

**OSRODEK  
NAUKOWO-  
PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW  
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH  
WARSZAWA**

# **PRACE ONPMP**

**KRZEMOWE  
WARSTWY  
HOMOEPITAKSJALNE**

1978

Zeszyt 6



**OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW PÓLPRZEWODNIKOWYCH**

**Jacek KOREC  
Wojciech RUPNIEWSKI  
Marek WÓJCIK**

# **KRZEMOWE WARSTWY HOMOEPITAKSJALNE**

**Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA**

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW  
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI

Redaktorzy Działowi:

Jan BEKISZ  
Bohdan CISZEWSKI  
Zenon HORUBAŁA  
Andrzej HRUBAN  
Czesław JAWORSKI  
Edward SZABELSKI  
Andrzej TACZANOWSKI  
Witalisław WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji: Krystyna GÓRSKA

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa  
tel. 43-74-61, 43-54-24

## WSTĘP

Pojęcie "epitaksja" pochodzi od greckich słów "epi" - na i "taksja" - rozłożenie w porządku. Zostało ono przyjęte do opisu zorientowanego wzrostu kryształów na podłożach monokrystalicznych. Przy spełnieniu pewnych warunków krystalizacji otrzymuje się warstwy epitaksjalne o strukturze monokrystalicznej. Dzięki zaletom elektrofizycznym warstwy epitaksjalne znajdują częste zastosowanie w przemyśle. Bez przesady można powiedzieć, że gwałtowny postęp w zakresie mikrominiaturyzacji obwodów scalonych jest w znacznej mierze związany z postępowaniem w zakresie technologii wytwarzania warstw epitaksjalnych.

Zastosowanie warstw epitaksjalnych wpłynęło na znaczne polepszenie jakości i zmniejszenie kosztów produkcji wszelkich przyrządów elektronicznych. Technologia wzrostu epitaksjalnego zapewnia jednorodne domieszkowanie warstw w szerokim zakresie koncentracji nośników.

W przypadku półprzewodników otrzymywanych metodą klasyczną z fazy ciekłej trudno otrzymać monokryształy o koncentracji nośników powyżej  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , natomiast krystalizacja epitaksjalna z fazy gazowej umożliwia zmianę koncentracji nośników w granicach  $10^{14} \div 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Epitaksjalny wzrost półprzewodników z fazy gazowej zachodzi w znacznie niższych temperaturach niż wzrost kryształu z fazy ciekłej metodami klasycznymi, co powoduje znaczne zmniejszenie dyfuzji zanieczyszczeń itp.

Pomysł otrzymywania cienkich warstw epitaksjalnych powstał w latach 1951-1954, zaś pierwsze tranzystory epitaksjalne zostały wyprodukowane w roku 1960. Na całym świecie od kilkunastu lat procesy epitaksji są obiektem intensywnych badań.

Shaw [1] przedstawił bogaty przegląd literatury dotyczącej kinetyki wzrostu epitaksjalnego. Wielu autorów proponowało termodynamiczny opis wzrostu epitaksjalnego. Brali oni pod uwagę prosty model transportu reagentów do powierzchni podłoża, gdzie przebiega reakcja chemiczna, przy założeniu dużej szybkości reakcji powierzchniowych umożliwiającej użycie danych równowagowych [2, 12, 21, 57].

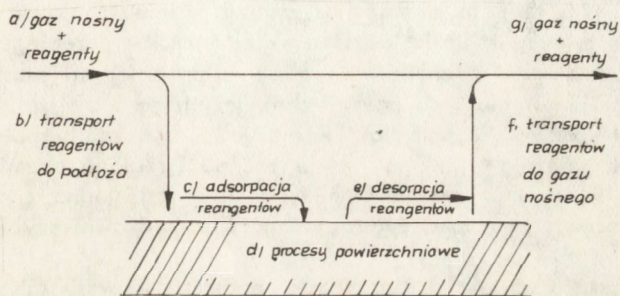
Jednakże opis ten jest słuszny tylko w zakresie wysokich temperatur podłoża, gdzie szybkość wzrostu jest ograniczona przez dyfuzyjny transport masy w fazie gazowej. Inni autorzy proponowali opis bazujący na ograniczeniu szybkości wzrostu epitaksjalnego przez zjawiska powierzchniowe [58+60]. Przedstawione modele mają tę wadę, że słuszne są tylko dla danego typu kontroli szybkości wzrostu epitaksjalnego i nie są spełnione w pełnym, interesującym zakresie temperatur. W części I niniejszej pracy przedstawiono model wzrostu epitaksjalnego z fazy gazowej nie zakładający pojedynczego typu kontroli szybkości wzrostu i uwzględniający odchylenie układu od równowagi termodynamicznej. Przedstawiono również pełną weryfikację doświadczalną zaproponowanego modelu teoretycznego.

W części II niniejszej pracy przedstawiono metodykę badania krzemowych warstw epitaksjalnych na transmisyjnym mikroskopie elektronowym. Obecna praca miała dostarczyć informacji o naturze mikrodefektów struktury cienkich warstw homoepitaksjalnych krzemu otrzymywanych w ONPMP. Badania mikroskopowo elektroniczne miały wykryć, zidentyfikować i określić parametry krystalograficzne występujących

ewentualnie mikrodefektów oraz powiązać prawidłowości ich występowania z parametrami technologicznymi procesu epitaksji, takimi jak temperatura podłoża i wejściowy ułamek molowy  $\text{SiCl}_4$  w  $\text{H}_2$ .

## 1. WPROWADZENIE

W procesie epitaksji z fazy gazowej prowadzonym w układzie otwartym związek chemiczny będący źródłem krzemu jest doprowadzany do obszaru wzrostu wraz z gazem nośnym na drodze konwencji wymuszonej. W obszarze wzrostu zachodzi szereg procesów fizykochemicznych, których efektem jest wzrost epitaksjalny. Procesy te zostały przedstawione na rys. 1 [1, 2].



Rys. 1. Zjawiska zachodzące podczas wzrostu epitaksjalnego z fazy gazowej

Substraty reakcji chemicznej dyfundują z obszaru strumienia głównego gazu nośnego do powierzchni podłoża, na której są adsorbowane. Na powierzchni podłoża zachodzi reakcja chemiczna "uwalniająca" zaadsorbowane atomy krzemu. Atomy te wiążą się z podłożem w miejscach uprzywilejowanych energetycznie /np. stopień na powierzchni podłoża/, do których docierają dzięki dyfuzji powierzchniowej [3÷9]. W przypadku stosowania silanu jako źródła krzemu reakcja chemiczna może zachodzić już w fazie gazowej /szczególnie przy stosowaniu dużych stężeń  $\text{SiH}_4$ /, w wyniku czego do powierzchni podłoża docierają skupiska atomów krzemu mające znacznie mniejszą ruchliwość powierzchniową [1, 10]. Produkty reakcji chemicznej desorbują z powierzchni, dyfundują do gazu nośnego i są unoszone poza obszar wzrostu.

