

Jak widać z tablicy, ze względu na symetrię osi deformacji przy ściskaniu w kierunku $\langle 100 \rangle$ w stosunku do "garbów" izoenergetycznej powierzchni pasma ciężkich dziur, konfiguracja izoenergetycznej powierzchni zmienia się nieznacznie, a zatem wielkość efektu α_{ij} w tym kierunku dla arsenku galu powinna być minimalna.

Największy efekt powinien występować w kierunku $\langle 111 \rangle$. Deformacja kryształu w tym kierunku prowadzi do znacznej zmiany konfiguracji izoenergetycznej powierzchni pasma ciężkich dziur. Efektywna masa dziur zmniejsza się, rośnie ruchliwość i zwiększa się wpływ ciężkich dziur na przewodnictwo elektryczne w kierunku $\langle 111 \rangle$.

Literatura

1. Семенов А.И.: Автореферал Кандидатской диссертации НЭТИ, Новосибирск, 1970
2. Свиридов И.Ф., Ирешнов В.А.: Известия АНССР, 6, 487, 1971
3. Ансолям А.И.: Введение в теорию полупроводников, физматгиз М.-Л, 1962.
4. Бир Г.Л., Нормантас Е., Никус Т.Е.: ФТТ, 4, 1180, 1962
5. R. Braunstein, L. Magid, Phys. Rev. 11, 480 1958
6. R. Braunstein, J. Phys. Chem. Sol., 8, 280 1959
7. Тиман Б.Л.: ФТТ, 1279, 1966.

Wojciech JAKUBICKI, Jan WEYHER

WAT

Łukasz KACZYŃSKI

ONPMP

Badania faz wzrostu monokryształów krzemu otrzymywanych metodą VLS z zastosowaniem złota i platyny

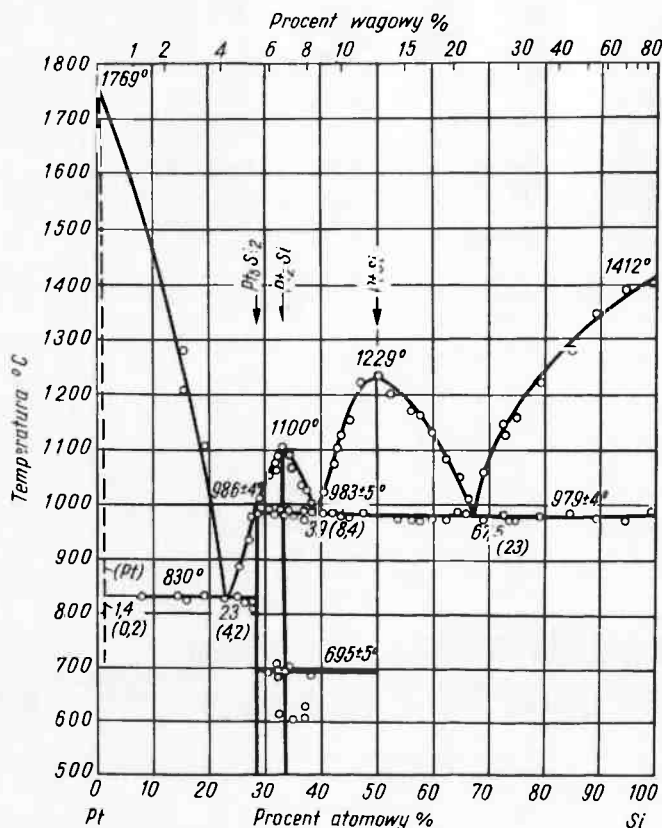
WSTĘP

W ramach pracy badawczej nad krystalizacją krzemu metodą VLS podjęto próbę określenia wpływu różnych pierwiastków, tworzących fazę ciekłą, na prawidłowy wzrost kryształów. Do badań porównawczych wybrano złoto i platynę, które spełniają wszystkie wymagania stawiane pierwiastkom, tworzącym fazę ciekłą [1], a także działają katalitycznie na redukcję czterochlorku krzemu wodorem. Dla określenia czynników warunkujących prawidłowy wzrost według mechanizmu VLS zaistniała konieczność wykonania analiz ilościowych i jakościowych pierwiastków biorących udział w procesie wzrostu. Z tego punktu widzenia istotna jest faza procesu A i D [2], tj. faza odpowiadająca zakończeniu stapiania pierwiastka tworzącego ciecz z materiałem podłoża oraz zakończeniu wzrostu kryształu według mechanizmu VLS.

