наукова думка, 1995 – С. 191.
2. Молодкин В.Б., Немошкленко В.В., Олиховский С.И. и др. Теоретические и экспериментальные принципы дифференциально-интегральной трехкристалльной X-лучевой дифрактометрии несовершенных монокристаллов - Металлофизика и новейшие технологии – 1998 - 20, 11 - С. 29-40.
3. А.с. № 1255906 СССР ^{МПК5} G01N23/20 Способ контроля структурного совершенства кристаллов. Даценко Л.И., Гуреев А.Н. и др. - Бюллетень изобретений, 1986 - 33 - С. 168.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8
Обсяг _____ обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180
(044) 268-25-22