Reasumując, zjawiska zachodzące podczas wzrostu epitaksjalnego można podzielić na następujące etapy [1, 2]:

- a/ dostarczenie substratów reakcji chemicznej do obszaru wzrostu epitaksjalnego,
- b/ dyfuzyjny transport substratów do powierzchni podłoża,
- c/ adsorpcja substratów reakcji chemicznej,
- d/ procesy powierzchniowe zawierające reakcję chemiczną, dyfuzję powierzchniową i wiązanie z podłożem,
- e/ desorpcja produktów reakcji chemicznej,

f/ dyfuzyjny transport produktów do gazu nośnego,

g/ usunięcie produktów reakcji chemicznej z obszaru wzrostu epitaksjalnego.

Jeżeli względny opór jednego z wymienionych etapów jest znacznie większy niż pozostałe, to decyduje on o całkowitej szybkości procesu. Inne etapy mogłyby przebiegać z większą szybkością, lecz ze względu na ich szeregowy układ szybkość ich przebiegu w stanie ustalonym /proces stacjonarny/ określona jest przez szybkość najwolniejszego etapu. Denbigh [11] wykazał konieczność rozróżniania procesów szeregowych i równoległych. Podczas gdy w przypadku procesów szeregowych najwolniejszy z nich określa całkowitą szybkość procesu złożonego, to w przypadku procesów równoległych o całkowitej szybkości decyduje najszybszy proces cząstkowy. W opisywanym przypadku procesu epitaksji z fazy gazowej przykładem procesów równoległych mogą być: reakcja chemiczna, dyfuzja powierzchniowa oraz wiązanie z podłożem [1]. Występują tu dwie możliwe kolejności ich przebiegu. W pierwszym przypadku reakcja chemiczna zachodzi bezpośrednio po adsorpcji substratów, a dopiero produkty reakcji dyfundują po powierzchni do miejsca związania się ich z podłożem. W drugim przypadku kolejność jest odwrócona i zaadsorbowane substraty reakcji dyfundują do miejsca wiązania, gdzie zachodzi reakcja chemiczna. Jest oczywiste, że obie drogi dają ten sam wynik, a więc jeśli jedna z nich jest znacznie łatwiejsza /szybsza/, będzie decydowała ona o wypadkowej szybkości przebiegu.

Przyjęte etapy wzrostu epitaksjalnego /a÷g/ przebiegają w sposób szeregowy, czyli najwolniejszy z nich będzie określał szybkość wzrostu epitaksjalnego. Tak więc można mówić o trzech typach kontroli szybkości wzrostu epitaksjalnego [1]:

Typ kontroli	Najwolniejszy etap
Transport masy - I	a
Transport masy - II	b, f
Procesy powierzchniowe	c, d, e

Szybkość wzrostu epitaksjalnego może być kontrolowana transportem masy /typ I/ tylko w przypadku stosowania małych przepływów gazu nośnego, gdy proces epitaksji przebiega w warunkach równowagi termodynamicznej. W warunkach nowoczesnej technologii - przy stosowaniu dużych przepływów gazu nośnego zapewniających konwekcję wymuszoną [12÷15] - ten pierwszy typ kontroli szybkości wzrostu nie jest interesujący i w dalszym opisie wzięto pod uwagę tylko pozostałe dwa typy kontroli szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej.

Typ kontroli szybkości wzrostu zależy od stosowanych parametrów technologicznych procesu epitaksji, z których największy wpływ wydaje się mieć temperatura wzrostu [1, 10, 16].

### 1.1. Wpływ parametrów technologicznych procesu epitaksji na szybkość wzrostu i strukturę warstwy

#### 1.1.1. Temperatura podłoża

Procesy powierzchniowe są procesami aktywowanymi. Oznacza to, że ich szybkość wzrasta wykładniczo ze wzrostem temperatury i może być opisana wzorem:

$$V = A \exp \left( - \frac{E_a}{kT} \right)$$

gdzie:  $E_a$  - energia aktywacji procesu,  
 $A$  - stała.



Większość energii aktywacji procesów powierzchniowych jest większa niż 0,5 eV, zazwyczaj mają one wartości od 1,0 do 5 eV. Natomiast dyfuzyjne procesy transportu masy w fazie gazowej są znacznie mniej czułe na zmiany temperatury. Jeżeli narysować w skali logarytmicznej zależność szybkości procesu kontrolowanego dyfuzyjnym transportem masy od odwrotności temperatury, to otrzymane efektywne nachylenie krzywej odpowiadałoby około 0,2 eV. Wydaje się więc, że opierając się tylko na zależności temperaturowej szybkości procesu można określić typ kontroli szybkości wzrostu, pod warunkiem, że wykluczony jest typ kontroli przez dostarczanie źródła krzemu do obszaru wzrostu, co jest spełnione w warunkach konwekcji wymuszonej [1]. Jednakże dla powszechnie stosowanych zakresów temperatur wzrostu i szybkości przepływu gazu nośnego nie należy się spodziewać pojedynczego typu kontroli szybkości wzrostu. Shaw [1] na podstawie uproszczonego modelu ilustruje możliwość objęcia jednym opisem matematycznym obu interesujących typów kontroli szybkości wzrostu: przez dyfuzyjny transport masy w warstwie stojącej oraz przez procesy powierzchniowe.

Temperatura, poprzez zmianę typu kontroli szybkości wzrostu epitaksjalnego, ma istotny wpływ na strukturę warstwy. W wysokich temperaturach /na ogół  $> 1200^{\circ}\text{C}$  dla  $\text{SiCl}_4$ / boczna szybkość wzrostu stopni jest około  $10^4$  razy większa od szybkości wzrostu warstwy [9]. Związane jest to z faktem, że w tym zakresie temperatur procesy powierzchniowe biegają na tyle szybko, że mamy do czynienia z typem kontroli szybkości wzrostu przez dyfuzyjny transport masy do rosnącej powierzchni. Gwarantuje to dobrą jakość strukturalną otrzymywanej warstwy epitaksjalnej.

Przy obniżaniu temperatury wzrostu maleje szybkość procesów powierzchniowych i występuje mieszany typ kontroli szybkości wzrostu - przybliżony zakres temperatur dla  $\text{SiCl}_4$  jako źródła krzemu  $1100\div 1200^{\circ}\text{C}$  [1, 16].

Przy dalszym obniżaniu temperatury zmniejszanie się drogi dyfuzji wędrujących po powierzchni atomów powoduje wzrost ich liczby w niestabilnych miejscach i w związku z tym pojawiają się zarodki trójwymiarowych na tarasach pomiędzy stopniami [9, 10].

W niskich temperaturach wzrostu warstwy epitaksjalnej /rzędu  $1000^{\circ}\text{C}$  dla  $\text{SiCl}_4$ / otrzymuje się morfologię powierzchni zwaną "faceted surface" [9, 10, 16, 17, 18]. Na powierzchni warstwy występują piramidki, których pojawienie się autorzy wiążą z różnymi przyczynami: małą ruchliwością powierzchniową atomów krzemu [9, 17], "pułapkowaniem" defektów powierzchniowych ze względu na mniejszą wymianę atomów powierzchni z atomami z objętości warstwy [10] lub z nasyceniem się powierzchni atomami chloru [18].