Ze względu na 1/ małe rozmiary obszarów analizowanych /średnica do kilkuset mikrometrów/, 2/ konieczność kontroli składu chemicznego końcówek kryształów po poszcze-

gólnych etapach wzrostu, 3/ znaczne rozwinięcie powierzchni - do badań stosować można tylko mikroanalizator rentgenowski i mikroskop skaningowy.

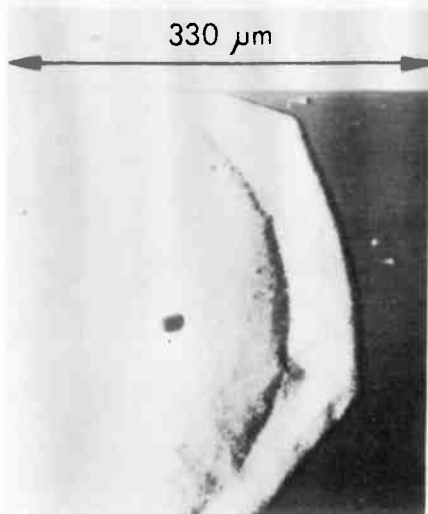
Pierwszy etap prac technologicznych ograniczono do procesów stapienia i wzrostu zachodzących w temperaturze 1100°C. Spektralnie czyste złoto i platynę w postaci pręcików o średnicach 0,05 i 0,1 mm i długości 0,2 - 0,5 mm nanoszono na przygotowane konwencjonalną techniką płytki krzemowe typu p o orientacji (111), oporności $\rho = 10 - 20 \Omega \text{ cm}$. W przypadku złota, które tworzy z krzemem eutektykę czystych składników, ograniczono się do analizy jakościowej próbki po przetopie z krzemem podłoża oraz do jednej analizy jakościowej i ilościowej kryształu krzemu po wzroście mechanizmem VLS.



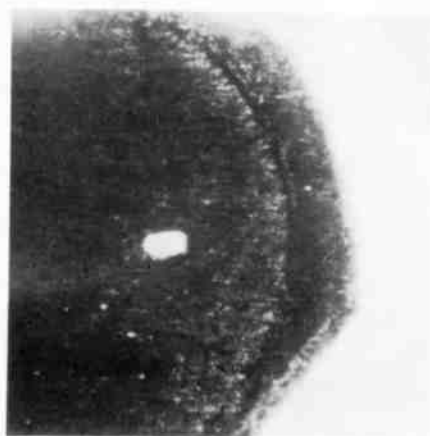
Rys. 1. Układ równowagi Pt-Si [3]

Natomiast ze względu na obecność w układzie Pt-Si /rys. 1/ kilku faz międzymetalicznych oraz ze względu na istniejące rozbieżności danych z literatury [3], [4], [5], dotyczących występowania niektórych faz w tym układzie równowagi, konieczne było wykonywanie analiz ilościowych dla dwu wariantów technologicznych. Stosowano mikrosondę JXA-3A. Przy korekcji ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej wykorzystano metodę elektronicznej techniki obliczeniowej przystosowaną do maszyny cyfrowej ELLIOTT 803 B.

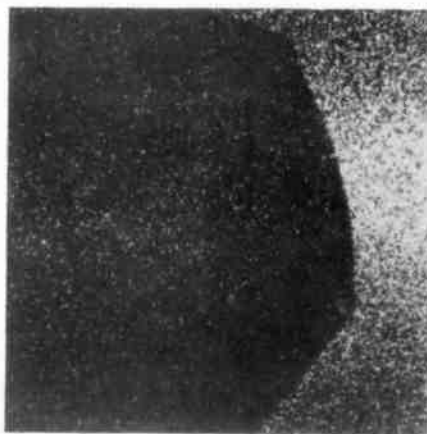
Ponieważ nie jest wskazane napylenie badanych próbek, jako wzorca do analizy ilościowej użyto krzemu domieszkowanego. Zapewniło to wymaganą przewodność powierzchni wzorca, nie obniżając dokładności, co sprawdzono w badaniach porównawczych.



