



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 77223

(13) C2

(51) МПК (2006)  
G01N 23/20МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ІНТЕГРАЛЬНОЇ ОЦІНКИ СТРУКТУРНОЇ ДОСКОНАЛОСТІ КРИСТАЛІВ

1

(21) 20040604519

(22) 10.06.2004

(24) 15.11.2006

(46) 15.11.2006, Бюл. №11, 2006р.

(72) Макара Володимир Арсенійович, Новиков Ми-  
кола Миколайович, Теселько Петро Олексійович(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

(56) UA 42618, 07.11.2003

SU 1255906, 07.09.1984

SU 1226209, 23.04.1986

US 4128762, 05.12.1978

GB 1414572, 19.11.1979

EP 0207863, 07.01.1987

SU 1651173, 27.01.1989

(57) Спосіб інтегральної оцінки структурної доско-  
налості кристалів, що включає реєстрацію рентге-  
нівської двокристалльної дифрактограми, який **від-  
різняється** тим, що від поверхні досліджуваного  
кристала записують криву коливання в геометрії

2

Брега, реєструють максимальне значення її інте-  
нсивності  $R_m$  та її ширину поблизу підніжжя на  
рівні  $0,2R_m$ , встановлюють співвідношення між  
ними, а ступінь досконалості кристалів визначають  
за значенням  $\frac{d}{R_m}$ , де  $d$  - ширина кривої коли-

вань на рівні  $0,2R_m$ , при цьому за умови  $\frac{d}{R_m} \approx 10$

кристали оцінюють як структурно досконалі, при  
значеннях співвідношення у межах  $10 < \frac{d}{R_m} < 20$  -

як слабо порушені, а за умови  $\frac{d}{R_m} > 20$  - тим

більш порушеними, чим більше  $\frac{d}{R_m}$ .

Винахід належить до області рентгенодифрак-  
ційних методів контролю структурної досконалості  
реальних монокристалів і може бути використаний  
при серійному виготовленні напівпровідникових і  
оптоелектронних приладів, дозволяючи автомати-  
зацію процесу контролю.

Відомо, що серед численних способів контро-  
лю структурної досконалості чільне місце посіда-  
ють рентгенівські методики [1]. В міру удоскона-  
лення техніки при цьому використовувалися одно-,  
дво- і, навіть, трикристалні дифрактометри [2].  
Відомо спосіб інтегральної оцінки структурної дос-  
коналості напівпровідникових кристалів і прилад-  
них матриць, що полягає в реєстрації рентгенівсь-  
кої трикристалльної дифрактограми по методу  
Брега та визначення ступеня структурної доско-  
налості кристала з відношення пікових значень  
дифузного та головного максимумів [3].

Недоліками відомого способу є складність,  
трудомісткість і неможливість автоматизації, тобто  
використання для здійснення потокового контро-  
лю. Складність і трудомісткість подібної оцінки  
структурної досконалості обумовлена тим, що во-

на базується на використанні рентгенівської три-  
кристалльної дифрактометрії, яка потребує надточ-  
ного гоніометричного обладнання в поєднанні з  
потужними джерелами рентгенівського випромі-  
нювання (найкраще синхротронного типу). Завдяки  
його великій вартості та складності обслуговуван-  
ня таке обладнання може бути використаним ли-  
ше у великих наукових лабораторіях (в Україні  
працюють лише 4 трикристалні дифрактометри).

В той же час досить поширеним, відносно про-  
стим і недорогим способом рентгенівських дослі-  
джень є двокристална дифрактометрія. Тут диф-  
рактограма, або як її звуть крива коливання,  
знімається при фіксованому відбитті рентгенівсь-  
ких променів від певної заздалегідь визначеної  
площини кристалу і послідовних невеликих пово-  
ротах останнього відносно 2 брегівського поло-  
ження. При цьому лічильник має широко відкрите  
вікно і фіксується в положенні максимального від-  
биття від кристалу, що аналізується. Завдяки  
всьому сказаному інтенсивність відбиття виявля-  
ється досить великою (до 70-90% інтенсивності  
падаючого на зразок випромінювання) і її вимірю-

(13) C2

(11) 77223

(19) UA

вання не викликає труднощів. Криві коливання, як правило, мають  $\delta$ -подібну форму, уширюють при дослідженні порушених кристалів і навіть стаючи двогорбими при певній втраті зразками монокристалічності. Однак уширення кривих буває невеликим, особливо коли мова йде про діагностику слабопорушених кристалів, що має місце в напівпровідниковій промисловості, тому фіксувати його важко.