Nadmierne obniżenie temperatury wzrostu powoduje zablokowanie struktury warstwy, co prowadzi w efekcie do wzrostu polikrystalicznego [16, 19, 20].

Burmeister [18] i Bloem [10, 16] jako kryterium złej jakości warstwy epitaksjalnej przyjęli pojawienie się "faceted surface". Na wykresie logarytmu szybkości wzrostu od odwrotności temperatury, którego parametrem jest ułamek molowy źródła krzemu, określili oni nachylenie linii wyznaczającej krytyczną temperaturę wzrostu jako odpowiadające 5 eV.

### 1.1.2. Wejściowy ułamek molowy źródła krzemu

Większość autorów uważa, że w stosowanym zakresie małych ułamków molowych źródła krzemu / $\leq 0,01$ / oraz temperatur podłoża szybkość wzrostu jest wprost proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego źródła krzemu [1, 2, 10, 12, 57÷60].

### 1.1.3. Szybkość przepływu gazu nośnego

Parametr ten decyduje o charakterze konwekcji gazu w komorze reakcyjnej. Dla konwekcji wymuszonej Eversteyn [12, 13] badał zależność grubości warstwy stojącej od szybkości przepływu gazu nośnego oraz optymalny kąt nachylenia grzejnika grafitowego w reaktorze poziomym zapewniającym minimalne rozrzuty grubości warstw epitaksjalnych.

Typ kontroli szybkości wzrostu przez procesy powierzchniowe wymaga braku zależności szybkości wzrostu od szybkości przepływu gazu nośnego. Wynika to z faktu, że procesy powierzchniowe są niezależne od grubości warstwy stojącej [1]. Zazwyczaj przyjmuje się, że jeśli procesy powierzchniowe są znacznie wolniejsze od dyfuzyjnego transportu masy, to ciśnienia cząstkowe reagentów przy powierzchni podłoża są bliskie ciśnieniom w gazie nośnym [1]. Natomiast w przypadku kontroli szybkości wzrostu przez dyfuzyjny transport masy przez warstwę stojącą szybkość wzrostu powinna być zależna od grubości warstwy stojącej, a więc od szybkości przepływu gazu nośnego. Zwiększając szybkość przepływu gazu nośnego powoduje się lepsze mieszanie gazu oraz zmniejszenie grubości warstwy stojącej, co powinno dać w efekcie większą szybkość wzrostu epitaksjalnego. Przy tym typie kontroli, w warstwie stojącej występuje duży gradient koncentracji reagentów i na ogół przyjmuje się, że ciśnienia cząstkowe przy powierzchni podłoża są równe równowagowym [1, 2, 12, 21, 57].

### 1.1.4. Orientacja krystalograficzna podłoża

Rozmieszczenie atomów na powierzchni podłoża zależy od jego orientacji krystalograficznej. Z tego względu od orientacji podłoża zależą szybkości procesów powierzchniowych, takich jak adsorpcja, desorpcja, reakcja chemiczna i dyfuzja powierzchniowa. Tak więc w przypadku typu kontroli wzrostu epitaksjalnego przez procesy powierzchniowe /kontrola kinetyczna/ szybkość wzrostu powinna zależeć od orientacji podłoża. Natomiast w przypadku, gdy proces epitaksji jest kontrolowany dyfuzyjnym transportem masy, szybkość wzrostu powinna być nieczuła na ten parametr technologiczny procesu [1].

Szybkość homoepitaksjalnego wzrostu krzemu w zakresie kinetycznej kontroli procesu zależy w następujący sposób od orientacji krystalograficznej podłoża:

$$v [110] > v [100] > v [111] \quad [19, 22]$$

### 1.1.5. Geometria układu podłoża - komora reakcyjna

Gdy proces epitaksji jest kontrolowany przez dyfuzyjny transport masy, mogą występować duże rozrzuty grubości warstw epitaksjalnych. Wynika to z faktu, że przy tym typie kontroli szybkość wzrostu silnie zależy od dynamiki przepływu gazu nośnego [1]. Jeżeli da się pominąć rozrzuty orientacji krystalograficznej podłoża oraz rozrzuty temperatury na grzejniku, to można zoptymalizować geometrię układu w celu ograniczenia rozrzutów grubości otrzymywanych warstw epitaksjalnych [13].

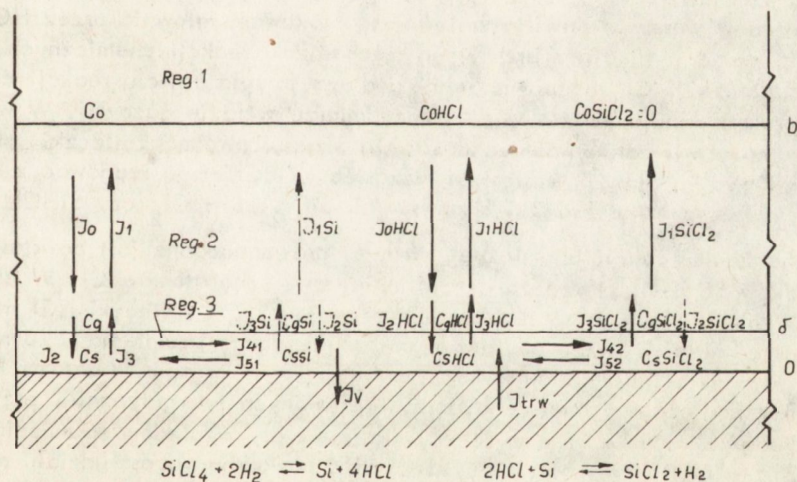
### 1.1.6. Podsumowanie tabelaryczne

Wpływ parametrów technologicznych procesu epitaksji na szybkość wzrostu może być zestawiony w następującej tabeli:

Parametr technologiczny	Kontrola przez dyfuzyjny transport masy	Kontrola przez procesy powierzchniowe
Temperatura wzrostu	słabo zależna	silnie zależna
Wejściowy ułamek molowy źródła krzemu	zależna	zależna
Szybkość przepływu gazu nośnego	zależna	niezależna
Orientacja krystalograficzna podłoża	niezależna	zależna
Geometria układu	zależna	niezależna

## 2. MODEL EPITAKSJALNEGO WZROSTU KRZEMU W UKŁADZIE $\text{SiCl}_4\text{-HCl-H}_2$

Wyróżnione w modelu obszary, koncentracje reagentów oraz przenoszące je strumienie masy zostały przedstawione na rys. 2. Indeks  $\text{SiCl}_4$  opuszczono dla prostoty opisu, a pominięte strumienie i koncentracje reagentów zaznaczono linią przerywaną.



