

Analiza defektów występujących w strukturze krzemu na podstawie obserwacji taśm krzemowych otrzymanych metodą EFG (część II)

1. WSTĘP

W poprzednim numerze "Materiałów Elektronicznych" zamieszczono pierwszą część niniejszego artykułu, w której omówiono modele podstawowych defektów struktury występujących w kryształach krzemu. Niniejsza część będzie poświęcona identyfikacji omawianych defektów struktury w taśmach krzemowych otrzymanych metodą EFG z tygla.

2. IDENTYFIKACJA DEFEKTÓW STRUKTURY W TAŚMACH KRZEMOWYCH OTRZYMANÝCH METODĄ EFG

2.1. Jamki dyslokacyjne

Obecność dyslokacji w materiale można stwierdzić przez obserwację mikroskopową trawionej powierzchni kryształu za pomocą mikroskopu optycznego, czy też skaningowego.

W wyniku trawienia powierzchni kryształu odczynnikami chemicznymi powstają na niej "jamki trawienia". Jamki te są wyjściami dyslokacji na powierzchnię kryształu. W przypadku krzemu udowodnił to Dash, który wykazał wyraźny związek między jamkami dyslokacyjnymi na powierzchni materiału i liniami dyslokacyjnymi obserwowanymi w jego wnętrzu [1]. Linie dyslokacyjne w obszarze wyjścia z materiału mają wyższą energię od istniejącej w strefie bezdyslokacyjnej, dzięki czemu łatwiej ulegają działaniu chemicznego odczynnika trawiącego.

Obraz jomek dyslokacyjnych otrzymanych w wyniku trawienia odczynnikiem Sirtla chemicznie polerowanej powierzchni kryształu, pokrywającej się z płaszczyzną krystalograficzną $\{111\}$, obserwowany za pomocą SEM, pokazano na rys. 1a. Rys. 2 przedstawia obraz tej samej powierzchni widziany pod mikroskopem optycznym.

Należy zauważyć, że krawędzie jamki trawienia zostały utworzone w wyniku przejścia przez badaną powierzchnię kryształu niskoenergetycznych płaszczyzn typu $\{111\}$ [2]. W przypadku pokazanym na rys. 1a/ krawędzie te odpowiadają więc kierunkom krystalograficznym typu $\langle 110 \rangle$, co można zaobserwować na rys. 1b/.

Na rys. 1b/ i 3 wprowadzono pewne uproszczenie, bowiem linie dyslokacji prostych występujących w kryształach krzemu dochodzą do powierzchni o orientacji $\{111\}$ pod kątem mniejszym od prostego $54^{\circ}44'$. Jest to kąt, jaki tworzy prosta sieciowa typu $\langle 110 \rangle$ z płaszczyzną sieciową $\{111\}$. Kąt ten można zaobserwować na topogramach rentgenowskich otrzymanych taśm [3].

W przypadku kilkustopniowego odchylenia badanej powierzchni od płaszczyzny $\{111\}$ następuje deformacja jamki dyslokacyjnej /rys. 3/ [4]. Rys. 4 przedstawia

obraz jamek dyslokacyjnych na powierzchni odchylonej o kilka stopni od płaszczyzny $/111/$.

Gdy odchylenie to powstaje przez obrót wokół osi równoległej do kierunku typu $\langle 10 \rangle$ otrzymana jamka przyjmuje kształt trójkąta równoramiennego. Potwierdzają to wyniki badań opracowane przez Borle i Bagai [2], którzy jamkę w kształcie trójkąta równoramiennego uzyskali w wyniku trawienia odczynnikiem Sirtla powierzchni krysztalu o orientacji $/112/$.

W zależności od orientacji badanej powierzchni krysztalu otrzymamy na niej różny kształt jamek dyslokacyjnych. Na powierzchni odpowiadającej płaszczyźnie krystalograficznej $/111/$ jamki trawienia mają kształt trójkątów równobocznych /rys. 5a/. Na powierzchni pokrywającej się z płaszczyzną krystalograficzną $/110/$ mają one owalny, rombowy kształt /rys. 5b/. Natomiast na powierzchni o orientacji $/100/$ są okrągłe lub mają kształt zaokrąglonych kwadratów /rys. 5c/ [5]. Czworokątny kształt jamek trawienia na powierzchniach o orientacji $/100/$ i $/110/$ wynika z przecięcia płaszczyzn krystalograficznych o tych symbolach czterema płaszczyznami typu $\{111\}$. Potwierdzają to obserwacje przeprowadzone przez autorów pracy [2]. Rozważyli oni kształt jamek trawienia również na powierzchniach krysztalu o orientacji $/112/$, $/123/$, $/115/$.

Jamki płaskodenne, które na obrazie z mikroskopu optycznego są jaśniejsze /patrz rys. 2/, nie są wyjściami dyslokacji na powierzchnię krysztalu, dlatego też nie powinny być liczone przy obliczaniu gęstości dyslokacji [5]. Jamki te są związane z istnieniem w materiale skupisk defektów punktowych. Obraz jamki płaskodennej, otrzymany za pomocą SEM, pokazano na rys. 6.

Dyslokacje w krysztalach krzemu mogą występować:

- pojedynczo,
- grupować się w szereg równoległych dyslokacji, dojąc na powierzchni krysztalu ułożenie jamek dyslokacyjnych w jednej linii,
- grupować się w skupiska dyslokacji.

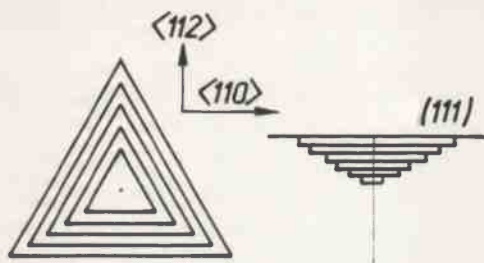
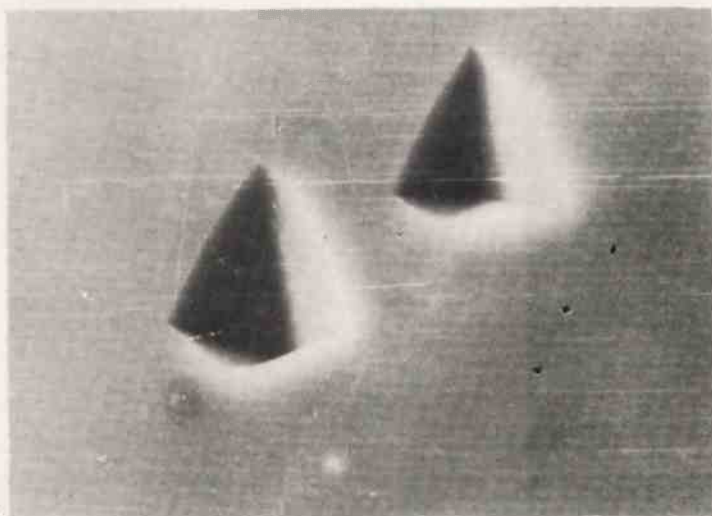
Występowanie ww. przypadków rozmieszczenia dyslokacji w krysztalach krzemowych otrzymanych metodą CZ i beztyglową stwierdził A. Bukowski [6]. Określił on zależność między warunkami krystalizacji i obecnością dyslokacji.

W taśmach krzemowych otrzymanych metodą EFG występują również wszystkie wymienione przypadki rozmieszczenia dyslokacji. Rys. 2 przedstawia pojedyncze jamki dyslokacyjne pochodzące od chaotycznie rozmieszczonych dyslokacji. Na rys. 7 i 8 można zaobserwować jamki dyslokacyjne ułożone w linii. Takie ułożenie jamek świadczy o poligonizacji zachodzącej w krysztalach krzemu [6]. Ułożone w linii jamki dyslokacyjne zaobserwowano również na bocznej powierzchni taśmy /rys. 9/. Rys. 7 oprócz ułożonych w linii jamek trawienia przedstawia obszary o dużym zagęszczeniu jamek.

Podobne skupiska jamek dyslokacyjnych widoczne są również na rys. 10. Skupiska te mogą towarzyszyć polikrystalicznej strukturze taśm krzemowych, której poświęcono punkt 2.5 /patrz rys. 4/.

Związek między orientacją badanej powierzchni i kształtem występujących na niej jamek dyslokacyjnych prowadzi do szybkiej, przybliżonej metody określania orientacji powierzchni krysztalu przez obserwację kształtu jamek.

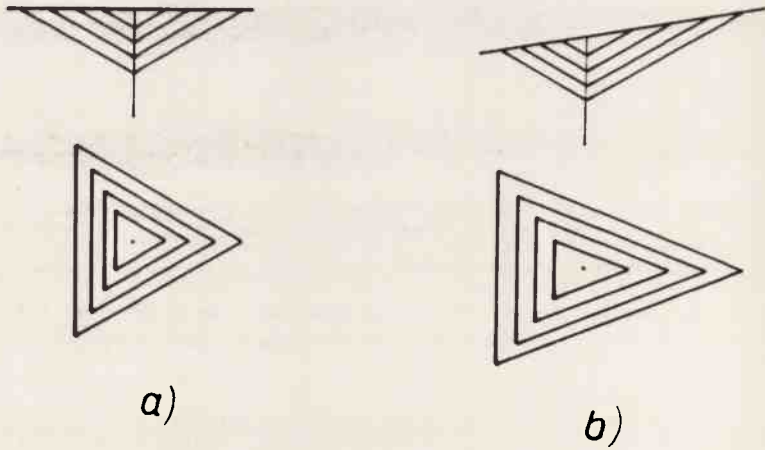
Obserwując kształt jamek dyslokacyjnych na rys. 7 można stwierdzić, że powierzchnia bloku krysztalu, na której widoczne są ułożone w linii jamki dyslokacyjne, ma orientację zbliżoną do $/111/$. Tę samą orientację można stwierdzić w przypadku ziarna znajdującego się w centralnej części rys. 8. Można zauważyć, że ziarno znajdujące się w prawym dolnym fragmencie rysunku ma orientację o wzorze $/hhl/$, co wynika z symetrii jamek.



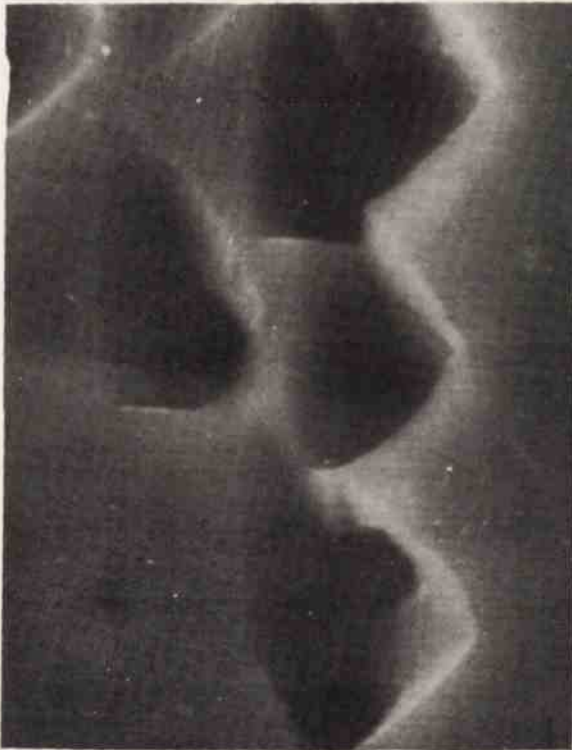
Rys. 1. a/ Jamki trawienia na polerowanej chemicznie powierzchni taśmy krzemowej o orientacji $\langle 111 \rangle$. Powierzchnię trawiono odczynnikiem Sirtla, SEM /pow. 1000x/; b/ geometria jamki trawienia na powierzchni kryształu o orientacji $\langle 111 \rangle$



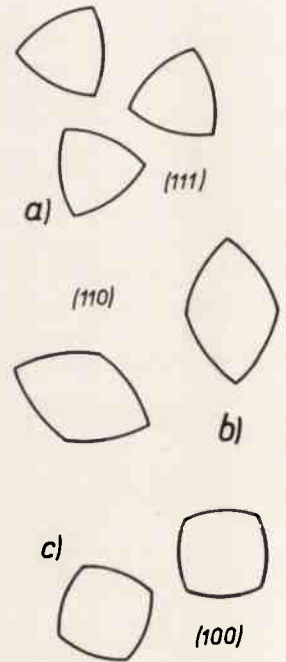
Rys. 2. Jamki dyslokacyjne na polerowanej chemicznie powierzchni taśmy krzemowej o orientacji $\langle 111 \rangle$. Powierzchnię trawiono odczynnikiem Sirtla /pow. 500x/
 Uwaga: Jamki płaskodenne, które na obrazie mikroskopowym są jaśniejsze, nie są wyjściami dyslokacji na powierzchnię kryształu i dlatego nie powinny być liczone przy obliczaniu gęstości dyslokacji



Rys. 3. Zmiana kształtu jamki dyslokacyjnej przy odchyleniu badanej powierzchni od płaszczyzny $/111/$ [4]



Rys. 4. Jamki trawienia na powierzchni taśmy krzemowej odchylonej o kilka stopni od płaszczyzny $/111/$. Powierzchnię trawiono odczynnikiem Sirtla, SEM /pow. 3000x/



Rys. 5. Kształt jamek dyslokacyjnych na powierzchniach kryształu krzemu pokrywających się z głównymi płaszczyznami krystalograficznymi a/ $/111/$, b/ $/110/$, c/ $/100/$

Na rys. 11-13 przedstawiono przykłady granicy bliźniaczej, która zmienia orientację krystalograficzną powierzchni taśmy w ten sposób, iż tylko z jednej jej strony obserwuje się jamki trawienia. Widoczny na rys. 11 blok kryształu, na którym znajdują się jamki, ma w przybliżeniu orientację $/111/$. Brak jamek dyslokacyjnych na powierzchni taśmy po drugiej stronie granicy bliźniaczej nie świadczy o tym, że w tej części kryształu nie występują dyslokacje, lecz jedynie o tym, że obszar ten nie poddał się działaniu odczynnika trawiącego /należy użyć silniejszego odczynnika, odpowiedniego dla orientacji tej powierzchni/.