Відомо спосіб оцінки структурної досконалості монокристалів по відношенню інтегральних інтенсивностей дифрагованого випромінювання спеціально підібраної довжини хвилі від досліджуваного і досконалого еталонного кристалів [4]. За характером задачі, що вирішується, цей спосіб обрано нами за прототип. Недоліками способу-прототипу є:

- складність процесу вимірювання, пов'язана з використанням однокристалального дифрактометра в геометрії Ланга. Дослідження на просвіт передбачає необхідність спеціального підбору робочої довжини хвилі, а також виготовлення зразків 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 еталонном променів, за яким визначається статичний фактор Дебая-Валлера, котрий 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 виконано експресно.

В основу винаходу покладено завдання удосконалити і водночас спростити спосіб інтегральної оцінки структурної досконалості кристалів використовуючи двокристалну геометрію зйомки по Бреггу шляхом запису кривої коливання і реєстрації максимального значення інтенсивності та ширини її поблизу підніжжя, а ступінь досконалості визначати по відношенню цих величин, що дозволяє підвищити чутливість і точність оцінки досконалості, виконувати дослідження на зразках довільної товщини, підвищити експресність методу, дає можливість автоматизувати його і, отже, рекомендувати для поточного контролю.

Поставлена задача досягається тим, що в способі інтегральної оцінки структурної досконалості кристалів, що включає реєстрацію рентгенівської двокристалної дифрактограми, згідно винаходу що заявляється, від поверхні досліджуваного кристалу записують криву коливання в геометрії Брегга, реєструють максимальне значення її інтенсивності  $R_m$  та ширину поблизу підніжжя на рівні  $0,2R_m$ , встановлюють співвідношення між ними, а ступінь досконалості кристалів визначають за значенням  $\frac{d}{R_m}$ , де  $d$  - ширина кривої на рівні

$0,2R_m$ , при цьому при  $\frac{d}{R_m} \approx 10$  кристали оцінюють як структурно досконалі, при  $10 < \frac{d}{R_m} < 20$  як

слабо порушені, при  $\frac{d}{R_m} > 20$  тим сильніше по-

рушені, чим більше  $\frac{d}{R_m}$ .

Порівняно з відомими способами, в яких використовується спеціально виготовлений еталон, для оцінки досконалості в запропонованому способі виступає максимум когерентного розсіювання, який легко фіксується на дифрактограмі. Дійсно, двокристална крива коливання є сумою високої і вузької когерентної та широкої і малоінтенсивної, можливо з провалом в області  $\vartheta = \vartheta_B$ , дифузної

складових розсіювання. Обидві ці складові змінюються при змінах ступеня досконалості досліджуваних кристалів. А саме, з збільшенням ступеня порушень інтенсивність когерентної частини зменшується, а дифузної складової зростає, при чому в основному за рахунок її уширення. Отже, крива коливання при цьому падає за інтенсивністю і зростає за шириною, особливо швидко біля її підніжжя. Тому, щоб використати обидва ці фактора змін інтенсивності, реєструють як максимальне значення її інтенсивності  $R_m$ , так і ширину поблизу підніжжя  $d$ , а ступінь досконалості визначають з співвідношення  $\frac{d}{R_m}$ .

Потрібно відзначити, що цей вираз є складною функцією фактора Дебая-Валлера, тобто фактично функцією середньоквадратних відхилень атомів з своїх рівноважних положень, або іншими словами структурної досконалості кристалу. Зрозуміло, що чутливість запропонованого методу буде тим вищою, чим меншу частину дифузної складової випромінювання вдається зафіксувати, тобто чим нижче до підніжжя кривої вимірюється  $d$ . Однак низькі інтенсивності важко фіксувати завдяки розкиду експериментальних даних. Тому ми зупинилися на вимірюванні ширини кривої коливання на 20% її висоти.

Сучасні рентгенівські дифрактометри дозволяють виконувати автоматичне юстування зразків і виводити криву коливання безпосередньо на екран комп'ютера. Отже, незначне ускладнення програми дає змогу безпосередньо фіксувати цифрове значення  $\frac{d}{R_m}$  кожного зразка і в такий спосіб

виконувати оцінку їх структурної досконалості автоматично, експресно, на потоці.