Rys. 2. Wyróżnione w modelu obszary, koncentracje reagentów i przenoszące je strumienie masy

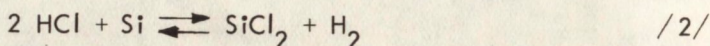
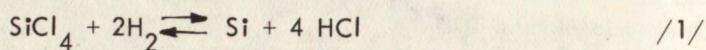
### 2.1. Założenia

Przy opracowaniu modelu zilustrowanego rys. 2 przyjęto następujące założenia upraszczające:

- Proces wzrostu warstwy przebiega w warunkach stanu quasi-ustalonego. Oznacza to, że reakcja dynamiczna urządzenia do epitaksji na zmiany parametrów sterujących /jak temperatura podłoża czy wejściowe ułamki molowe reagentów/

jest dostatecznie szybka, co jest spełnione w urządzeniach produkcyjnych o dużym przepływie gazu nośnego.

- b. Podłoże oddzielone jest od głównego strumienia gazu /obszar 1/, w którym następuje całkowite mieszanie się jego składników, dyfuzyjną warstwą gazu /stagnant layer-obszar 2/, w której zachodzi dyfuzyjny transport reagentów do powierzchni podłoża. Przyjmując to założenie oparto się na wynikach prac Eversteyna [12, 13], który badał zależność grubości warstwy dyfuzyjnej od szybkości przepływu gazu nośnego.
- c. W fazie gazowej nie zachodzą żadne reakcje chemiczne, a na powierzchni podłoża /obszar 3/ podstawowymi reakcjami chemicznymi są:



Założenia te wynikają z prac Bana i Gilberta [23, 24]. Wyszuli oni hipotezę, że pozostałe związki krzemu pojawiające się podczas redukcji  $\text{SiCl}_4$  w  $\text{H}_2$  powstają w wyniku dalszych reakcji zaadsorbowanego HCl z podłożem krzemowym. Przyjęcie takiego założenia umożliwiłoby znaczne uproszczenie modelu. Powoduje ono jednocześnie, że współczynniki przypisywane HCl będą współczynnikami zastępczymi, w których zawarte będą również pozostałe chlorowe produkty nie uwzględnionych reakcji chemicznych.

- d. Reakcja /1/ jest reakcją pseudo-pierwszego rzędu [25], a dostępne dla adsorpcji miejsca w warstwie powierzchniowej są blokowane głównie przez HCl.

Założenia c i d wynikają z przyjętego mechanizmu reakcji chemicznych. Zaadsorbowanie cząsteczki  $\text{SiCl}_4$  na powierzchni podłoża sprzyja zajściu reakcji chemicznej z wodorem znajdującym się w dużym nadmiarze w fazie gazowej. W wyniku reakcji /1/ na powierzchni podłoża pozostają zaadsorbowane cząsteczki HCl oraz uwolniony w wyniku reakcji atom Si. Cząsteczki HCl mogą reagować z podłożem krzemowym tworząc lotne związki krzemu, jak  $\text{SiCl}_2$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  czy  $\text{SiHCl}_3$ . Przy takim mechanizmie reakcji chemicznej bardziej prawdopodobne jest powstawanie tych związków Si-H-Cl, które zawierają mniejszą liczbę atomów Cl. W związku z tym trawienie podłoża opisano w modelu reakcją /2/. Cząsteczki HCl mogą również zdesorbować i zostać odprowadzone do głównego strumienia gazu nośnego w wyniku współdziałania gradientów koncentracji i temperatury. Adatomy krzemu są związane z podłożem w miejscach uprzywilejowanych energetycznie, przy czym strumień desorpcji atomów krzemu jest pomijalnie mały względem strumienia wiązania. Dopuszczenie HCl do mieszaniny  $\text{SiCl}_4$ - $\text{H}_2$  powoduje wzrost udziału reakcji /2/, a samo trawienie podłoża krzemowego /gdy  $C_0 = 0$ / zostało opisane w przedstawionym modelu tylko tą reakcją.

## 2.2. Opis matematyczny

Omawiana metoda modelowania polega na dyskretyzacji badanego układu fizycznego, czyli wyróżnieniu charakterystycznych obszarów opisanych koncentracjami występujących w nich reagentów. Reagenty te są przenoszone od obszaru do obszaru, co jest opisane odpowiednimi strumieniami przenoszenia masy. Dla każdego obszaru i danego reagenta można napisać równanie ciągłości przepływu, wyrażające prawo zachowania masy [26]:

$$\frac{\delta C_i}{\delta t} = \text{div} (J_i) + G_i (C, T) \quad /3/$$

Człon  $\text{div} (J_i)$  mówi o doprowadzeniu i odprowadzeniu danego reagenta z opisywanego obszaru, a  $G_i (C, T)$  jest członem generacyjnym. Człon generacyjny jest różny od zera, jeżeli opisywany reagent podlega w badanym obszarze reakcji chemicznej, i odpowiada wówczas szybkości reakcji. W stanie ustalonym w każdym obszarze stabilizują się pewne koncentracje reagentów na drodze ustalenia się wartości strumieni przenoszących te składniki i szybkości reakcji chemicznych, którym te składniki podlegają. W tym przypadku równanie /3/ można zapisać następująco:

$$\sum J_{\text{do}} = \sum J_{\text{od}} \quad /4/$$

gdzie:  $J_{\text{do}}$  - strumienie doprowadzające dany reagent do badanego obszaru oraz strumienie powstawania danego reagentu w wyniku przebiegu reakcji chemicznych,  
 $J_{\text{od}}$  - strumienie odprowadzające dany reagent z badanego obszaru oraz strumienie pobierające dany reagent do reakcji chemicznych.

Wszystkie strumienie uwzględnione w modelu zostały opisane jako proporcjonalne do koncentracji przenoszonego reagenta:

$$J_{ij} = g_{ij} \cdot C_i \quad /5/$$

gdzie:  $g_{ij}$  - oznacza stężeniowy współczynnik przenoszenia masy.

Opis taki jest wygodny, gdyż wszystkie współczynniki przenoszenia masy  $g_{ij}$  dają się przybliżyć w badanym zakresie temperatur następującym wzorem:

$$g_{ij} = A \exp \left( -K/T_s \right) \quad /6/$$

Efektywny współczynnik nachylenia  $K$  jest najmniejszy dla dyfuzyjnego transportu masy w fazie gazowej i odpowiada energii aktywacji mniejszej od 0,2 eV. Energię aktywacji adsorpcji można oszacować jako mniejszą od 0,5 eV, a pozostałe energie aktywacji wynoszą od 1 do 3 eV.

Poniżej przedstawiony zostanie przyjęty opis poszczególnych współczynników przenoszenia masy.