Obecność dyslokacji w monokryształach krzemu ma wpływ na wydajność urządzeń półprzewodnikowych, gdyż linie dyslokacyjne, jako kanały łatwej dyfuzji, wpływają na profil dyfuzji, w wyniku czego w takich kryształach nie można otrzymać idealnej powierzchni złącza. Linie dyslokacyjne przyczyniają się również do powstawania przebieg w strukturach wielowarstwowych, co doprowadza do wybrakowania urządzenia. Gęstość dyslokacji w taśmach krzemowych otrzymanych metodą EFG wynosi ok. $105/\text{cm}^2$ [7]. Dąży się do tego, by taśmy te miały minimalną ilość dyslokacji, podobnie jak osiągnięto to już w kryształach otrzymywanych tradycyjnymi metodami monokrystalizacji.

Jedną z metod podwyższania doskonałości strukturalnej materiału bazowego do produkcji urządzeń półprzewodnikowych jest epitaksjo. Pokrywając taśmy krzemowe otrzymywane metodą EFG warstwą epitaksjalną [8] wyeliminujemy jeden rodzaj dyslokacji krawędziowych biegnących wzdłuż taśmy krzemowej, gdyż nie ma on kontynuacji w warstwie epitaksjalnej [3]. Ogniwa słoneczne otrzymywane w wyniku epitaksji wykazują wyższą sprawność przetwarzania energii.

2.2. Gronice wąskokątowe

W przypadku gdy dezorientacja sąsiednich bloków kryształu jest mniejsza niż $2-3^\circ$, powstaje granica wąskokątowa. Granicy tej towarzyszą dyslokacje jednego rodzaju /np. krawędziowe/, rozmieszczone wzdłuż granicy równoległe do siebie.

No powierzchni kryształu, po wytrawieniu jej odczynnikiem chemicznym, granicę wąskokątową można rozpoznać po szeregu ułożonych wzdłuż jej krawędzi jamek dyslokacyjnych /rys. 13-17/.

Na rys. 13 widoczna jest granica wąskokątowo dochodząca do granicy bliźniaczej. Podobny przypadek przedstawia rys. 14. Na rys. 15 można zaobserwować granicę wąskokątową z nierównomiernie rozmieszczonymi dyslokacjami. Rys. 16 przedstawia omawianą granicę w obszarze pasmo złożonego z szeregu równoległych granic bliźniaczych, obserwowaną na przełomie taśmy. Natomiast na rys. 17 podobną sytuację można zaobserwować na powierzchni taśmy.

2.3. Granice bliźniacze

W strukturze taśm krzemowych, będących przedmiotem badań, stwierdzono obecność koherentnych, niskoenergetycznych granic bliźniaczych nazwanych przez Kohno prostymi granicami bliźniaczymi, toteż tym właśnie granicom będzie poświęcony cały niniejszy punkt.

Granice bliźniacze występujące w badanych taśmach przyjmują podczas wzrostu kryształu różne położenia.

W obszarze zmiany szerokości taśmy może powstać poprzeczna granica bliźniacza^{x/}. Jej cechą charakterystyczną jest to, że zaczyna się ona na brzegu kryształu.

^{x/} - termin wprowadzony przez autorów niniejszej pracy dla przejrzystości tekstu

Brzeg taśmy, na którym utworzyła się taka granica, przedstawia rys. 18. Poprzeczne granice bliźniacze mogą przebiegać przez całą szerokość kryształu /rys. 19 i 20/, jak również kończyć się na szerokokątowej granicy ziarn /rys. 20 i 21/ lub innej granicy bliźniaczej przebiegającej wzdłuż kryształu. Ostatni przypadek zostanie omówiony w dalszej części niniejszego punktu /patrz rys. 28 i 30/.

Występowanie poprzecznych granic bliźniaczych w kryształach cylindrycznych otrzymanych metodami CZ i beztygłową stwierdził A. Bukowski [6]. Podobnie jak w przypadku taśm krzemowych, w kryształach krzemowych otrzymywanych ww. metodami powstawanie omawianych granic można zaobserwować w początkowej fazie wzrostu, podczas rozszerzania się kryształu.

Utworzenie w kryształe poprzecznej granicy bliźniaczej pociąga za sobą zmianę jego pierwotnej orientacji. Kryształ traci narzucony przez proces technologiczny kierunek wzrostu, co doprowadza do jego wybrakowania.

Jeżeli w kryształe o określonej orientacji początkowej, rosnącym z fazy ciekłej, powstała poprzeczna granica bliźniacza, to wiedząc, że płaszczyzną bliźniaczą jest płaszczyzna krystalograficzna typu $\{111\}$, w prosty sposób można przewidzieć zmiany orientacji, jakie ona wywołała.

Istotą geometrycznej metody przewidywania nowej orientacji płaskiej powierzchni taśmy oraz nowych wskaźników kierunku wzrostu po utworzeniu się w taśmie poprzecznej granicy bliźniaczej przedstawiają rys. 22 i 23.

Mamy daną orientację płaskiej powierzchni taśmy $/h_1k_1l_1/$ oraz symbol jej kierunku wyciągania $[H_1K_1L_1]$ przed utworzeniem się w kryształe granicy bliźniaczej.

Zakładamy lub mamy daną określoną płaszczyznę krystalograficzną typu $\{111\}$ jako płaszczyznę bliźniaczą. Szukaną nową orientację płaskiej powierzchni taśmy oznaczamy $/h_2k_2l_2/$, a nowy symbol kierunku wyciągania - $[H_2K_2L_2]$.

W celu określenia nowej orientacji płaskiej powierzchni taśmy należy najpierw w tablicy kątów międzypłaszczyznowych znaleźć kąt, jaki tworzy płaszczyzna krystalograficzna $/h_1k_1l_1/$ z daną płaszczyzną typu $\{111\}$, będącą płaszczyzną bliźniaczą. Płaszczyzna krystalograficzna $/h_2k_2l_2/$ mająca wskaźniki nowej orientacji płaskiej powierzchni taśmy musi tworzyć ten sam kąt z płaszczyzną bliźniaczą, co płaszczyzna krystalograficzna $/h_1k_1l_1/$. Szukając więc w tablicy kątów międzypłaszczyznowych wskaźników płaszczyzny krystalograficznej, jaka tworzy ten sam kąt z płaszczyzną bliźniaczą, co płaszczyzna $/h_1k_1l_1/$, znajdujemy wskaźniki płaszczyzny $/h_2k_2l_2/$, a zatem nową orientację taśmy.

Analogiczne rozumowanie przeprowadzamy szukając nowych wskaźników kierunku wzrostu $[H_2K_2L_2]$. Ponieważ oba kierunki $[H_1K_1L_1]$ i $[H_2K_2L_2]$ tworzą ten sam kąt z płaszczyzną bliźniaczą, kąty dopełniające tych kątów są również równe. Kąty dopełniające tych kątów - to kąty, jakie tworzą płaszczyzny $[H_1K_1L_1]$ i $[H_2K_2L_2]$ z płaszczyzną bliźniaczą. W związku z tym w tablicy kątów międzypłaszczyznowych szukamy kąta, jaki tworzy płaszczyzna krystalograficzna $[H_1K_1L_1]$ z płaszczyzną bliźniaczą. Następnie szukamy płaszczyzny krystalograficznej, która tworzy z płaszczyzną bliźniaczą ten sam kąt. Będzie to płaszczyzna $[H_2K_2L_2]$. Nowym symbolem kierunku wzrostu będzie więc symbol $[H_2K_2L_2]$. Chcąc znaleźć kąt, jaki tworzy kierunek wzrostu /wyciągania/ z płaszczyzną bliźniaczą, wystarczy obliczyć

kąt dopełniający kąta znalezionej w tablicy /obliczenie to nie jest jednak konieczne w rozważaniach/. Poniżej zostanie omówione zastosowanie opisanej metody na konkretnym przykładzie /rys. 23/.

Podczas wzrostu taśmy krzemowej o orientacji początkowej $\{111\} / [211]$ powstała w niej poprzeczna granica bliźniacza pokrywająca się z płaszczyzną o orientacji $\{111\}$. Płaszczyzna ta tworzy z płaszczyzną $\{111\}$ kąt $70^{\circ}53'$. Szukając w tablicy kątów międzypłaszczyznowych drugiej płaszczyzny, jaka tworzy z płaszczyzną $\{111\}$ kąt $70^{\circ}53'$, znajdujemy nową orientację płaskiej powierzchni taśmy, która w opisanym przypadku wynosi $\{511\}$.

Kąt, jaki tworzy płaszczyzna $\{211\}$ z płaszczyzną $\{111\}$, wynosi $19^{\circ}47'$. Ten sam kąt z płaszczyzną krystalograficzną $\{111\}$ tworzy płaszczyzna krystalograficzna $\{255\}$. Nowy symbol kierunku wyciągania można więc zapisać $[255]$. Kąt między kierunkiem wyciągania i płaszczyzną bliźniaczą wynosi $90^{\circ} - 19^{\circ}47' = 70^{\circ}53'$.

Metodą tą można także ustalić, która z płaszczyzn typu $\{111\}$ jest płaszczyzną bliźniaczą. Konieczna jest jednak do tego znajomość orientacji powierzchni taśmy po obu stronach granicy. Może ona również posłużyć do sprawdzenia wyznaczonej metodami rentgenowskimi orientacji taśmy w obszarze granicy bliźniaczej.

Spodziewane orientacje powierzchni taśmy i symbole jej kierunku wzrostu po utworzeniu się w taśmie podczas wzrostu poprzecznej granicy bliźniaczej przedstawia tab. 1.

Granice bliźniacza typu $\{111\}$ może powstać już w momencie inicjowania wzrostu w obszarze bezpośrednio stykającym się z zarodkiem. Istnieje wówczas duże prawdopodobieństwo powstania tzw. podłużnej granicy bliźniaczej^{x/}, czyli takiej granicy, która przebiega wzdłuż kryształu. W przypadku, gdy kryształ wyciągany jest w kierunku równoległym do tej płaszczyzny typu $\{111\}$, która jest płaszczyzną omawianego defektu, podłużna granica bliźniacza będzie przebiegać przez cały kryształ, równoległe do jego osi.

Jako przykład można podać taśmy wyciągane w kierunku $[112]$ z dwiema płaskimi powierzchniami o orientacji $\{111\}$. Orientację takich taśm podajemy w skrócie $\{111\} / [112]$. W strukturze taśm tak otrzymanych mogą wystąpić granice bliźniacze równoległe do ich płaskich powierzchni /rys. 24/. Przy doskonałej równoległości powierzchnia taśmy powinna być płaska i błyszcząca. Obserwując przekrój takiej taśmy można stwierdzić dokładność ustawienia zarodki względem kształtujących matrycy /rys. 25/.

Jeżeli proces wyciągania omawianego kryształu został zainicjowany przez zarodek o orientacji typu $\{110\} \langle 112 \rangle$ lub taka orientacja wytworzyła się w procesie wzrostu, powstałe w nim podłużne granice bliźniacze będą prostopadłe do powierzchni taśmy i równoległe do kierunku wyciągania. W przypadku odchylenia w płaszczyźnie typu $\{112\}$, tzn. obrotu o pewien kąt wokół osi typu $\langle 112 \rangle$, będącej kierunkiem wzrostu, omówione granice będą tworzyły z płaską powierzchnią kryształu kąt ostry. Zachowana zostaje przy tym równoległość granic bliźniaczych do kierunku wzrostu.

Podłużne granice bliźniacze mogą występować pojedynczo lub też jako kilka, a nawet kilkanaście równoległych do siebie granic, tworzących zespół granic bliźniaczych^{v/}. Granice bliźniacze wchodzące w skład takiego zespołu są oddalone od siebie o 5-30 μm .