Вибір граничних значень  $\frac{d}{R_m}$  при оцінці структурної досконалості кристалів обумовлений наступним: величина цього відношення залежить від концентрації дефектів та їх типу. Наприклад, в досконалих, бездислокаційних зонноплавлених кристалах кремнію  $d$  складає 7-10". Дифузна

структурної досконалості кристалів обумовлений наступним: величина цього відношення залежить від концентрації дефектів та їх типу. Наприклад, в досконалих, бездислокаційних зонноплавлених кристалах кремнію  $d$  складає 7-10". Дифузна

структурної досконалості кристалів обумовлений наступним: величина цього відношення залежить від концентрації дефектів та їх типу. Наприклад, в досконалих, бездислокаційних зонноплавлених кристалах кремнію  $d$  складає 7-10". Дифузна

структурної досконалості кристалів обумовлений наступним: величина цього відношення залежить від концентрації дефектів та їх типу. Наприклад, в досконалих, бездислокаційних зонноплавлених кристалах кремнію  $d$  складає 7-10". Дифузна

структурної досконалості кристалів обумовлений наступним: величина цього відношення залежить від концентрації дефектів та їх типу. Наприклад, в досконалих, бездислокаційних зонноплавлених кристалах кремнію  $d$  складає 7-10". Дифузна

складова розсіяння тут відсутня. Величина ж  $R_m$  наближається до одиниці (0,8-0,9). Тому для найбільш досконалих кристалів (кремнію)  $\frac{d}{R_m}$  наближається до 10".

Зменшення структурної досконалості викликає виникнення дифузного розсіяння рентгенівського випромінювання і, одночасно, зменшення інтенсивності когерентної її частини. В результаті крива колювання знижується і одночасно уширюється, особливо в її нижній частині, поблизу підніжжя. Це приводить до збільшення величини відношення

$\frac{d}{R_m}$ . Вже незначні порушення структури (кристали з густиною ростових дислокацій до  $10^5 \text{см}^{-2}$ ) ведуть до зростання  $\frac{d}{R_m}$  вдвічі, а суттєвіші спотворення кристалічної будови викликають зростання

$\frac{d}{R_m}$  в десятки і навіть сотні разів. Тому то при  $\frac{d}{R_m} \approx 10$  кристали оцінюють як структурно доско-

налі, при  $10 < \frac{d}{R_m} < 20$  як слабо порушені, а при

$\frac{d}{R_m} > 20$  - сильно порушені.

Ознаки, які відрізняють спосіб що заявляється від прототипу, не виявлені в інших технічних рішеннях даної галузі техніки і забезпечують прояв нових властивостей, а саме використання значень

$\frac{I_D}{I_M}$  як внутрішнього еталона і, як наслідок, підвищення експресності, точності та розширення можливостей способу. Його суттєві ознаки - обчислення по одній рентгенограмі частки від ділення  $\frac{d}{R_m}$ , співставлення одержаної величини з певним

експериментально визначеним для конкретних

умов виробництва значенням і оцінка по цих даних 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 наступним чином: порівнювали кристали кремнію різної дефектності. Зокрема досконалі (еталонні) бездислокаційні кристали вирощені за методом Чохральського; хімічно відполіровані в заводських умовах; ті ж кристали відполіровані алмазними пастами різного ступеня зернистості (АСМ 3/2, 20/14 та 60/40), з введеними в них дислокаціями густиною біля  $10^5 \text{см}^{-2}$  після їх відпалу, котрий стимулював розпад твердого розчину кисню при  $600^\circ\text{C}$  протягом 15, 40 та 60хв., а також кристали з імплементованими домішками  $\text{Si}^+$  біля  $10^{16} \text{см}^{-2}$ . Після їх відпалу при температурах 700, 900,  $1000^\circ\text{C}$  для коагуляції введених іонів кремнію в преципітати радіусу  $\geq 10^9 \text{см}^{-3}$  [5].