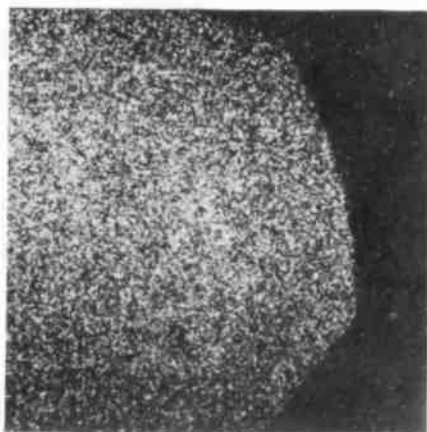
2a.



2b.



2c.



2d.

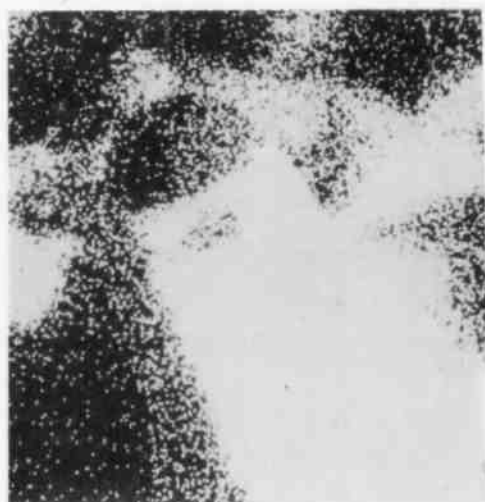
Rys. 2. Obraz obszaru po przetopie z udziałem złota; a/ obraz reliefu powierzchni, b/ obraz składu chemicznego, c/ obraz rozmieszczenia krzemu, d/ obraz rozmieszczenia złota



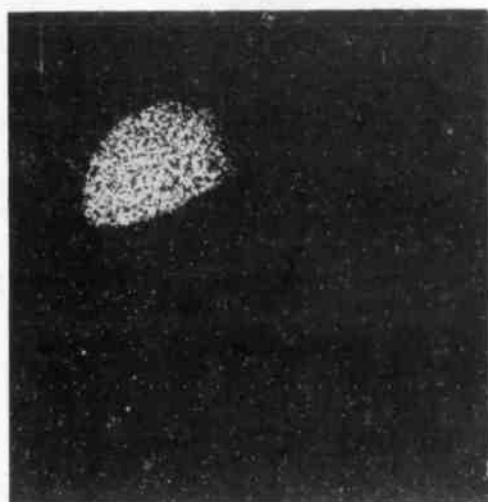
3a.



3b.

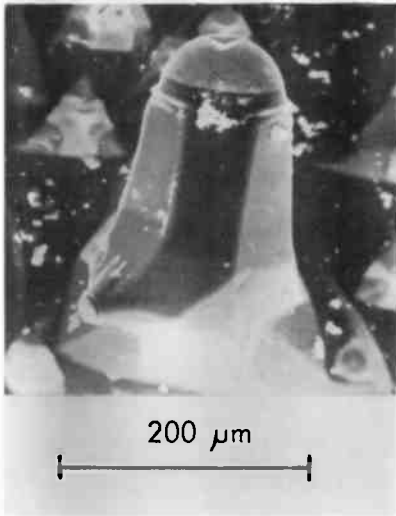


3c.

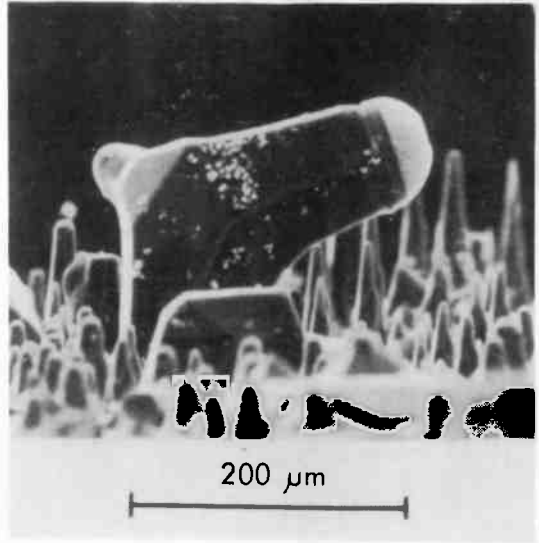


3d.