### 2.2.1. Dyfuzja w fazie gazowej

Przy opisie współczynników przenoszenia masy związanych z dyfuzyjnym transportem reagentów w fazie gazowej w obecności gradientu temperatury /współczynniki  $g_0$  i  $g_1$ / skorzystano z wyników pracy P. van der Putte, L.J. Gilinga i J. Bloema [27]. Na podstawie tej pracy strumień doprowadzający reagenty do podłoża przez dyfuzyjną warstwę gazu można określić jako:

$$J_{\text{dyf}} = \int_{C_0}^{C_g} F(C, T) dC = \int_{C_0}^0 F(C, T) dC - \int_{C_g}^0 F(C, T) dC \quad /7/$$

czyli

$$J_{dyf} = J_0 - J_1 = g_0 \cdot C_o - g_1 \cdot C_g \quad /8/$$

Otrzymuje się następujące wyrażenia:

$$g_0 = \left[ \beta - (m-1) \right] \frac{D_o (T_s - T_m)}{T_o^m \cdot b} \frac{T_m^\beta}{T_s^\beta - T_m^\beta} \quad /9/$$

$$g_1 = \left[ \beta - (m-1) \right] \frac{D_o (T_s - T_m)}{T_o^m \cdot b} \frac{T_s^\beta}{T_s^\beta - T_m^\beta} \quad /10/$$

gdzie:  $m, D_o, T_o$  - stałe opisujące przybliżoną zależność temperaturową współczynnika dyfuzji reagenta w fazie gazowej

$$D = D_o \left( \frac{T}{T_o} \right)^m$$

$\beta$  - współczynnik termodyfuzyjny [27],

$T$  - temperatura podłoża,

$T_m$  - temperatura gazu nośnego,

$b$  - grubość warstwy dyfuzyjnej [13]

### 2.2.2. Adsorpcja

Zgodnie z kinetyką chemisorpcji oraz z teorią Langmuira strumień adsorpcji gazu o ciśnieniu cząstkowym  $p_i$  znajdującego się nad powierzchnią o temperaturze  $T$  wynosi:

$$J_{ad} = \alpha f(\theta) \frac{p_i}{\sqrt{2\pi m_i kT}} \exp(-E/kT) \quad /11/$$

gdzie:  $\alpha$  - współczynnik kondensacji,

$\theta$  - stopień pokrycia powierzchni,

$m_i$  - masa cząsteczkowa gazu,

$E$  - energia aktywacji adsorpcji.

Natomiast strumień cząsteczek desorbujących wynosi:

$$J_{des} = k_o \cdot \exp \left[ - \left( E_{des} + E \right) / kT \right] \theta \quad /12/$$

gdzie:  $k_o$  - współczynnik częstości drgań sieci,

$E_{des}$  - energia chemisorpcji.

W przypadku chemisorpcji cząsteczek, które nie ulegają dysocjacji na powierzchni ciała stałego, występowanie energii aktywacji  $E$  może być wywołane polaryzowaniem się orbitali elektronowych poprzedzającym związanie się jej z powierzchnią. Przy opisywanym mechanizmie adsorpcji cząsteczka adsorbowana musi pokonać barierę energetyczną odpowiadającą energii aktywacji  $E$ . Natomiast zdesorbować może tylko cząsteczka zdolna do pokonania bariery energetycznej będącej sumą energii chemisorpcji  $E_{des}$  i energii aktywacji  $E$ .

Współczynnik kondensacji  $\alpha$  związany jest z ograniczeniem liczby stopni swobody cząsteczki gazu przy adsorpcji. W dalszym ciągu analizy zostanie przyjęte, że dla danego reagenta jest to stała wchodząca do odpowiedniego współczynnika przeniesienia masy.

Stopień pokrycia powierzchni  $\theta$  jest funkcją powierzchniowych koncentracji reagentów, które są na niej zaadsorbowane. Dlatego pełne uwzględnienie  $f(\theta)$  występującego we wzorze /11/ w znaczny sposób skomplikowałoby otrzymywany układ równań. Z tego względu rozpatrywane mogą być dwa przypadki:

a. "Brak nasycenia powierzchni podłoża" - jest to przypadek, gdy zaadsorbowane reagenty blokują małą liczbę miejsc warstwy powierzchniowej, a więc strumień adsorpcji jest mało czuły na powierzchniowe koncentracje reagentów. Można wtedy przyjąć, że  $f(\theta) = \text{const}$ , czyli strumień adsorpcji wynosi:

$$J_{2i} = A \sqrt{T_s} \cdot \exp(-E/kT_s) \cdot C_{gi} = g_{2i} \cdot C_{gi} \quad /13/$$

gdzie  $A = \text{const}$ .

b. "Nasycenie powierzchni reagentami" - ten przypadek oznacza bardzo uproszczony opis uwzględniający wpływ powierzchniowych koncentracji reagentów na strumień adsorpcji. Aby móc otrzymać rozwiązanie analityczne opisywanych modeli, zdecydowano się przyjąć liniowe przybliżenie funkcji  $f(\theta)$ :

$$J_{2i} = g_{2i} \cdot (1 - \theta) C_{gi} \quad /14/$$

gdzie:

$$\theta = \frac{1}{N_0} \sum_i C_{si} \quad /15/$$

Wzory /14, 15/ dokładnie opisują przypadek, gdy adsorbowane reagenty nie dysocjują na powierzchni i zajmują ten sam rodzaj miejsc w warstwie powierzchniowej [26].

Formalne pominięcie nasycania się powierzchni reagentami będzie więc równoznaczne z podstawieniem  $\theta = 0$  we wzorze /14/.

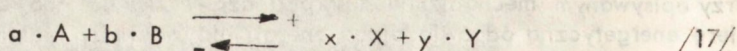
Zgodnie z przyjętym przybliżonym opisem strumień desorpcji reagenta "i" wynosi:

$$J_{3i} = g_{3i} \cdot C_{si} \quad /16/$$

Jak już wspomniano, efektywne energie aktywacji występujące we współczynnikach  $g_0$ ,  $g_1$  i  $g_2$  są małe w stosunku do pozostałych energii aktywacji dotyczących reakcji chemicznych, desorpcji czy wiązania. Z tego względu, przy analizie końcowego wzoru opisującego kinetykę badanego procesu czynniki składające się tylko z tych współczynników można przybliżyć zastępczymi współczynnikami doświadczalnymi niezależnymi od temperatury podłoża.

### 2.2.3. Reakcja chemiczna

Założmy, że w warstwie powierzchniowej o grubości  $\delta$  zachodzi reakcja chemiczna typu:



Szybkości przebiegu reakcji chemicznej w kierunkach "+" i "-" wynoszą odpowiednio:

$$V_+ = k_+ \cdot C_{sA}^a \cdot C_{sB}^b, \quad V_- = k_- \cdot C_{sX}^x \cdot C_{sY}^y \quad /18/$$

W przypadku gdy współczynnik stechiometryczny "a" równa się jeden, a związek B występuje w dużym nadmiarze, mamy do czynienia z reakcją pseudo-pierwszego rzędu [25]. Jeśli osadzony jest związek X, a współczynnik  $y=1$ , to na ogół można przyjąć, że reakcja odwrotna jest również pseudo-pierwszego rzędu. W takim przypadku

$$V_+ = k_+ \cdot C_{sA}, \quad V_- = k_- \cdot C_{sY} \quad /19/$$

Ogólnie, stałe szybkości reakcji wynoszą odpowiednio:

$$k_+ = z_+ \cdot \exp(-G^+/RT) \quad k_- = z_- \cdot \exp(-G^-/RT) \quad /20/$$

gdzie:  $G^+ = G^- + \Delta G^0$ ,

$G^+$  - energia aktywacji reakcji w kierunku "+",

$G^-$  - energia aktywacji reakcji w kierunku "-",

$\Delta G^0$  - zmiana standardowej entalpii swobodnej reakcji chemicznej.