Przykłady zespołów granic bliźniaczych, w których granice są prostopadłe do płaskiej powierzchni taśmy, przedstawiono na rys. 26 i 27.

^{x/} Termin wprowadzony przez autorów niniejszej pracy dla przejrzystości tekstu.

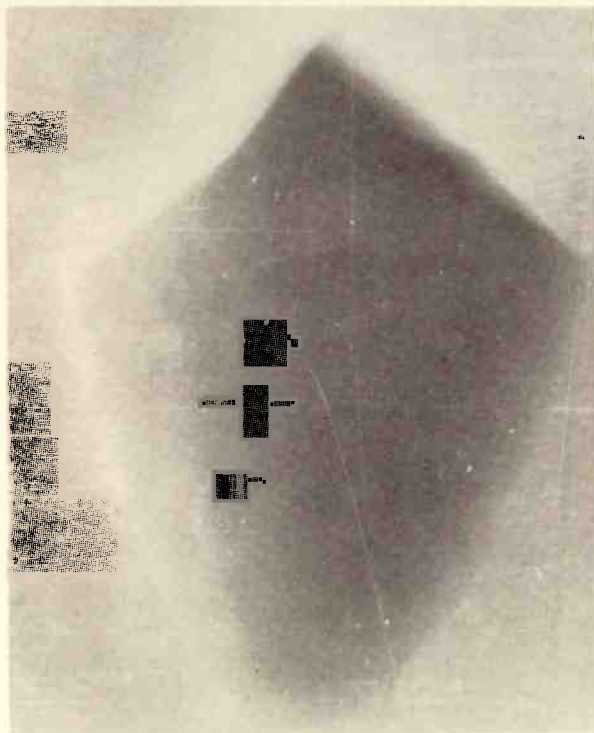
Tabela 1

Zmiany orientacji taśmy krzemowej po utworzeniu się w niej podczas wzrostu poprzecznej granicy bliźniaczej, według [13].

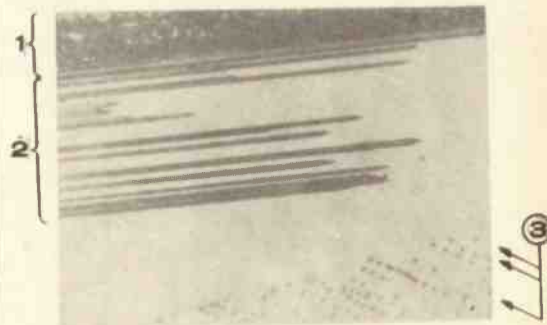
Orientacja zarodzi	Płaszczyzna granicy bliźniaczej	Orientacja po przejściu granicy bliźniaczej	
		powierzchnia kryształu	kierunku wzrostu
$/110/[\bar{1}\bar{1}]$	$/111/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{4}/$	$[\bar{1}\bar{5}]$
	$/\bar{1}\bar{1}/$	$/110/$	$[\bar{1}\bar{1}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{4}/$	$[\bar{5}\bar{1}]$
	$/1\bar{1}\bar{1}/$	$/110/$	$[\bar{1}\bar{5}]$
$/100/[01\bar{1}]$	$/111/$	$/\bar{1}\bar{2}\bar{2}/$	$[4\bar{1}\bar{1}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/12\bar{2}/$	$[01\bar{1}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/\bar{1}\bar{2}\bar{2}/$	$[01\bar{1}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/122/$	$[4\bar{1}\bar{1}]$
$/110/[\bar{1}1\bar{2}]$	$/111/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{4}/$	$[\bar{7}\bar{1}\bar{2}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/110/$	$[\bar{1}1\bar{2}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{4}/$	$[\bar{1}7\bar{2}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/110/$	$[\bar{5}\bar{5}\bar{2}]$
$/110/[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$	$/111/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{4}/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/110/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{4}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{4}/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$
	$/1\bar{1}\bar{1}/$	$/110/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{4}]$
$/111/[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$	$/111/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/151/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{4}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/115/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{0}]$
	$/1\bar{1}\bar{1}/$	$/511/$	$[\bar{1}\bar{1}\bar{4}]$
$/111/[\bar{2}1\bar{1}]$	$/111/$	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$[\bar{2}1\bar{1}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/151/$	$[\bar{2}\bar{1}\bar{7}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/115/$	$[\bar{2}\bar{7}\bar{1}]$
	$/\bar{1}\bar{1}\bar{1}/$	$/511/$	$[\bar{2}\bar{5}\bar{5}]$

Z lewej strony rysunków widoczne są one no przełomie kryształu, z prawej - na jego płaskiej powierzchni.

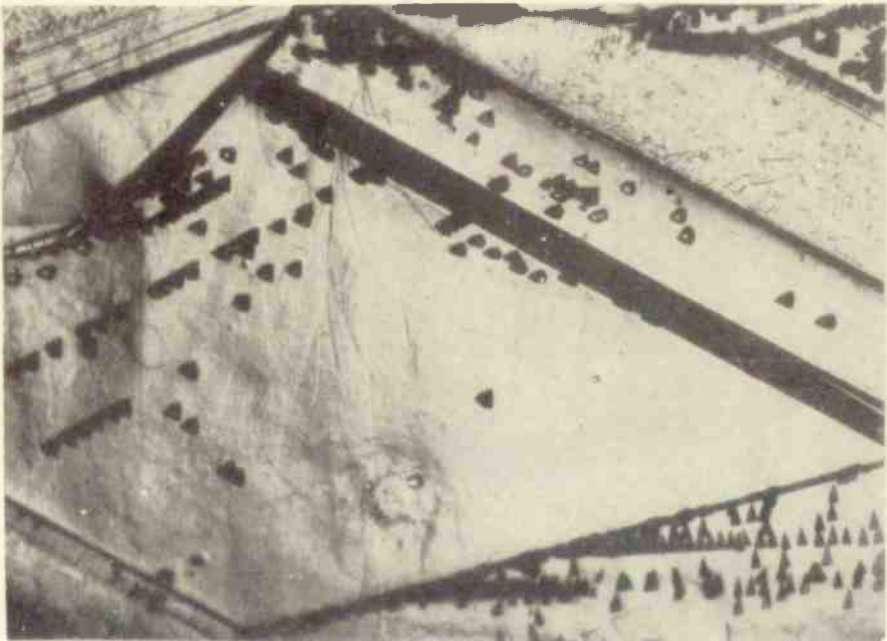
W obrębie zespołu granic bliźniaczych można spotkać wąskokątowe granice ziarn. Granicę taką zaobserwowano zarówno na przełomie taśmy /rys. 16/, jak i na jej powierzchni /rys. 17/.



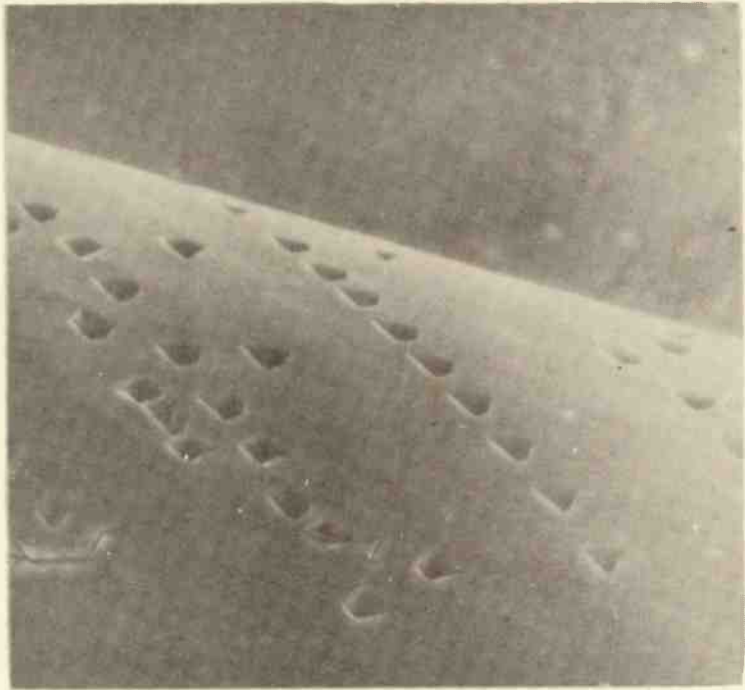
Rys. 6. Jamka płaskodenna obserwowana na powierzchni taśmy krzemowej, związana z istnieniem w materiale skupisk defektów punktowych. Powierzchnię, trawiono odczynnikiem Sirtla, SEM /pow. 3000x/



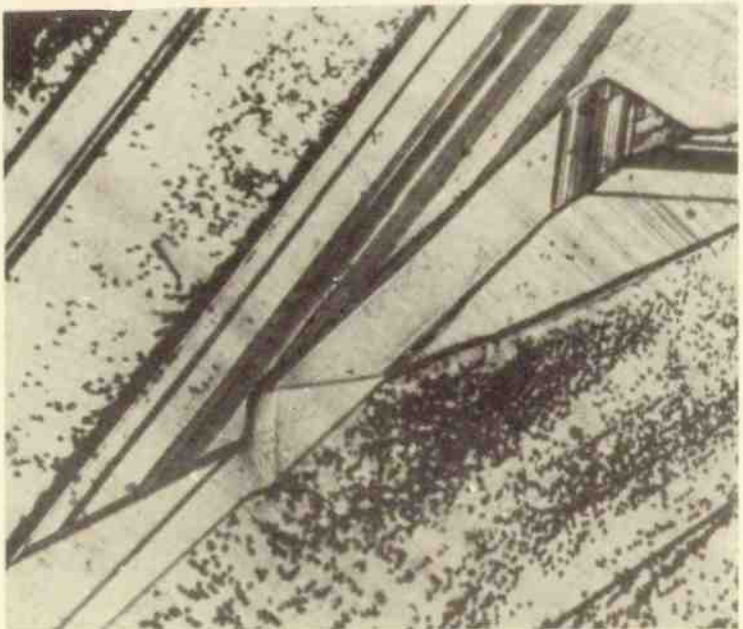
Rys. 7. Fragment silnie zdefektowanej struktury taśmy krzemowej. Obserwowaną powierzchnię trawiono odczynnikiem Sirtla /pow. 50x/. Widoczne są skupiska dyslokacji - 1, lamelle bliźniacze - 2, ułożone w linii jamki dyslokacyjne - 3



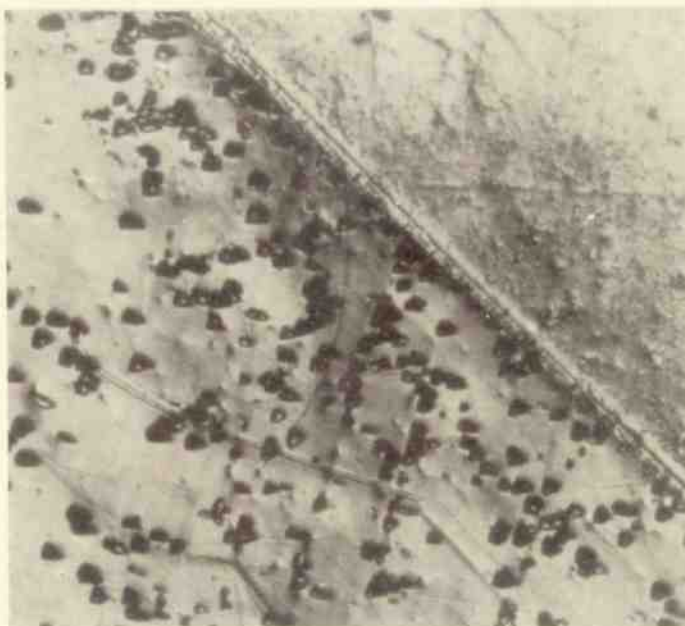
Rys. 8. Powierzchnia polikrystalicznej taśmy krzemowej po wytrawieniu odczynnikiem Sirtla. Widoczne są jamki dyslokacyjne ułożone w linii /pow. 50x/



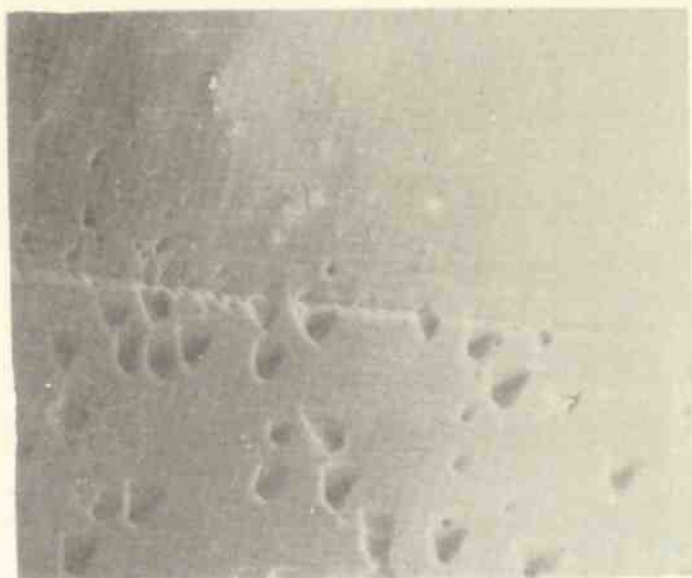
Rys. 9. Jamki dyslokacyjne ułożone w linie, obserwowane na bocznej powierzchni taśmy krzemowej. Powierzchnię trawiono odczynnikiem Sirtlo, SEM /pow. 300x/