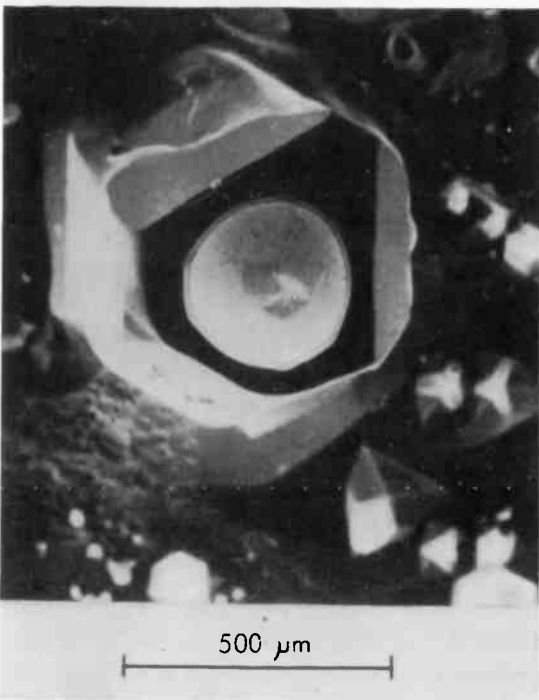
Rys. 3. Obraz kryształu po wzroście z udziałem złota: a/ obraz reliefu powierzchni, b/ obraz składu chemicznego, c/ obraz rozmieszczenia krzemu, d/ obraz rozmieszczenia złota



Rys. 4



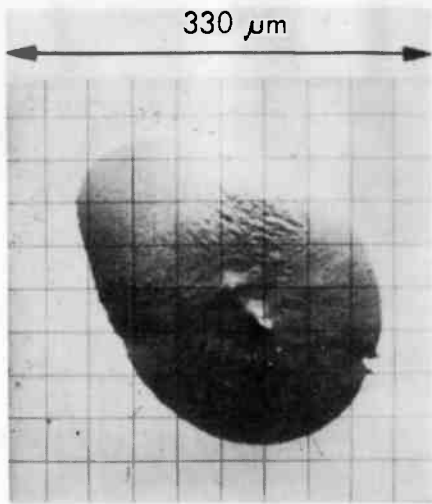
Rys. 5



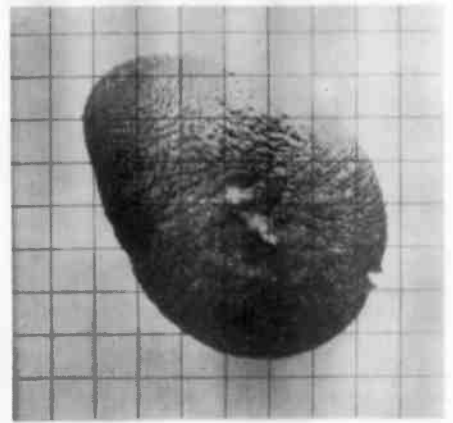
Rys. 4. Widok z góry powierzchni
płytki po wzroście z udziałem złota

Rys. 5. Widok powierzchni płytki
z rys. 4 przy pochyleniu 90°

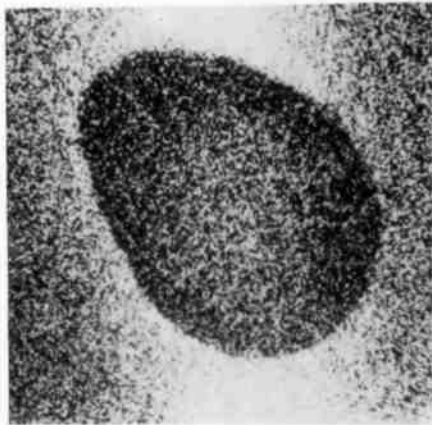
◀ Rys. 6. Widok z góry powierzchni
płytki po wzroście z udziałem złota



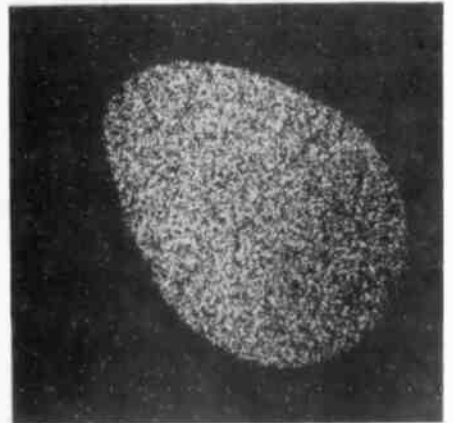
7a.