Poprzez szybkość reakcji chemicznej można wyrazić strumienie pobierania i uwalniania związków A, B, X i Y związane z tą reakcją. Strumienie związane z przebiegiem reakcji w kierunku "+" będą oznaczane przez  $J_4$ , a strumienie związane z przebiegiem reakcji w kierunku "-" przez  $J_5$ . Związek między gęstością strumienia masy a szybkością reakcji chemicznej jest następujący:

$$V = \frac{dC}{dt} = -\text{div}(J) \quad /21/$$

Uwzględniając grubość warstwy powierzchniowej można napisać:

$$J_{4A} = \delta a \cdot V_+, \quad J_{5A} = \delta a \cdot V_- \quad /23/$$

$$J_{4B} = \delta b \cdot V_+, \quad J_{5B} = \delta b \cdot V_- \quad /24/$$

$$J_{4X} = \delta x \cdot V_+, \quad J_{5X} = \delta x \cdot V_- \quad /25/$$

$$J_{4Y} = \delta y \cdot V_+, \quad J_{5Y} = \delta y \cdot V_- \quad /26/$$

Jeśli związki A, B, X, Y zawierają odpowiednio k, l, m, n atomów W, to warunek równowagi reakcji chemicznej można napisać jako:



$$V_+ = V_- \quad /27/$$

czyli 
$$\delta(k \cdot a + L \cdot b) V_+ = \delta(m \cdot x + n \cdot y) V_- \quad /28/$$

stąd 
$$k \cdot J_{4A} + L \cdot J_{4B} = m \cdot J_{5X} + n \cdot J_{5Y} \quad /29/$$

W przypadku, gdy reakcja chemiczna w obu kierunkach będzie reakcją pseudo-pierwszego rzędu /wzory 19 oraz 23÷26/, stosowany będzie następujący zapis:

$$J_{4A} = g_4 \cdot C_{sA}, \quad J_{5X} = g_5 \cdot C_{sX} \quad /30/$$

#### 2.2.4. Wiązanie osadzanego produktu

Jeśli warstwa osadzana jest na drodze wiązania uwolnionego w wyniku reakcji chemicznej produktu X, to strumień wiązania wynosi:

$$J_v = \delta \cdot \bar{v} \cdot \exp(-E_s/kT_s) \cdot C_{sX} = g_v \cdot C_{sX} \quad /31/$$

gdzie:  $E_s = E_m + E_v,$

$\bar{v}$  - Debay'owska częstość drgań sieci,

$E_m$  - energia aktywacji migracji powierzchniowej,

$E_v$  - energia aktywacji wiązania.

Strumień wiązania jest również określony przez bilans masy produktu X w warstwie powierzchniowej. Jeżeli można pominąć desorpcję osadzanego produktu, to powyższy strumień jest określony przez bilans masy reakcji chemicznej:

$$J_v = J_{4x} - J_{5X} \quad /32/$$

Strumień wiązania skorelowany jest bezpośrednio z obserwowaną liniową szybkością wzrostu warstwy:

$$v = \frac{1}{n_o} \cdot J_v \quad /33/$$

gdzie  $n_o$  - objętościowa koncentracja produktu X w warstwie.

#### 2.2.5. Graf przepływu

Jeśli dla każdego opisywanego obszaru i wyróżnionego reagenta napisze się bilans strumieni masy według równania /4/, to otrzyma się układ równań opisujący badany proces:

$$J_0 + J_3 = J_1 + J_2 \quad /34/$$

$$J_2 + J_{51} = J_3 + J_{41} \quad /35/$$

$$J_{41} = J_{51} + J_v$$

$$4 \cdot J_{41} + J_{2\text{HCl}} + 2 \cdot J_{52} = 4 \cdot J_{51} + J_{42} + J_{3\text{HCl}} \quad /37/$$

$$J_{0\text{HCl}} + J_{3\text{HCl}} = J_{1\text{HCl}} + J_{2\text{HCl}} \quad /38/$$

$$\frac{1}{2} \cdot J_{42} = J_{52} + J_{3\text{SiCl}_2} \quad /39/$$

Po wstawieniu do układu równań /34-39/ opisu strumieni przedstawionego w punktach 2.2.1-2.2.4 otrzymuje się układ równań, w którym niewiadomymi są koncentracje reagentów w poszczególnych obszarach:

$$C_g = a \cdot C_o + d \cdot C_s \quad /40/$$

$$C_s = b \cdot C_g + e \cdot C_{s\text{Si}} \quad /41/$$

$$C_{s\text{Si}} = c \cdot C_s \quad /42/$$

$$C_{g\text{HCl}} = a_1 \cdot C_{o\text{HCl}} + d_1 \cdot C_{s\text{HCl}} \quad /43/$$

$$C_{s\text{HCl}} = f \cdot C_{s\text{Si}} + b_1 \cdot C_{g\text{HCl}} + e_1 \cdot C_{s\text{SiCl}_2} \quad /44/$$

$$C_{s\text{SiCl}_2} = c_1 \cdot C_{s\text{HCl}} \quad /45/$$

gdzie:

$$a = \frac{g_0}{g_1 + g'_2}, \quad b = \frac{g'_2}{g_3 + g_{41}}, \quad c = \frac{g_{41}}{g_{51} + g_v},$$

$$d = \frac{g_3}{g_1 + g'_2}, \quad e = \frac{g_{51}}{g_3 + g_{41}}, \quad f = \frac{4g_v}{2g'_{42} + g_{3\text{HCl}}}$$

$$a_1 = \frac{g_{0\text{HCl}}}{g_{1\text{HCl}} + g_{2\text{HCl}}}, \quad b_1 = \frac{g_{2\text{HCl}}}{g_{3\text{HCl}} + 2g'_{42}}$$

$$c_1 = \frac{g'_{42}}{g_{52} + g_{3\text{SiCl}_2}}, \quad d_1 = \frac{g_{3\text{HCl}}}{g_{1\text{HCl}} + g_{2\text{HCl}}},$$

$$e_1 = \frac{2g_{52}}{g_{3\text{HCl}} + 2g'_{42}}$$

Otrzymany układ równań /40-45/ nie jest liniowy ze względu na opis adsorpcji  $\text{SiCl}_4$  oraz trawiącej reakcji chemicznej /2/, która jest drugiego rzędu. Przy przyjętych założeniach nieliniowość jest spowodowana tylko jedną zmienną - koncentracją  $\text{HCl}$  w warstwie powierzchniowej ( $C_{s\text{HCl}}$ ). W takim przypadku można wprowadzić współczynniki pozornie linearyzujące omawiany układ równań i zawierające  $C_{s\text{HCl}}$  [26]:

$$J_2 = g_2 \cdot (1-\theta) C_g = g'_2 \cdot C_g \quad /46/$$

gdzie:

$$\theta = \frac{1}{N_o} \sum_i C_{si} \cong \frac{1}{N_o} \cdot C_{sHCl} \quad /47/$$

$g'_2$  - współczynnik linearyzujący,

$\theta$  - stopień pokrycia powierzchni,

$N_o$  - liczba miejsc w warstwie powierzchniowej dostępnych dla adsorpcji

oraz

$$J_{42} = 2 \cdot g_{42} \cdot C_{sHCl}^2 = 2 \cdot g'_{42} \cdot C_{sHCl} \quad /48/$$

gdzie:  $g'_{42} = g_{42} \cdot C_{sHCl}$  /49/

$g'_{42}$  - współczynnik linearyzujący

Pozornie zlinearyzowany układ równań /40-45/ opisuje graf przepływu przedstawiony na rys. 3. Technika grafów przepływu polega na przekształceniu macierzowej metody rozwiązywania układu równań liniowych na metodę topologiczną i znacznie ułatwia nadanie sensu fizycznego poszczególnym członom poszukiwanego rozwiązania [26, 28, 29].