Для досліджень було використано двокристальний напівавтоматичний бездисперсійний (п, -п) рентгенівський дифрактометр в геометрії Бреґґа з монохроматором виготовленим з високодосконалого кристалу кремнію безтигельної зонної плавки. Використовувалося  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  випромінювання при відбитті (111) та (400) від поверхні зразків. Інтенсивність первинного пучка була біля  $10^5 \text{імп/с}$ . Спостерігався, як звичайно, один максимум дифракції, який в міру збільшення дефектності кристалу розширювався від 7-8 до 100 і більше секунд, особливо в нижній своїй частині, де в сильно порушених зразках гарно було видно дифузну частину розсіяння. Безпосередньо по дифрактограмах вимірювалася висота максимуму (в одиницях  $R = \frac{I}{I_0}$ ) та

його ширина на 20% висоти в секундах. Розраховувалися величини  $\frac{d}{R}$  для кожного із зразків.

Таблиця

Результати інтегральної оцінки структурної досконалості кристалів кремнію різної дефектності

	Еталон	Вид обробки бездислокаційних (еталонних) кристалів кремнію, вирощених за методом Чохральського									
		Механічне полірування			Імплантація $\text{Si}^+$ та відпал			Введення дислокацій $10^5$ та відпал			
		3/2	20/14	60/40	700°C	900°C	1000°C	0 хв.	15 хв.	40 хв.	60 хв.
$R_m$	0,85	0,3	0,17	0,12	0,8	0,75	0,7	0,83	0,11	0,56	0,34
d "	10	13	86	130	100	130	200	15,4	18,9	22,2	20,6
$\frac{d}{R_m}$	11,8	43	506	1083	125	173,3	285,7	18,5	171,8	39,6	60,6

В результаті виконаних досліджень було встановлено, що величина  $\frac{d}{R}$  в залежності від ступеня досконалості зразків виявляється суттєво різними. В таблиці наведено приклади оцінки структурної досконалості кристалів різного типу.

Таким чином, наведені приклади підтверджують, що відношення  $\frac{d}{R}$  дійсно є високочутливою характеристикою досконалості не лише об'єму, але й поверхні досліджуваних кристалів.

Оцінка структурної досконалості може бути виконана по одному виміру. На її виконання витрачається біля 1хв. Порівняно з відомими способами (прототипу і аналогу) це в декілька разів менші витрати часу на підбір випромінювання потрібної довжини хвилі і пов'язану з цим можливу заміну рентгенівських трубок на дифрактометрі, зняття двох дифрактограм (з еталону і зразка) тощо, а в порівнянні з аналогом - вибір кута відхилення зразка  $\alpha$  при якому вже розділяється дифузний і головний максимуми. До того ж для виконання цієї вимоги потрібно користуватися великими кутами  $\alpha$  при яких інтенсивність як дифузного так і когерентного максимумів виявляються незначними (вони зменшуються пропорційно  $\alpha^{-2}$ ), що призводить до суттєвого зниження точності досліджень.

Точність вимірювання інтенсивності на двокристальній дифрактограмі складає біля 1%, така ж точність вимірювання ширини кривої колювання. На сучасних рентгенівських установках інтенсивність первинного рентгенівського пучка автоматично витримується стабільною. Отже, загальна похибка оцінки структурної досконалості запропонованим тут методом не повинна перевищувати 1-2%.

Таким чином, порівняно з відомими, запропонований спосіб дозволяє підвищити точність інте-

ральної оцінки структурної досконалості кристалів в декілька разів і суттєво збільшити експресність вимірювань. Запропонований спосіб дозволяє проводити дослідження на зразках довільної товщини і оцінювати одночасно і ступінь досконалості поверхні кристалів. При чому використовувати для цього стандартне рентгенівське обладнання замість унікального типу трикристального дифрактометра.

Джерела інформації

1. Мачулин В.Ф., Хрупа В.И. Рентгеновская диагностика структурного совершенства слабо искаженных кристаллов. – К.: Наукова думка, 1995. – 191с.

2. Молодкин В.Б., Немошкालенко В.В., Олиховский С.И. и др. Теоретические и экспериментальные принципы дифференциально-интегральной трехкристальной X-лучевой дифрактометрии несовершенных монокристаллов // Металлофизика и новейшие технологии. - 1998. - т.20. - №11. - С.29-40.

3. UA, 42618, 2001.

4. SU, 1255906, 1986.

5. Zaumseil P., Winter U. // Phys. Stat. Sol. 1982. - (a) 70. – P.497.