7b.

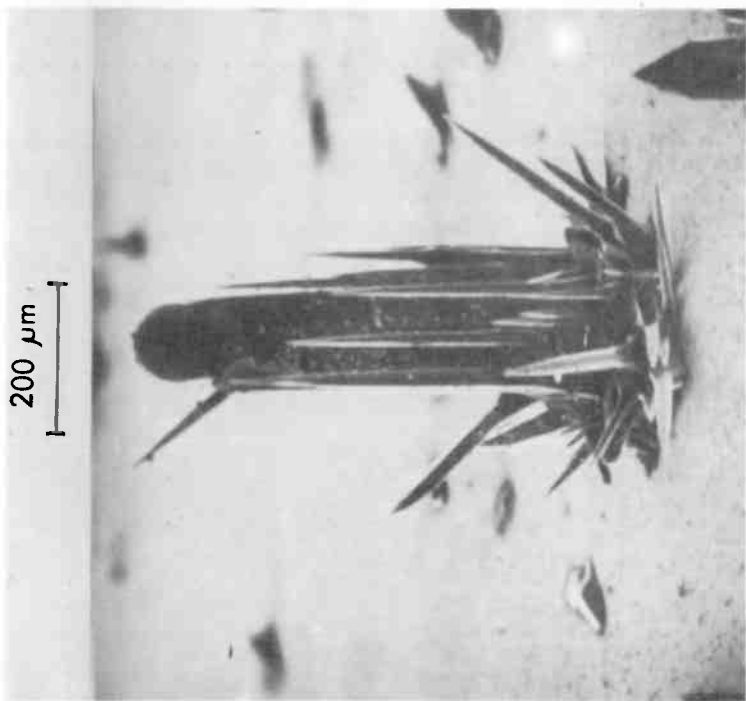


7c.

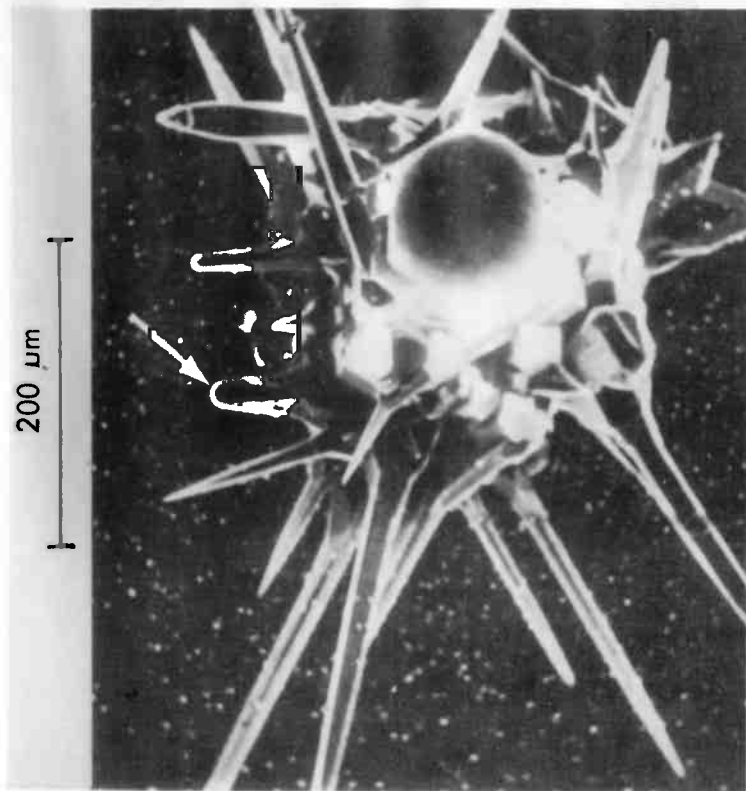


7d.