Z otrzymanego grafu przepływu należy wyznaczyć zmienną powodującą nieliniowość układu równań  $C_{sHCl}$ . Jeśli teraz przedstawi się w sposób jawny współczynniki  $g'_2$  i  $g'_{42}$  /wzory 46-49/, otrzyma się równanie nieliniowe na  $C_{sHCl}$ , które można rozwiązać. Następnie można określić poszukiwany opis szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej z równań bilansu masy:

$$V = \frac{1}{n_o} (J_v - J_{trw}) \quad /50/$$

$$J_v = J_{41} - J_{51} = g_v \cdot C_{sSi} \quad /51/$$

$$J_{trw} = \frac{1}{2} \cdot J_{42} - J_{52} = R_2 \cdot C_{sHCl}^2 \quad /52/$$

gdzie:  $n_o$  - objętościowa koncentracja krzemu w warstwie,

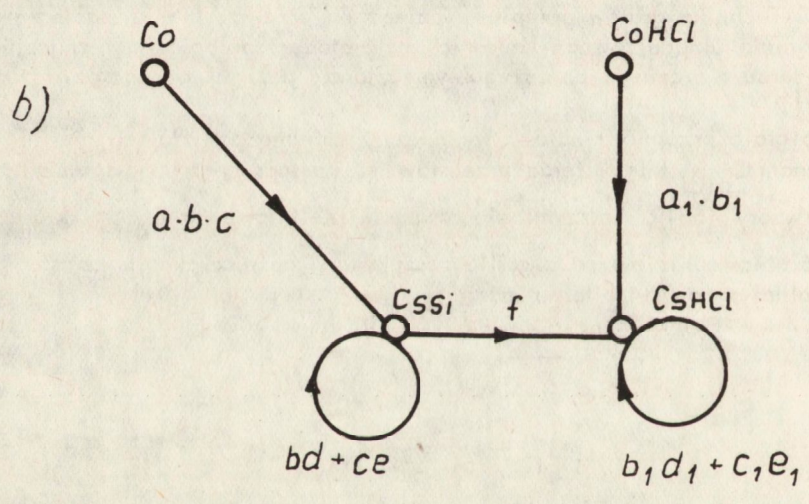
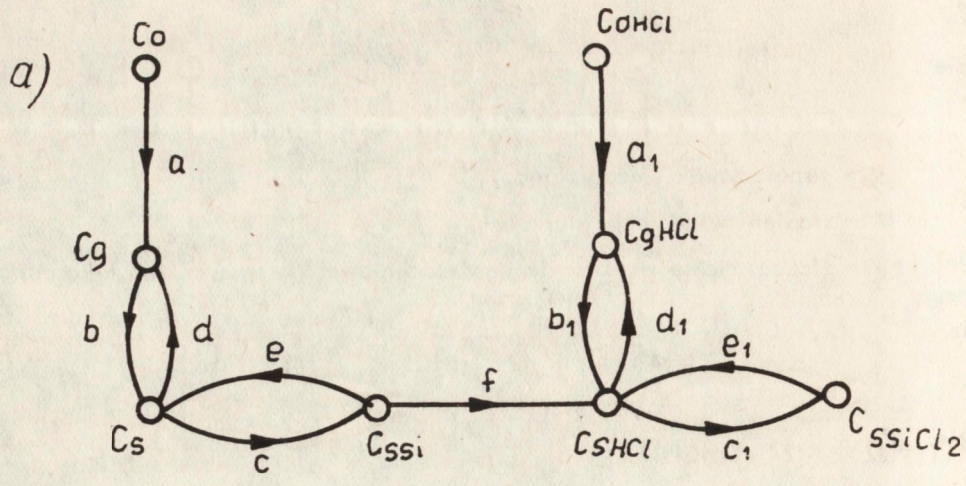
$g_v$  - współczynnik przenoszenia masy określający wiązanie atomów Si /punkt 2.2.4/,

$R_2$  - czynnik opisujący trawiącą reakcję chemiczną /2/ opisany poniżej /punkt 2.2.6/.

### 2.2.6. Efektywna szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej

Wstawiając otrzymane z grafu przepływu rozwiązanie na  $C_{sSi}$  i  $C_{sHCl}$  do wzorów /50-52/ otrzymano następujący opis szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej:

$$V = V_v - p \left( \sqrt{1 + r \cdot C_{oHCl} + \alpha \cdot p^{-1} \cdot V_v - 1} \right)^2 \quad /53/$$



c/

$$C_{sHCl} = \frac{a_1 b_1 C_{oHCl} + f C_{ssi}}{1 - b_1 d_1 - c_1 e_1}$$

$$C_{sSi} = \frac{abc C_o}{1 - bd - ce}$$

Rys. 3. Otrzymany graf przepływu /a/. Zredukowany graf przepływu /b/. Rozwiązania na  $C_{sHCl}$  i  $C_{sSi}$  /c/

gdzie:

$$V_v = \frac{1 + \lambda \sqrt{0,5 \cdot p \cdot B} - \lambda \cdot 0,25 \cdot p \cdot r \cdot B \cdot C_{\text{OHCl}}}{M \cdot (1 + \lambda \cdot \sqrt{0,5 \cdot p \cdot B}) + B \cdot C_o} \cdot C_o \quad /54/$$

W równaniach /53, 54/ wyróżniono następujące czynniki [26]:

$$p = \frac{1}{2 \cdot M_{\text{OHCl}} \cdot r}, \quad r = \frac{8 \cdot M_{\text{OHCl}} \cdot R_2}{D_{\text{HCl}}^2} \quad /55/$$

$$M = M_0 + \frac{D}{R_1} = M_0 + M_1 \quad /56/$$

przy czym:

$\lambda$  - oznacza efektywny współczynnik udziału reakcji trawiącej /2/;

$M_{0i}$  - oznacza czynnik opisujący dyfuzyjny transport reagenta "i" w fazie gazowej

$$M_{0i} = \left(1 + \frac{g_{1i}}{g_{2i}}\right) \frac{1}{g_{0i}} \quad /57/$$

$M_1$  - oznacza czynnik opisujący procesy powierzchniowe, którym podlega  $\text{SiCl}_4$ :

$$M_1 = \frac{D}{R_1} \quad /58/$$

$D_i$  - oznacza czynnik opisujący adsorpcję reagenta "i":

$$D_i = \frac{g_{1i} \cdot g_{3i}}{g_{0i} \cdot g_{2i}} \quad /59/$$

$R_i$  - oznacza czynnik opisujący reakcję chemiczną "i":

$$R_1 = \frac{g_{41}}{\frac{g_{51}}{g_v} + 1}, \quad R_2 = \frac{g_{42}}{\frac{g_{52}}{g_{3\text{SiCl}_2}} + 1} \quad /60/$$