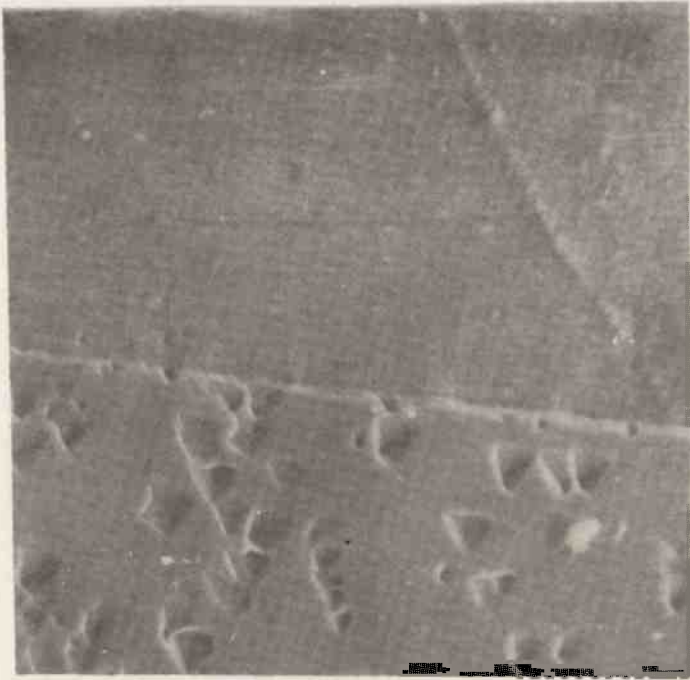
Rys. 10. Zakończenie zespołu granic bliźniaczych na szerokokątowej granicy ziarn. Widoczne są również skupiska dyslokacji /pow. 50x/



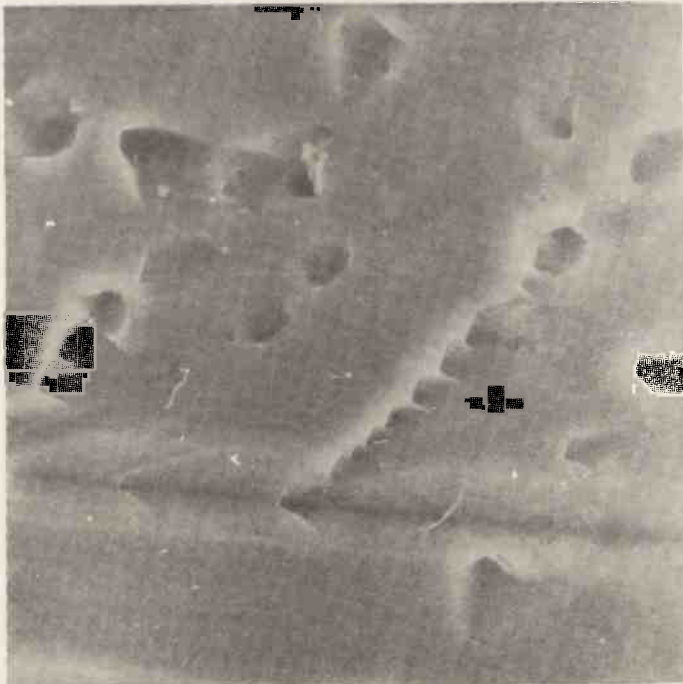
Rys. 11. Granica bliźniacza i jamki dyslokacyjne obserwowane na powierzchni taśmy krzemowej po wytrawieniu jej odczynnikiem Sirtla dla powierzchni o orientacji $\{111\}$ /pow. 100x/



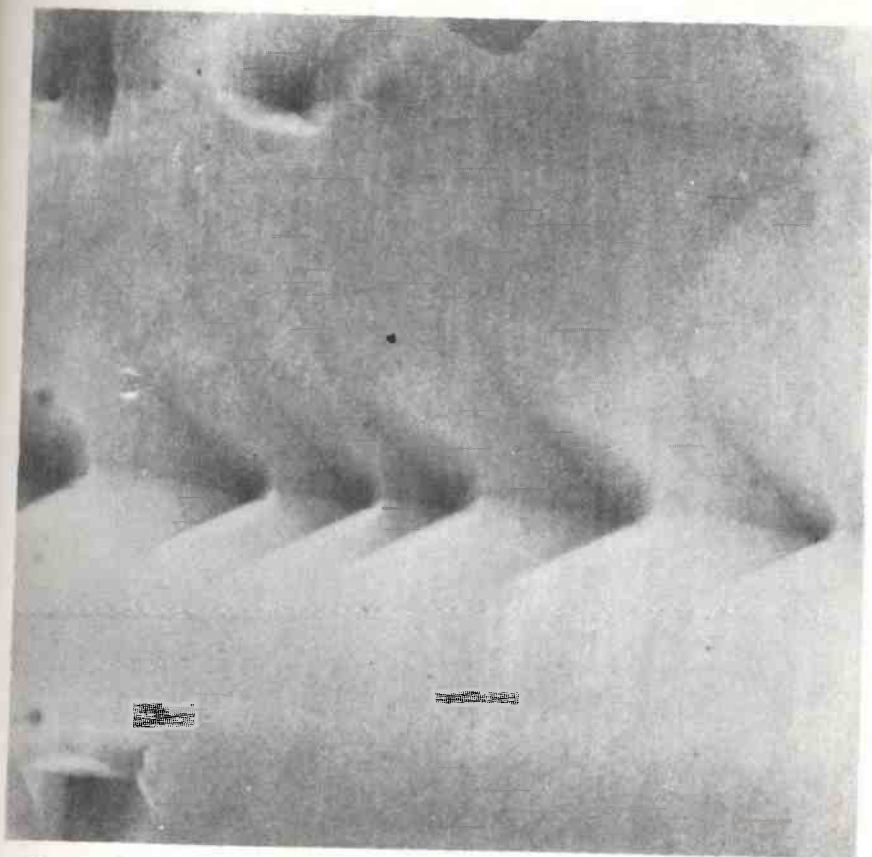
Rys. 12. Granica bliźniacza widoczna na powierzchni taśmy krzemowej. Jamki dyslokacyjne można zaobserwować tylko po jednej stronie granicy. Powierzchnię trawiono odczynnikiem Sirtla, SEM /pow. 300x/



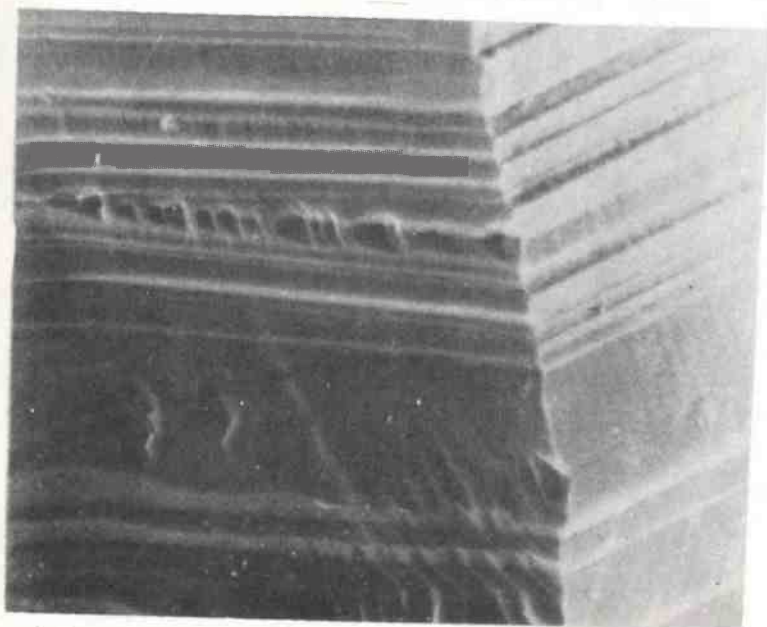
Rys. 13. Granica bliźniacza i dochodząca do niej granica wąskokątowa widoczne na powierzchni taśmy krzemowej. Jomki dyslokacyjne występują tylko po jednej stronie granicy bliźniaczej. Powierzchnię trawiono odczynnikiem Sirtla, SEM /pow. 300x/



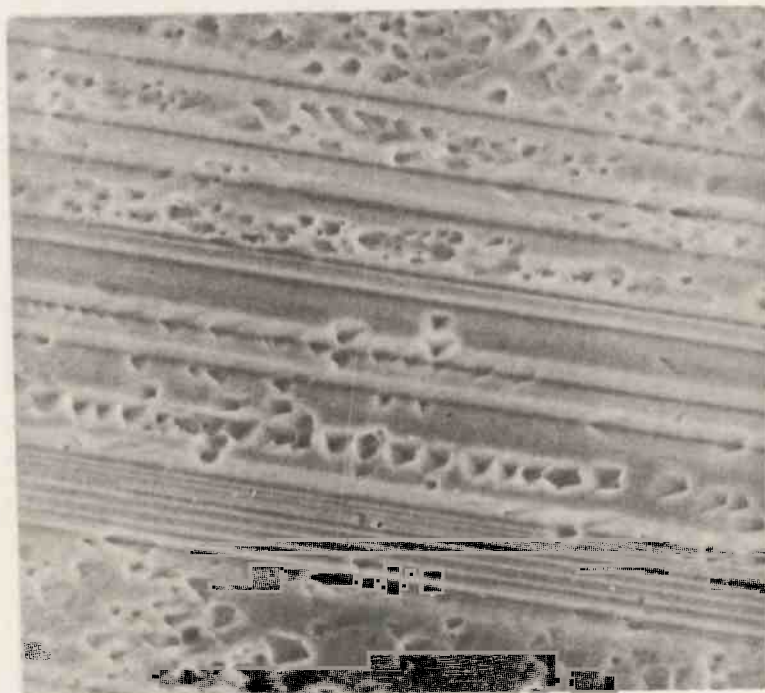
Rys. 14. Granica wąskokątowa dochodząca do granicy bliźniaczej obserwowana na powierzchni taśmy krzemowej trawionej odczynnikiem Sirtla, SEM /pow. 1000x/



Rys. 15. Granica wąskokątawa z nierównomiernie rozłożonymi wzdłuż niej dyslokacjami o wspólnej orientacji, SEM /pow. 4800x/



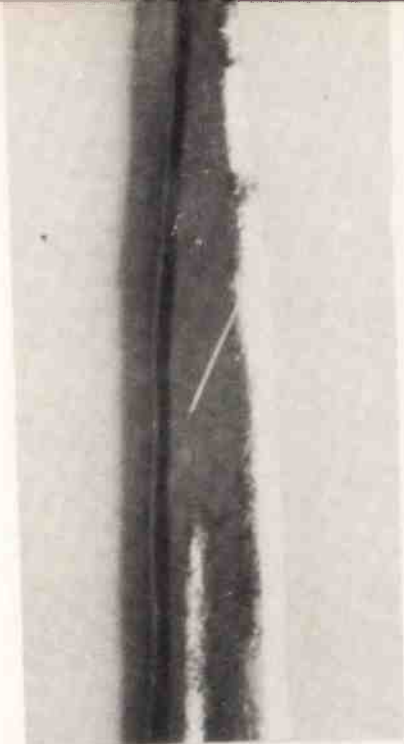
Rys. 16. Wąskokątawa granica ziarn występująca w obszarze zespołu granic bliźniaczych w taśmie krzemowej widoczna na przekroju /z lewej/ i na powierzchni taśmy /z prawej strony rysunku/, SEM /pow. 300x/



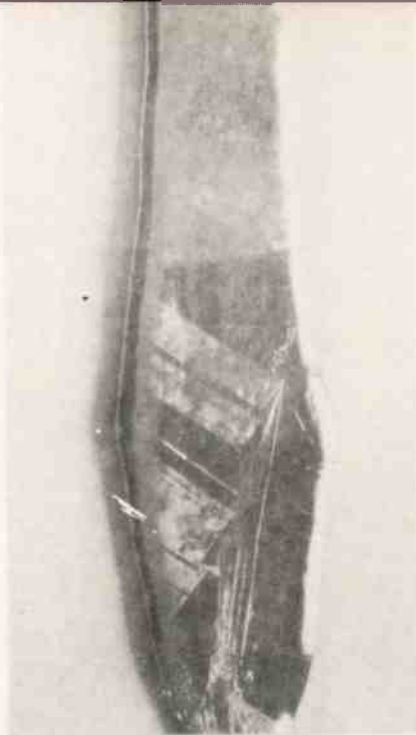
Rys. 17. Wąskokątna granica ziarn występująca w obszarze zespołu granic bliźniaczych obserwowana na powierzchni taśmy krzemowej po wytrawieniu jej odczynnikiem Sirtla, SEM /pow. 300x/