Rys. 7. Obraz obszaru po przetopie z udziałem platyny; a/ obraz reliefu powierzchni, b/ obraz składu chemicznego, c/ obraz rozmieszczenia krzemu, d/ obraz rozmieszczenia platyny



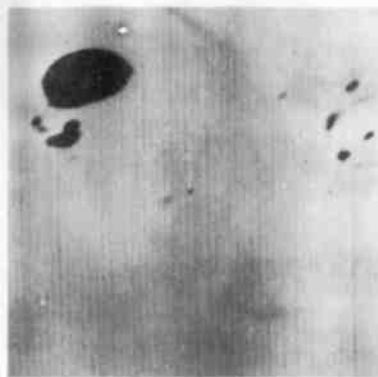
Rys. 8. Widok powierzchni płytki po wzroście z udziałem platyny przy pochyleniu 70°



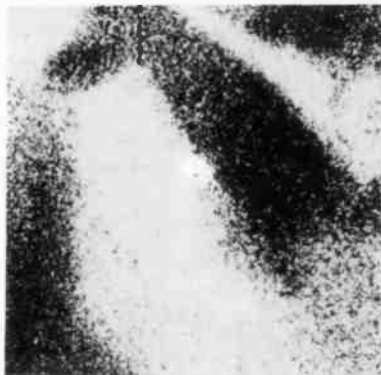
Rys. 9. Widok z góry powierzchni płytki z rys. 8



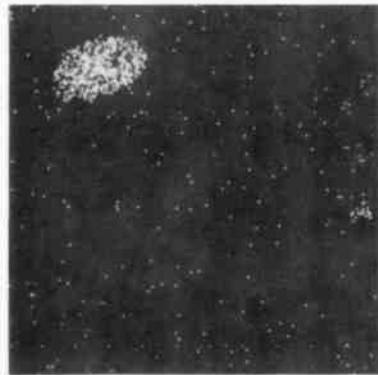
10a.



10b.



10c.



10d.

Rys. 10. Obraz kryształu po wzroście z udziałem platyny; a/ obraz reliefu powierzchni, b/ obraz składu chemicznego, c/ obraz rozmieszczenia krzemu, d/ obraz rozmieszczenia platyny

WYNIKI BADAN

Rys. 2 przedstawia wyniki analizy powierzchniowej rozłożenia pierwiastków tworzących fazę ciekłą, tj. złota i krzemu po przetopie w temperaturze 1373 K /1100°C/. Analiza umożliwia stwierdzenie prawidłowego przetopu w stosowanych warunkach wygrzewania.

Rys. 3 przedstawia wyniki analizy rozłożenia pierwiastków w kryształach po wzroście uzyskanym metodą VLS. Złota nie ujawniono w monokryształach Si, gdyż jego rozpuszczalność w Si jest znacznie mniejsza niż zdolność wykrywania przez mikroanalizator rentgenowski i wynosi 10^{16} at/cm³ [6].

Analizę przeprowadzono na kryształach, który wyrósł równolegle do płytki podłożowej /rys. 4/ ułatwiło to wykonanie badań. Rys. 5 przedstawia ten kryształ przy pochyleniu płytki podłożowej pod kątem około 90°. Natomiast analizę ilościową wykonano na stopowym zakończeniu kryształu - rys. 6, który wyrósł prostopadle do płytki podłożowej. Analiza wykazała 5,9% wag. krzemu, co jest zgodne z wykresem równowagi.

Rys. 7 przedstawia wyniki badań rozłożenia pierwiastków tworzących fazę ciekłą w przypadku zastosowania platyny /pierwsza faza wzrostu/. Na obrazach elektronowych ujawniono została niejednorodność powierzchniowa, będąca prawdopodobnie wynikiem przebiegu studzenia płytki z ciekłą kroplą. Obrazy rentgenowskie nie potwierdzają istnienia nierównomiernego rozłożenia platyny i krzemu w badanym obszarze - zapewne wielkość składników eutektyki Si i PtSi jest zbyt mała, by te różnice ujawnić. Analiza ilościowa we wszystkich wybranych punktach na powierzchni czaszy wykazała skład 30% wag. krzemu i 70% wag. platyny. Wynik ten nie odpowiada składowi eutektyki, podanej na wykresie równowagi [3] /23% wag. krzemu/, a także nie odpowiada składowi równowagi na likwidusie w temperaturze 1373 K /1100°C/. Jeśli przyjmie cytowany wykres równowagi za prawidłowy - to na obecnym etapie badań trudno jest wyjaśnić tę rozbieżność - możliwe, że wzbogacenie w krzem nastąpiło skutkiem szybkiego chłodzenia powierzchni cieczy po stopieniu. Natomiast dane te pozwoliły na stwierdzenie istnienia prawidłowego przetopu platyny i krzemu w zastosowanych warunkach stopienia.