Rys. 18. Zaokrąglony brzeg taśmy krzemowej z widoczną granicą bliźniczą utworzoną w okresie rozszerzenia się kryształu, SEM /pow. 100x/

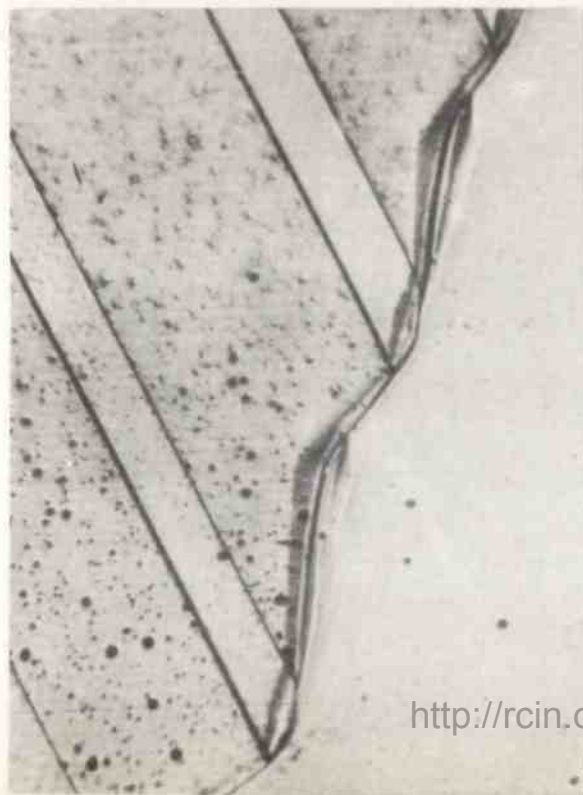


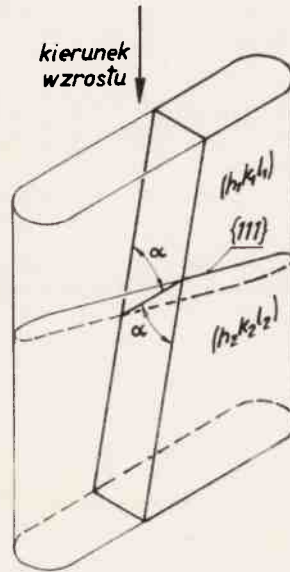
Rys. 19. Granica bliźniacza przebiegająca przez całą szerokość kryształu [11]



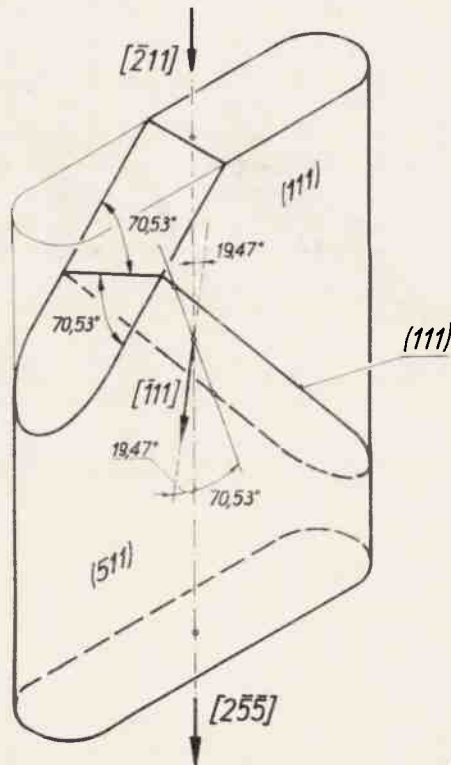
Rys. 20. Poprzeczna granica bliźniacza przebiegająca przez całą szerokość kryształu oraz szereg równoległych poprzecznych granic bliźniaczych kończących się na szerokokątowej granicy ziarn [11]

Rys. 21. Zakończenie szeregu równoległych, poprzecznych granic bliźniaczych na no szerokokątowej granicy ziarn /pow. 200x/ [11]

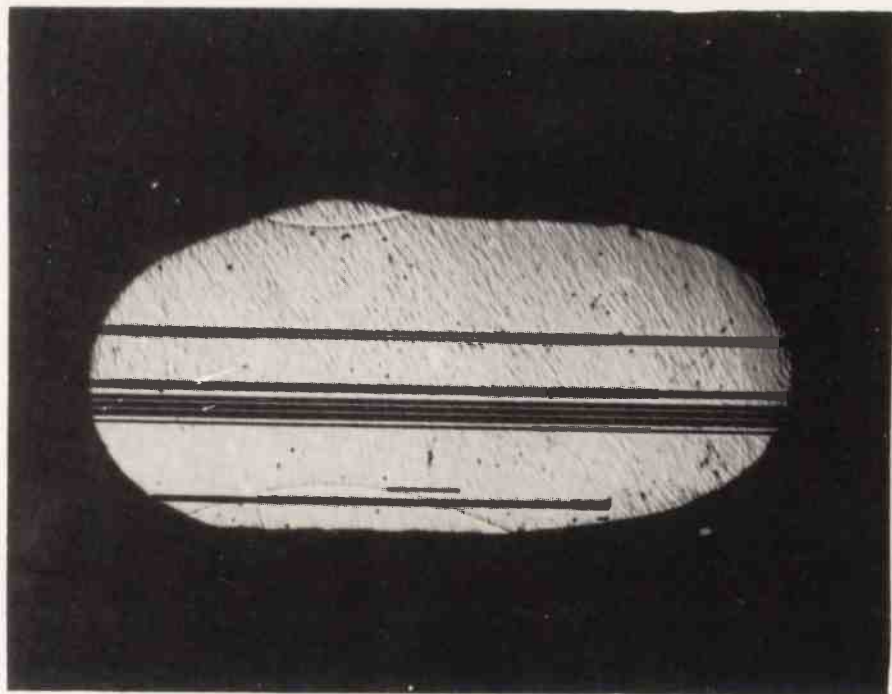




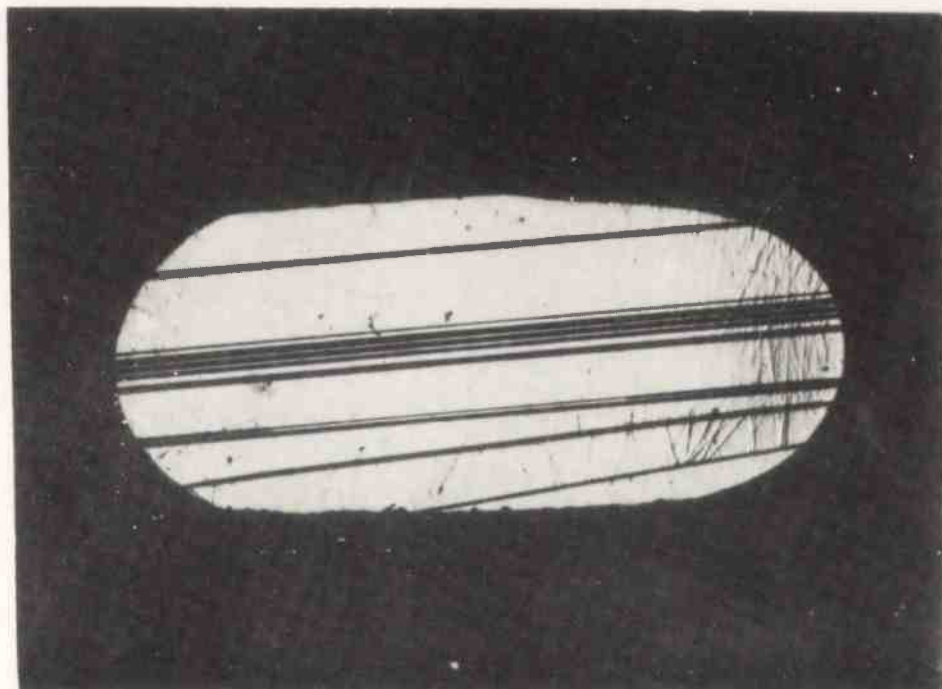
Rys. 22. Istota geometrycznej metody przewidywania nowej orientacji płaskiej powierzchni taśmy po utworzeniu się w taśmie podczas jej wzrostu poprzecznej granicy bliźniaczej



Rys. 23. Ilustracja przykładu zamieszczonego w tekście



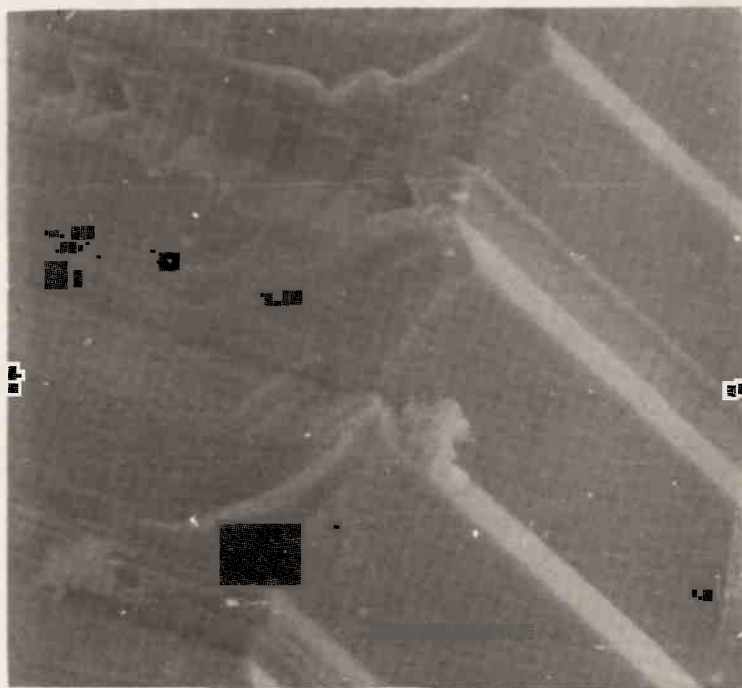
Rys. 24. Przekrój jednej z badanych taśm krzemowych. Równoległe do brzegów taśmy występują granice bliźniacze [12]



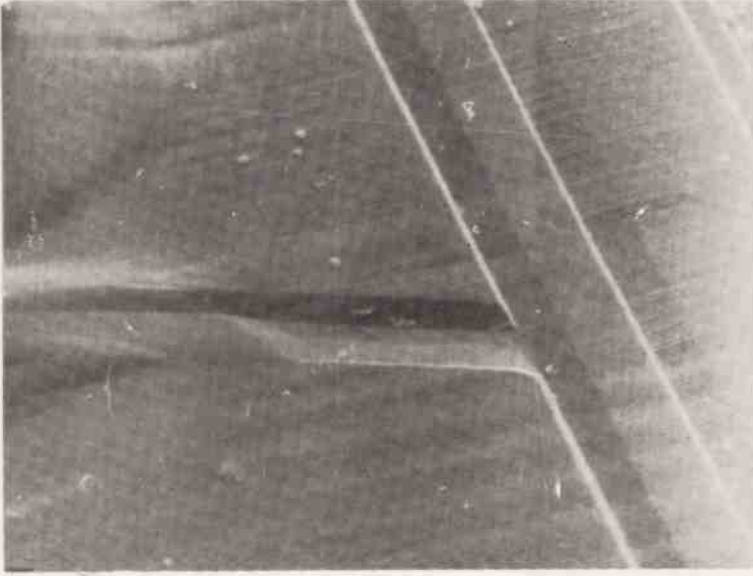
Rys. 25. Przekrój jednej z badanych taśm krzemowych. Nierównoległość granic bliźniaczych do powierzchni taśmy jest spowodowana dezorientacją zarodki względem krawędzi kształtujących matrycy /pow. 15x/[11]



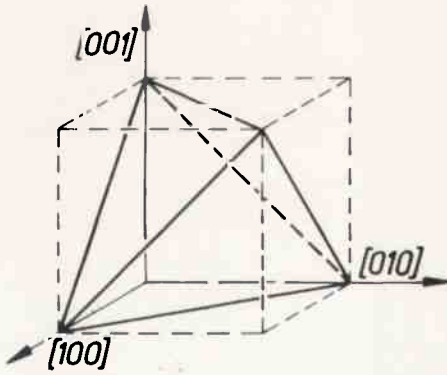
Rys. 26. Zespół podłużnych granic bliźniaczych widoczny na przełomie /z lewej/ i na powierzchni taśmy krzemowej /z prawej strony rysunku/, SEM /pow. 100x/