Na rys. 8 przedstawiono widok powierzchni płytki po wzroście z udziałem platyny - obraz z mikroskopu elektronowego skaningowego. Widoczny jest jeden duży kryształ krzemu wyrosły w miejscu ułożenia platyny oraz kilka cienkich kryształków wyrosłych także według mechanizmu VLS, prawdopodobnie na skutek niestabilności ciekłej kropli w początkowej fazie wzrostu. Podobne efekty obserwowano w pracy [7].

Rys. 9 przedstawia widok tego samego kryształu z góry. Analizę ilościową przeprowadzono w kilku miejscach na stopowym zakończeniu dużego kryształu. Wynik tej analizy /średnio 24% wagowych krzemu/ wskazuje, że skład stopowego zakończenia kryształu krzemu jest zbliżony do składu punktu eutektycznego. Do badań jakościowych wybrano kryształ wyrosły poziomo i pokazany na rys. 9 strzałką. Rys. 10 przedstawia jakościowe rozłożenie pierwiastków.

WNIOSKI

Stosowane parametry technologiczne dla poszczególnych faz wzrostu umożliwiają uzyskiwanie monokryształów krzemu według mechanizmu VLS zarówno w przypadku użycia złota, jak i platyny jako pierwiastków tworzących fazę ciekłą.

Obserwowane różnice kinetyki stapiania złota i platyny z podłożem krzemowym /rys. 2 i 5/ oraz wyniki pracy [2] wskazują na konieczność zbadania wpływu parametrów technologicznych na kształt obszarów stapianych /faza A wzrostu/. Natomiast różnice te nie wpływają na morfologię kryształów po wzroście.

Występujące różnice wyników analiz ilościowych dla próbek po przetopie i po wzroście z udziałem platyny nie podważają celowości stosowania badań instrumentalnych do kontroli faz wzrostu monokryształów krzemu według mechanizmu VLS w różnych temperaturach. Pozwalają natomiast określić minimalny czas wygrzewania w danej temperaturze, niezbędny do osiągnięcia odpowiedniego dla dalszego wzrostu VLS składu obszaru stopowego.

Wyrażamy podziękowanie mgr M. Pawłowskiej za wykonanie zdjęć /rys. 4, 5, 6/ na mikroskopie skaningowym JSM-2 firmy Jeol oraz dr Z. Jelonkowi za wykonanie zdjęć /rys. 8 i 9/ na mikroskopie skaningowym Stereoscan firmy Cambridge.

Literatura

1. Wagner R.S., Ellis W.C.: Trans. of the Metallurgical Soc. AIME 233, 1053, 1965
2. Jakubicki W., Weyher J.: Biuletyn WAT 6, 22, 1973
3. Hansen M., Anderko K.: "Constitution of binary alloys" 1958
4. Elliott P.: "Constitution of binary alloys" First Supplement 1970
5. Pearson W.B.: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals 2, 1967
6. Struthers J.D.: J. Appl. Phys. 27, 12, 1560, 1965
7. Wagner R.S., Doherty C.J.: J. Electrochem. Soc. 113, 12, 1966

Irena WOLNIK, Czesław JAWORSKI
ONPMP

Zastosowanie chromatografii gazowej do analizy mieszanin gazowych wodoru lub argonu z fosforowodorem

Oznaczanie N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , PH_3 oraz O_2 i H_2O

Wymagania technologii półprzewodników dopuszczają co najwyżej śladowe zawartości zanieczyszczeń w gazach i mieszaninach gazowych, stosowanych m.in. do wytwarzania warstw epitaksjalnych. Zawartości składników utleniających: O_2 , H_2O , CO_2 , a także węglowodorów, tlenku węgla i azotu nie mogą przekraczać stężeń 1 ppm. W artykule opisano metody chromatograficznego oznaczania N_2 , CH_4 , CO i CO_2 w mieszaninach: wodoru z fosforowodorem i argonu z fosforowodorem. Tlen oznaczano przy użyciu analizatora galwanicznego, po uprzednim oddzieleniu PH_3 , parę wodną zaś - metodą punktu rosy /1/. Metoda chromatograficzna umożliwia również oznaczanie PH_3 .