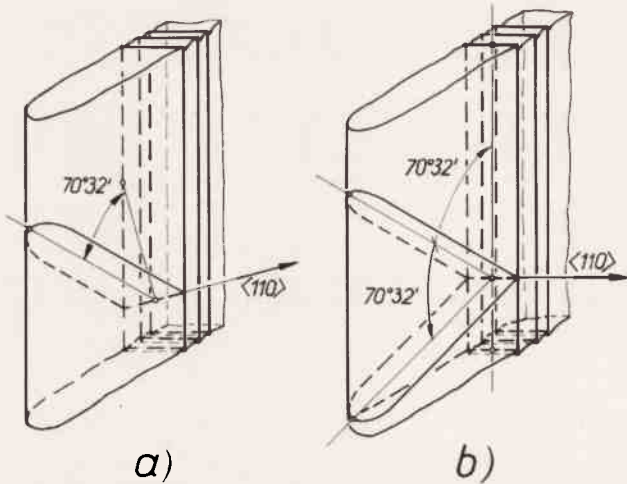
Rys. 27. Zespół podłużnych granic bliźniaczych obserwowany na przełomie /z lewej/ i na powierzchni taśmy krzemowej /z prawej strony rysunku/ po wytrawieniu jej odczynnikiem Sirtla. Tarasy widoczne na płaskiej powierzchni taśmy powstały w wyniku trawienia, SEM /pow. 450x/



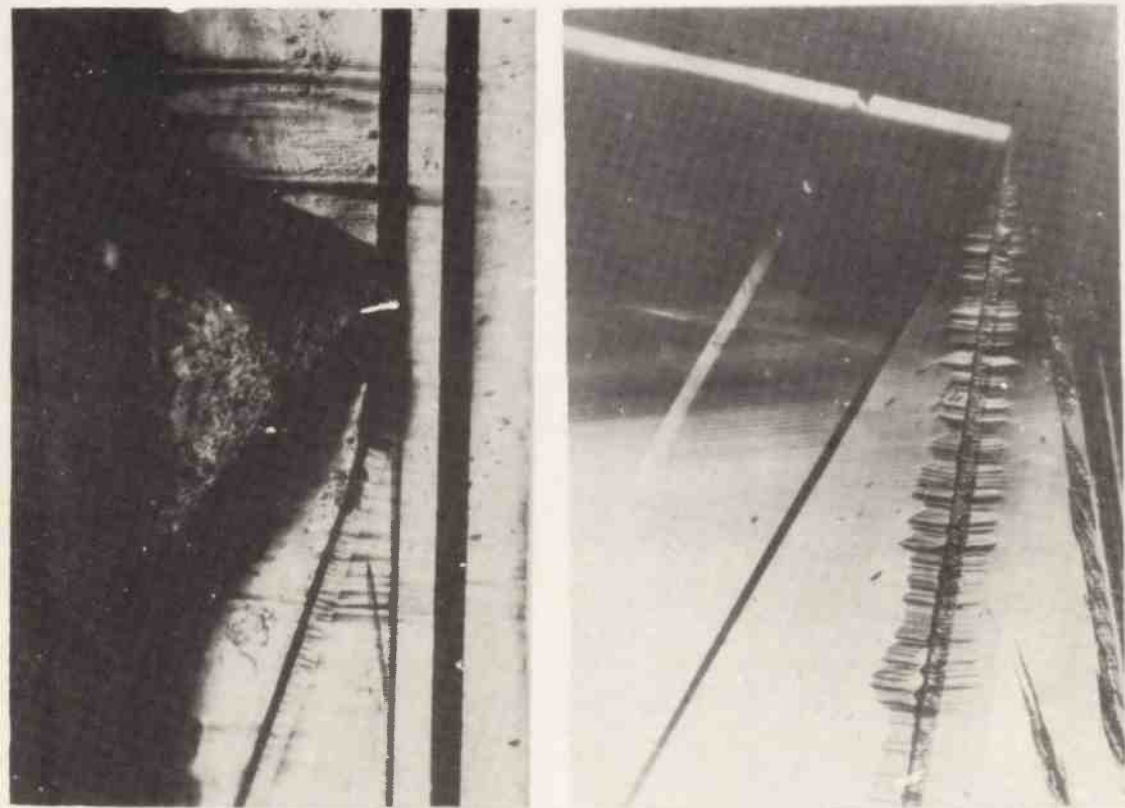
Rys. 28. Obszar zejścia się poprzecznej granicy bliźniaczej z podłużną granicą bliźniaczą. Powierzchnia jest obserwowana pod kątem 45° , SEM /pow. 100x/



Rys. 29. Czworoscian foremny utworzony w komórce elementarnej układu regularnego przez płaszczyzny typu $\{111\}$



Rys. 30. Schematy zejścia się dwóch /a/ i trzech /b/ granic bliźniaczych. W przypadku /a/ płaska powierzchnia taśmy jest odchylona o pewien kąt od płaszczyzny krystalograficznej typu $\{110\}$

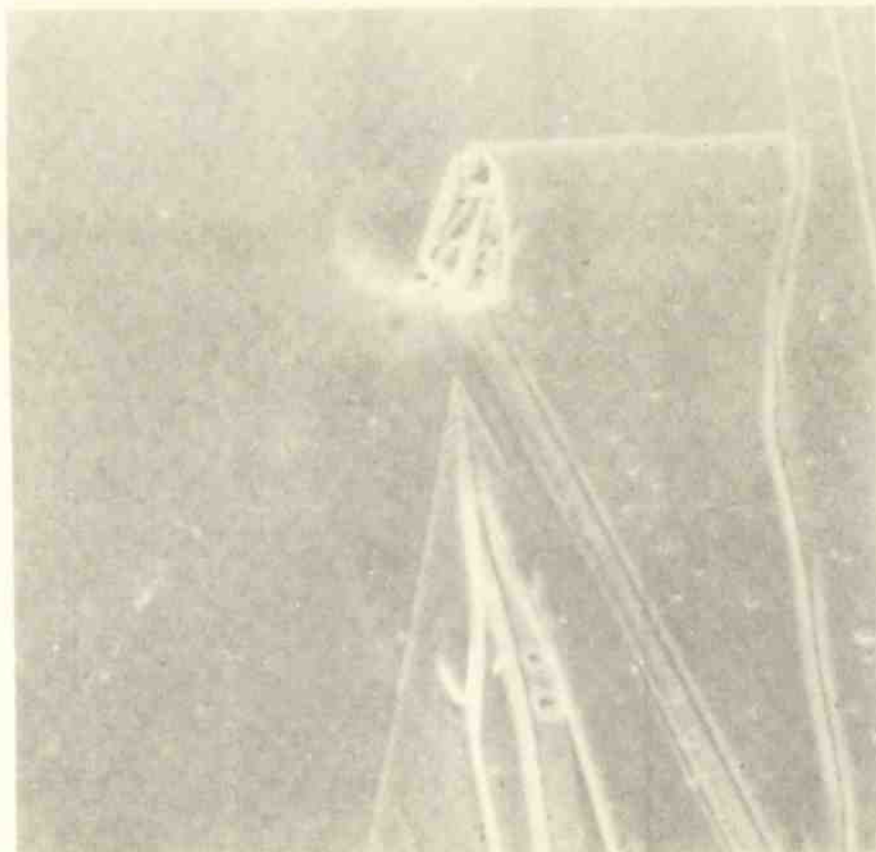


Rys. 31. Obszary taśm, w których spoiykają się trzy granice bliźniacze. Granica ziarn widoczna w dolnej części rysunku nie jest granicą bliźniaczą: a/ i b/

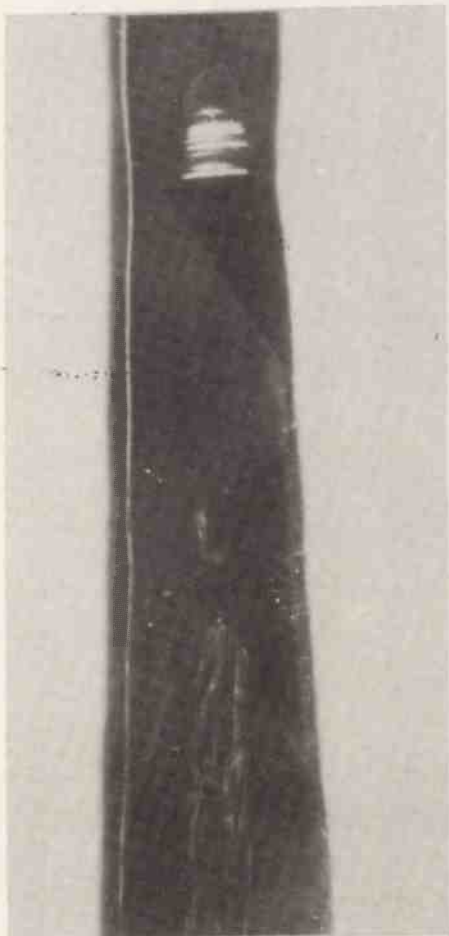
/pow. 50 x/



Źys. 32. Lamelle bliźniacze powstałe w strukturze taśmy krzemowej podczas wzrostu. Między lamellami jest zachowany, charakterystyczny dla płaszczyzn typu $\{111\}$, kąt $70^{\circ}32'$ /pow. 50 x/



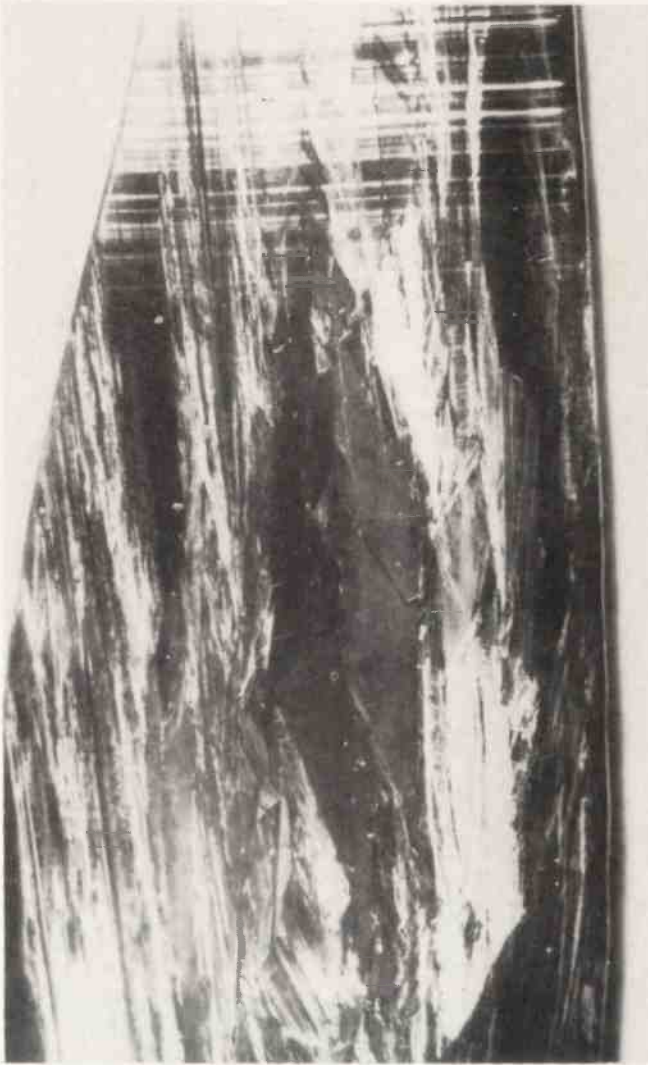
Źys. 33. Lamella bliźniacza i szereg szerokokątowych granic ziarn, powstałe w wyniku obecności wtrącenia grafitu w warstewce ciekłego krzemu, z której wyciągany jest kryształ, SEM /pow. 260 x/



Rys. 34. Powierzchnia taśmy krzemowej otrzymanej metodą EFG. Można zauważyć wyraźny wzrost stopnia zdefektowania struktury kryształu podczas jego wzrostu /pow. 2x/



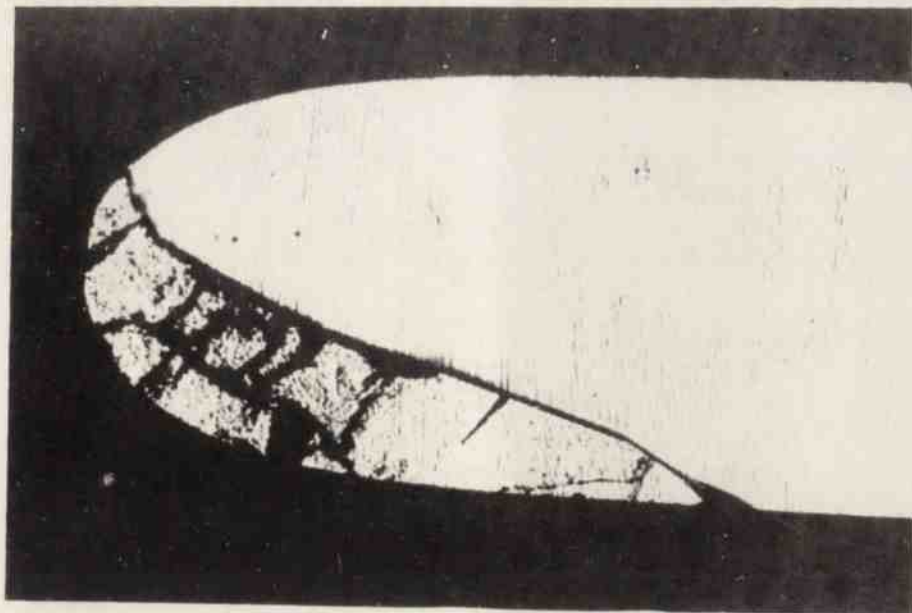
Rys. 35. Struktura polikrystaliczna taśmy krzemowej powstała w odległości 10 cm od zarodki /pow. 2x/



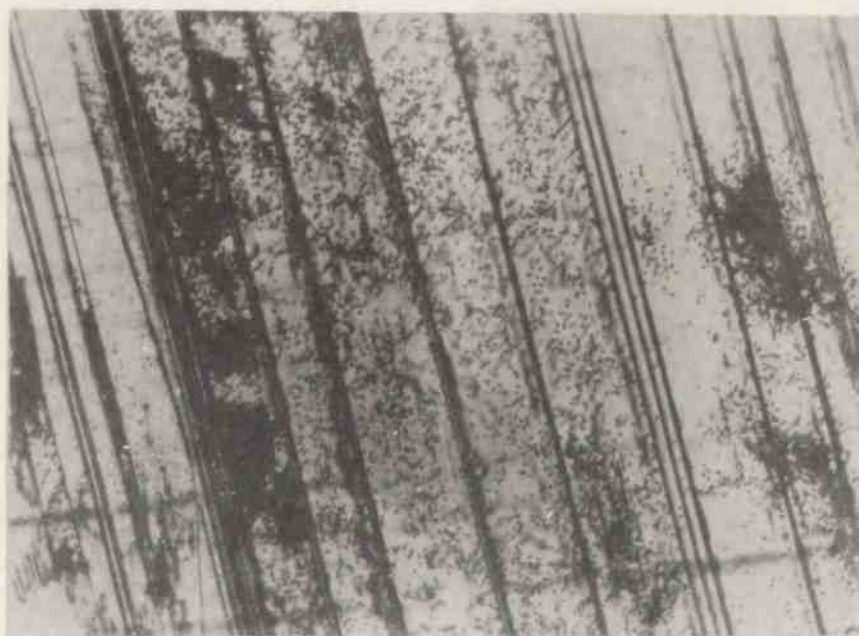
Rys. 36. Polikrystaliczny fragment taśmy krzemowej /pow. 4 x/



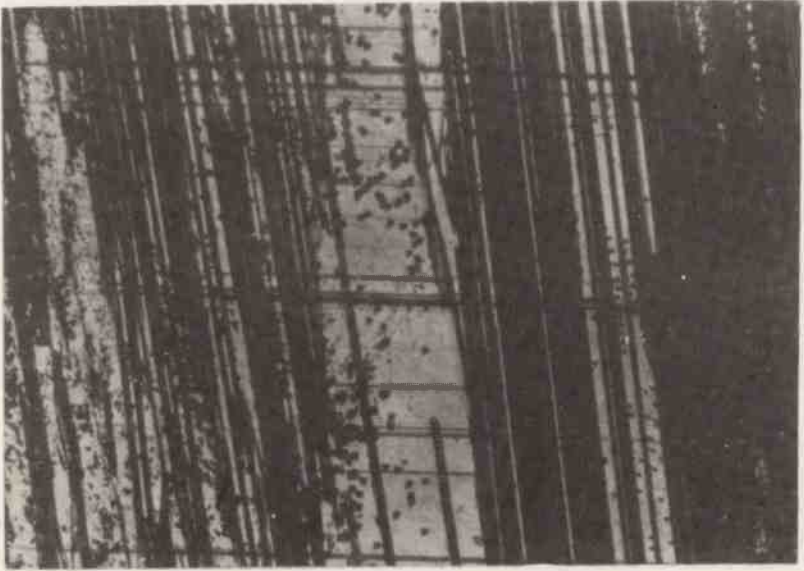
Rys. 37. Polikrystaliczny fragment taśmy krzemowej /pow. 4 x/



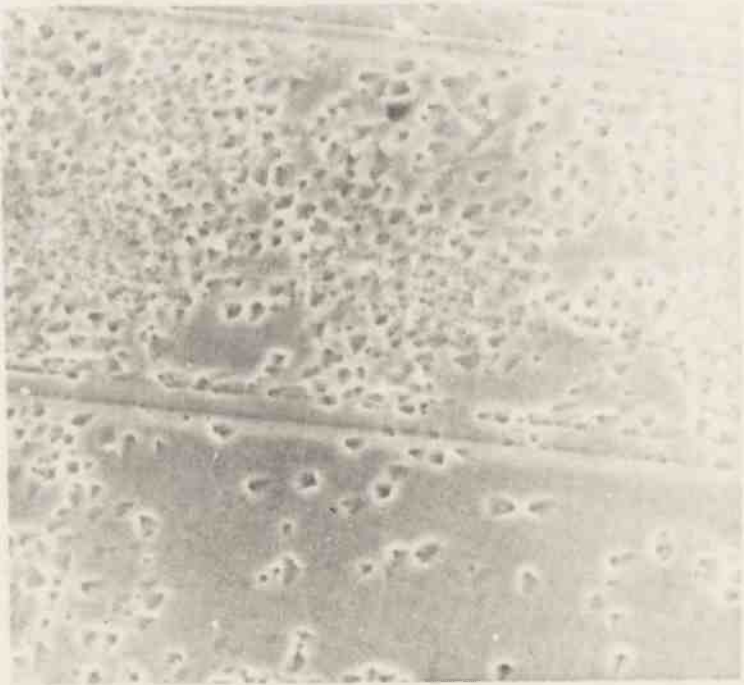
Rys. 38. Fragment przekroju taśmy krzemowej. W części przekroju widoczna jest struktura polikrystaliczna /pow. 50 x/[11]



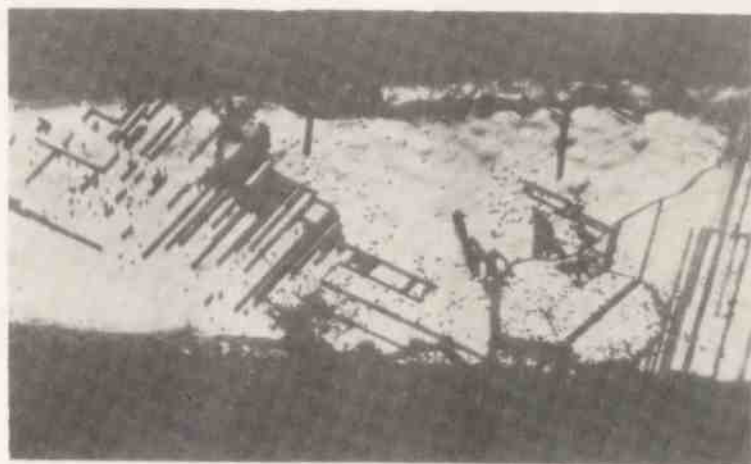
Rys. 39. Kombinacja granic ziarn różnego typu równoległych do kierunku wzrostu zawierająca między innymi granice bliźniacze i pary granic bliźniaczych /lamelle bliźniacze/. W obszarach między granicami widoczne są skupiska dyslokacji /pow. 50 x/



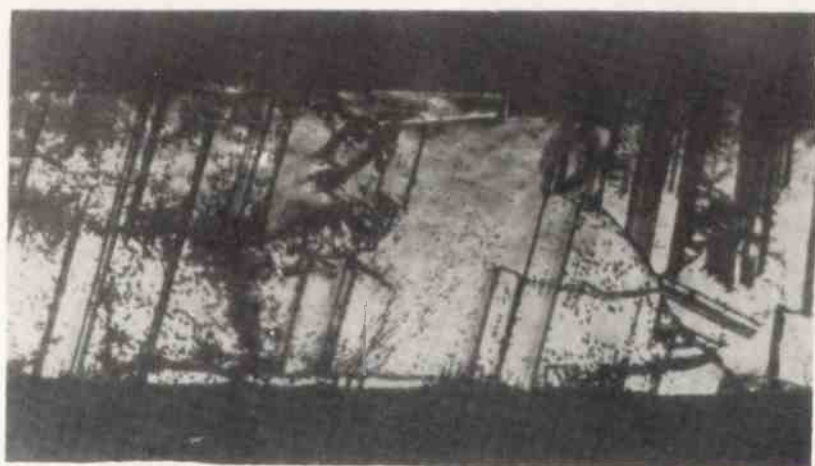
Rys. 40. Polikrystaliczna struktura taśmy krzemowej. Widoczny jest szereg równoległych granic ziarn różnego typu /pow. 50 x/



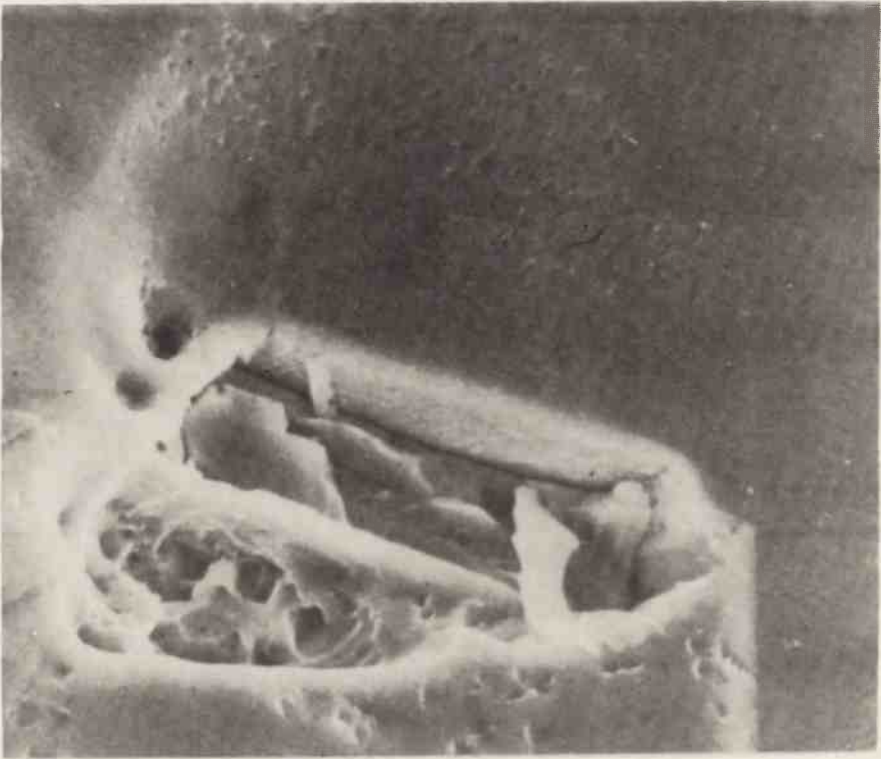
Rys. 41. Skupisko dyslokacji w obszarze między granicami ziarn, SEM /pow. 300 x/



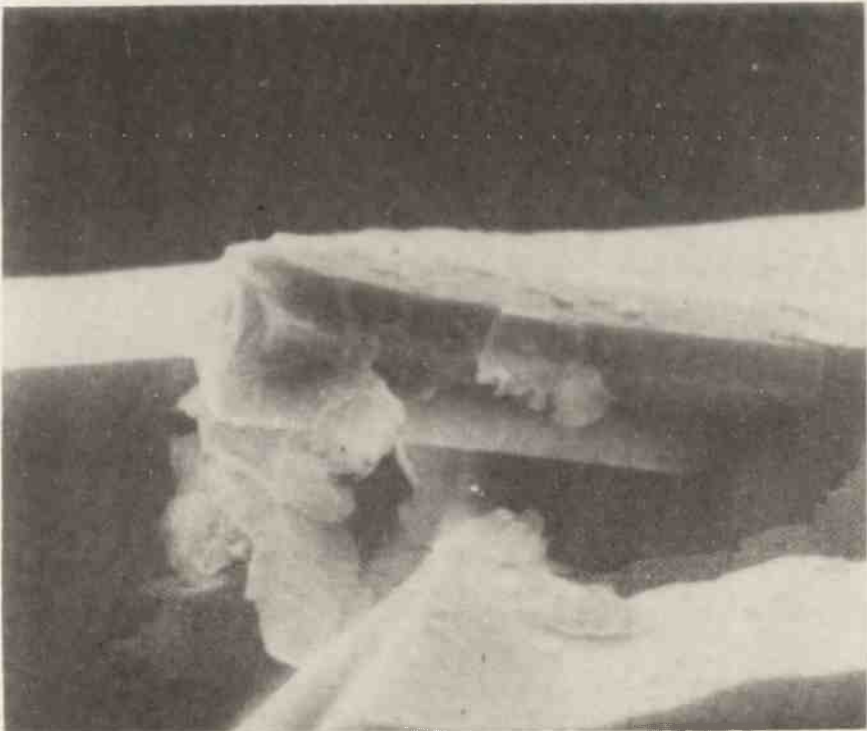
Rys. 42. Przekrój polikrystalicznego fragmentu taśmy krzemowej. Wyraźnie widoczne są lamelle bliźniacze, występujące w płaszczyznach typu $\{111\}$ /pow. 50 x/



Rys. 43. Przekrój polikrystalicznego fragmentu taśmy krzemowej /pow. 50 x/



Rys. 44. Wtrącenie grafitu zaobserwowane na powierzchni jednej z badanych taśm krzemowych powodujące powstanie lamelli bliźniaczej i granic szerokąkątowych ziarn z rys. 33, SEM /pow. 880 x/



Rys. 45. Wydzielenie węgla krzemu na powierzchni taśmy krzemowej otrzymanej metodą EFG, SEM /pow. 2500 x/

Z faktu, że granice bliźniacze mogą tylko wtedy przebiegać przez cały kryształ, jeżeli jego kierunek wyciągania jest równoległy do jednej z płaszczyzn typu $\{111\}$ wynika, że w przypadku gdy zastosujemy kierunek wyciągania odchyłony o kilka stopni od płaszczyzny typu $\{111\}$ można spodziewać się, że omawiane granice zostaną usunięte z kryształu i w dalszym etapie wzrostu otrzymamy taśmę krzemową wolną od tego defektu.

Podłużne granice bliźniacze występujące pojedynczo lub w zespołach mogą kończyć się na brzegu taśmy lub na szerokokątowej granicy ziarn /patrz rys. 10/. W przypadku spotkania się poprzecznej i podłużnej granicy bliźniaczej kończy się pierwsza z nich /rys. 28/.

Należy zaznaczyć, że granice bliźniacze typu $\{111\}$ mogą się spotkać jedynie pod kątem $70^{\circ}32'$. Wynika to z wzajemnego nachylenia płaszczyzn typu $\{111\}$ w sieci układu regularnego. Płaszczyzny tego typu w komórce elementarnej sieci regularnej tworzą czworościan foremny, w którym wszystkie ściany są względem siebie nachylone pod kątem $70^{\circ}32'$ /rys. 29/.

Na rys. 30a/ przedstawiono schemat zejścia się poprzecznej granicy bliźniaczej powstałej na brzegu taśmy z podłużną granicą bliźniaczą. Prosta, wzdłuż której spotykają się proste granice bliźniacze, jest zawsze typu $\langle 110 \rangle$ /rys. 29/.

W miejscu zejścia się granic bliźniaczych może się generować następna granica bliźniacza nachylona pod kątem $70^{\circ}32'$ do poprzedniej. Schemat takiego zejścia przedstawiono na rys. 30b/. Obszary taśm, w których spotykają się trzy granice bliźniacze, są widoczne na rys. 31a/ i b/. W kryształach walcowych obszary takie zaobserwował Billig [9].

Zarówno na rys. 31a/, jak i na rys. 31b/ widoczna jest granica nie przedstawiona dla uproszczenia na schemacie z rys. 30b/. Granica ta nie jest granicą bliźniaczą.

Każdo z prostych granic bliźniaczych zapewnia idealne koherencje sieci krystalicznych sąsiadujących bloków kryształu. Dopasowanie to przyczynia się do utworzenia granicy ziarn, która doprowadza cały układ do równowagi i skupia w sobie nadmiar energii wynikającej z naprężeń w sieci krystalicznej. Istnienie dużych naprężeń w obszarze omawianej granicy potwierdza rozmyty kształt refleksów na lauegramach tego obszaru [9].

Należy podkreślić, że omawiane zejścia granic bliźniaczych występują prawie w każdej taśmie, w której powstały podłużne granice bliźniacze, prostopadłe do płaskiej powierzchni taśmy. Nie zaobserwowano natomiast podobnych zejść w przypadku występowania granic bliźniaczych równoległych do powierzchni taśmy.

2.4. Lamelle bliźniacze

Definicję lamelli bliźniaczej podano w punkcie 1.4.^{x/} Obserwując ją pod mikroskopem widzimy prostą linię, która zaczyna się i kończy wewnątrz taśmy, co odróżnia ją od granicy bliźniaczej^{xx/}.

^{x/} /Część 1/ w poprzednim numerze "Materiałów Elektronicznych"

^{xx/} Pojedyncza granica bliźniacza musi zaczynać się na powierzchni kryształu lub w obszarze jego kontaktu z zarodkiem i kończyć się albo na przeciwległej powierzchni kryształu, albo na napotkanej granicy ziarn.

Lamella bliźniacza jest zawsze zakotwiczona na dyslokacjach częściowych, będących źródłem jej powstania i onihilacji. Ponieważ składa się ona z dwóch granic bliźniaczych, jest defektem grubszym od pojedynczej granicy bliźniaczej, co można łatwo zauważyć obserwując ją pod mikroskopem.

Granice lamellorne różnią się ponadto od granic bliźniaczych tym, że powstają tylko podczas wzrostu kryształu i nie zmieniają orientacji krystalograficznej sąsiadujących z nimi obszarów.

Typowe lamelle bliźniacze powstałe w taśmie krzemowej w wyniku miejscowego zaburzenia jej struktury przedstawia rys. 32. Można zauważyć, że między lamellami zachowany jest charakterystyczny dla płaszczyzn typu $\{111\}$ kąt $70^{\circ}32'$.

Lamelle bliźniacze obserwowane na powierzchni taśmy krzemowej przedstawia rys. 7, a na jej przekroju - rys. 42.

Wyraźnym dowodem na to, że lamelle bliźniacze wraz z granicami szerokokątowymi mogą powstać w wyniku dostania się do struktury taśmy krzemowej wtrącenia grafitu, jest rys. 54 [10].

2.5. Struktura polikrystaliczna taśm krzemowych

Słonność do tworzenia się w kryształach krzemowych, podczas ich wzrostu, granic bliźniaczych oraz obecność wtrąceń grafitu i węgla krzemu w warstewce ciekłego krzemu, z której wyciągana jest taśma powoduje, że powstało w początkowej fazie wzrostu monokrystaliczna struktura taśmy przechodzi w późniejszych fazach wzrostu w strukturę polikrystaliczną /rys. 34/. Powierzchnie polikrystalicznych fragmentów taśm krzemowych przedstawiają rys. 35-37.

Może się zdarzyć, że badana taśma tylko w części przekroju ma strukturę polikrystaliczną. Przypadek taki można zaobserwować na rys. 38. Przedstawiono strukturę polikrystaliczną powstałą podczas wzrostu, w wyniku nieprawidłowego zainicjowania procesu krystalizacji [11]. Zanika ono w dalszych etapach wzrostu.

Często powtarzającą się strukturą taśm jest struktura pokazano na rys. 39 i 40. Jest to kombinacja granic ziarn różnego typu równoległych do kierunku wyciągania, bądź tworzących z nim niewielki kąt. W jej skład wchodzi między innymi podłużne granice bliźniacze i pory granic bliźniaczych /lamelle bliźniacze/. W obszarach między granicami ziarn widoczne są skupiska dyslokacji świadczące o dużych naprężeniach w tym obszarze. Obraz takiego skupiska można zaobserwować na rys. 41. Na rys. 42 i 43 pokazano przekroje taśm odpowiadające strukturze z rys. 39 i 40. Można zauważyć, że między lamellami bliźniaczymi zachowany jest kąt $70^{\circ}32'$, charakterystyczny dla płaszczyzn typu $\{111\}$. Na przekrojach widoczne są również szerokokątowe granice ziarn.

Struktura przedstawiona na rys. 39-43 powstała w zakresie stabilnego wzrostu, przy dużych szybkościach wyciągania.

2.6. Wtrącenia grafitu i węgla krzemu

W dotychczasowych procesach wyciągania taśm krzemowych stosowano matryce grafitowe. W wyniku erazyjnego działania ciekłego krzemu na grafit do ciekłego krzemu znajdującego się w kapilorze i do warstewki rozlanej na powierzchni matrycy dostają się ziarenko grafitu. Wtrącenia te w przypadku zetknięcia się z powierzchnią frontu krystalizacji stoją się źródłem powstania w strukturze taśmy lamelli bliźniaczych i granic szerokokątowych /rys. 33/. Wtrącenie grafitu powodujące generację defektów z rys. 33 przedstawia rys. 44.

W wyniku bardzo krótkiej reakcji grafitu z krzemem na powierzchni wtrąceń grafitu, drogą dyfuzji reaktywnej powstają wydzielenia węglika krzemu. Grubość tych wydzieleni zależy od czasu dyfuzji. Przy dostatecznych czasach dyfuzji omawiane wtrącenia stoją się w całej swojej objętości wtrąceniami węglika krzemu.

Wydzielenia węglika krzemu można zaobserwować również na powierzchni taśm /rys. 45/.

Dokładniejszej analizy wpływu stosowania matryc grafitowych na doskonałość strukturalną taśm krzemowych autorzy niniejszej pracy dokonali w artykule [10].

Przedstawiono w nim wyniki mikroanalizy rentgenowskiej wtrącenia grafitu z rys. 44 i wydzielenia SiC z rys. 45. Zawarty w nim jest również opis zaproponowanego przez autorów pracy mechanizmu powstawania wtrąceń węglika krzemu.

PODSUMOWANIE

Z przeprowadzonych rozważań można wysnuć następujące wnioski:

1. Podstawowym defektem występującym w badanych taśmach krzemowych są granice bliźniacze. Przyczyniają się one do utraty narzuconej przez proces technologiczny orientacji taśmy w obszarze poniżej granicy. Zaobserwowane granice bliźniacze można podzielić na poprzeczne /przebiegające w poprzek kryształu/ i podłużne /przebiegające wzdłuż niego/. Podłużne granice bliźniacze mogą występować pojedynczo lub w zespołach.
2. Jedynym kątem, pod jakim mogą się spotkać granice bliźniacze w kryształach krzemu, jest kąt $70^{\circ}32'$. W przypadku spotkania się poprzecznej i podłużnej granicy bliźniaczej kończy się pierwsza z nich. Na odcinku wspólnym dla obu granic może się generować jeszcze jedna poprzeczna granica bliźniacza nachylona pod kątem $70^{\circ}32'$ do poprzedniej.
3. W przypadku utworzenia się w wyciąganej taśmie krzemowej poprzecznej granicy bliźniaczej można, znając orientację zarodki, przewidzieć nowe wskaźniki kierunku wzrostu taśmy i nową orientację jej płaskiej powierzchni. Opisaną w tekście metodą można również przewidzieć zmiany orientacji taśmy wywołane utworzeniem się w niej kolejnej poprzecznej granicy bliźniaczej.
4. W praktyce podczas wzrostu taśm krzemowych następuje zazwyczaj wyraźne pogorszenie ich struktury. Podstawową przyczyną zwiększającego się zdefektowania struktury taśm są wtrącenia grafitu i węglika krzemu. Wtrącenia te są powodem powstawania w badanych taśmach podczas ich wzrostu lamelli bliźniaczych i sze-rokokątowych granic ziarn. Eliminacja wymienionych defektów powinna być dokonana poprzez dobór materiału na matryce bardziej odpornego no erozyjne działanie krzemu /np. węgiel szklisty/.

Autorzy pracy składają podziękowania dr inż. Wojciechowi Jakubickiemu za udzielenie zdjęć nr: 19, 20, 21, 24, 25, 38.

Literatura

1. Dash W. C.: J. Appl. Phys., v. 27 n. 10 /1956/, str. 1193
2. Borle W.N., Bagoi R.K.: J. Cryst. Growth, v. 36 /1976/, str. 259
3. McFarlane S. H. i inni: J. Appl. Phys., v. 48 /1977/, s. 3616
4. Rhodes R.G.: Imperfections and active centres in semiconductors, Pergamon Press, Oxford, 1964
5. Structural Test Procedure, Norma Monsanto nr 16-St-001-0472
6. Bukowski A.: Badanie wpływu warunków monokryształizacji krzemu na jego strukturę, rozprawa doktorska, WAT, Warszawa, 1969
7. Swartz J. C., Surek T., Chalmers B.: J. Electron. Mat., v. 4/1975/, str. 255
8. Kressel H. i inni: Appl. Phys. Lett., v. 28 n. 3/1976/, str. 157
9. Billig E.: J. Inst. Met., v. 83 /1954-55/, str. 53
10. Ciszewski B., Kątki J., Jakubicki W.: Biul. WAT, Nr 4/332/, 1980, str. 19
11. Jakubicki W., Bukowski A., Prus L.: Badania technologii, struktury i własności monokryształów i kompozytów do celów elektronicznych, sprawozdanie z pracy nr 717/WAT/76, Etap I, tom. 1, rozdział 1 i 2
12. Jakubicki W., Bukowski A., Prus L.: Materiały Elektroniczne, nr 2/8/ /1977/, str. 7
13. Garone L. C. i inni.: Appl. Phys. Lett., v. 29 nr 8/1976/, str. 511