B - oznacza czynnik opisujący blokowanie przez chlorowe produkty reakcji chemicznych miejsc warstwy powierzchniowej dostępnych dla adsorpcji  $\text{SiCl}_4$ :

$$B = \frac{1}{N_0} \cdot \frac{4}{g_{3\text{HCl}}} \quad /61/$$

Zgodnie z przyjętym przybliżonym opisem poszczególnych współczynników przenoszenia masy /punkty 2.2.1-2.2.4/ wyróżnione czynniki można opisać w następujący sposób:

$$M_0 = A_0 \quad /62/$$

$$M_1 = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{K_1}{T_s}\right) \quad /63/$$

$$B = A_2 \cdot \exp\left(\frac{K_2}{T_s}\right) \quad /64/$$

$$p = A_3 \cdot \exp\left(\frac{K_3}{T_s}\right) \quad /65/$$

$$r = A_4 \cdot \exp\left(\frac{K_4}{T_s}\right) \quad /66/$$

W równaniach /62-66/  $A_i$  oraz  $K_i$  oznaczają stałe doświadczalne, które powinny zostać dobrane numerycznie [26] dla danych warunków prowadzenia procesu epitaksji do odpowiedniego zestawu danych doświadczalnych /patrz punkt 3/.

### 3. SPRAWDZENIE OPISU SZYBKOŚCI WZROSTU WARSTWY EPITAKSJALNEJ

Część doświadczalna niniejszej pracy objęła badania prowadzące do eksperymentalnego potwierdzenia słuszności przedstawionego modelu teoretycznego. Zbadano wpływ podstawowych parametrów procesu epitaksji - temperatury podłoża i wejściowych ułamków molowych  $\text{SiCl}_4$  i  $\text{HCl}$  - na szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej. Na podstawie uzyskanych zależności doświadczalnych określono wartości współczynników zastępczych występujących we wzorach /53, 54, 62-66/ opisujących kinetykę badanego procesu.

Podstawową część badań wykonano w poziomym reaktorze kwarcowym chłodzonym wodą, w przekroju 35x75 mm. Podłoża krzemowe umieszczano na grafitowym grzejniku nagrzewanym indukcyjnie, o przekroju 7x65 mm. Przepływ gazu nośnego przez ten reaktor utrzymywano we wszystkich procesach jednakowy - 65 l/min. Stosowany układ może być scharakteryzowany liczbą Reynoldsa 140 lub współczynnikiem  $\text{Gr}/\text{Re}^2$  równym 0,08 [14].

Przygotowanie aparatury objęło skalowanie generatora indukcyjnego i układu dozującego źródło krzemu. Skalowanie generatora przeprowadzono mierząc temperaturę powierzchni płytki podłożowej za pomocą pirometru radiacyjnego. Korekcję pirometru uzyskano przez pomiar temperatury topnienia wysokorezystywnego germanu /936  $\pm 1^\circ\text{C}$ / umieszczonego na powierzchni podłoża krzemowego. Stwierdzono, że krzywa skalowania układu grzejnego jest prostoliniowa powyżej temperatury 1010  $^\circ\text{C}$ . W tym zakresie temperatur, na wykresie skalowania przeprowadzono prostą najmniejszych kwadratów odchyłek względnych dla punktów pomiarowych. Otrzymane w ten sposób wartości temperatury przyjmowano w dalszych obliczeniach. Dla niższych temperatur wykonano podobną aproksymację przy wykorzystaniu paraboli najmniejszych kwadratów odchyłek względnych.

Jako źródło krzemu stosowano jedynie  $\text{SiCl}_4$ . Skalowanie układu dozującego przeprowadzono wykorzystując reakcję rozkładu  $\text{SiCl}_4$  w wodnym roztworze  $\text{NaOH}$ . Analogicznie wyskalowano dozowanie  $\text{HCl}$ .

Grzejnik grafitowy z warstwą  $\text{SiC}$  przed każdym procesem wytrawiano w gazowym  $\text{HCl}$  i pokrywano warstwą czystego krzemu o grubości około 10  $\mu\text{m}$ .

Jako podłoża stosowano płytki krzemowe cięte w płaszczyźnie  $[111]$  z dezorientacją  $2^\circ 30' + 30'$ , domieszkowane antymonem do koncentracji ok.  $10^{18}$  at/cm<sup>3</sup> i standardowo przygotowane do procesu epitaksji. Warstwy nakładane w tej części badań nie były domieszkowane.

W czasie prowadzenia kolejnych procesów epitaksji zwracano uwagę na zachowanie powtarzalności warunków technologicznych procesu, takich jak: rozmieszczenie

płytek na grzejniku, umieszczenie grzejnika w komorze reakcyjnej, jednakowy sposób obróbki termicznej itp.

Szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej określano na podstawie pomiaru grubości warstwy z wielkości błędów ułożenia generowanych przez zarysowanie podłoża, a szybkość trawienia - ze zmniejszenia się wymiarów błędów ułożenia w uprzednio przygotowanych warstwach.

### 3.1. Trawienie krzemu w gazowym HCl

W przypadku, gdy do komory reakcyjnej wpuszcza się mieszaninę HCl-H<sub>2</sub> bez SiCl<sub>4</sub> (C<sub>0</sub>=0), występuje gazowe trawienie podłoży, które jest stosowane jako przygotowanie powierzchni podłoży bezpośrednio przed nakładaniem warstwy epitaksjalnej. W takim przypadku wzór /53/ upraszcza się do:

$$V = -V_{\text{trw}} = -p \cdot \left( \sqrt{1 + r \cdot C_{\text{OHCl}}} - 1 \right)^2 \quad /67/$$

Do zestawu punktów doświadczalnych otrzymanych dla zakresu temperatur podłoży od 1300 do 1550 K i wejściowych ułamków molowych HCl w H<sub>2</sub> mniejszych od 2% dobrano numerycznie [30] wartości stałych doświadczalnych A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>, K<sub>3</sub> i K<sub>4</sub>, a tym samym określono zależność czynników p i r od temperatury podłoża dla danego urządzenia do epitaksji:

$$p = \exp \left( 2,6742 - 1788,6/T_s \right) \quad /68/$$

$$r = \exp \left( -0,597 + 0,183/T_s \right) \quad /69/$$

W ten sposób znaleziono analityczny opis zależności szybkości trawienia podłoży krzemowych o orientacji krystalograficznej [111] w gazowym HCl od parametrów technologicznych procesu. Zgodność opisu teoretycznego z doświadczeniem zilustrowano rys. 4.

### 3.2. Wzrost epitaksjalny krzemu przy braku HCl

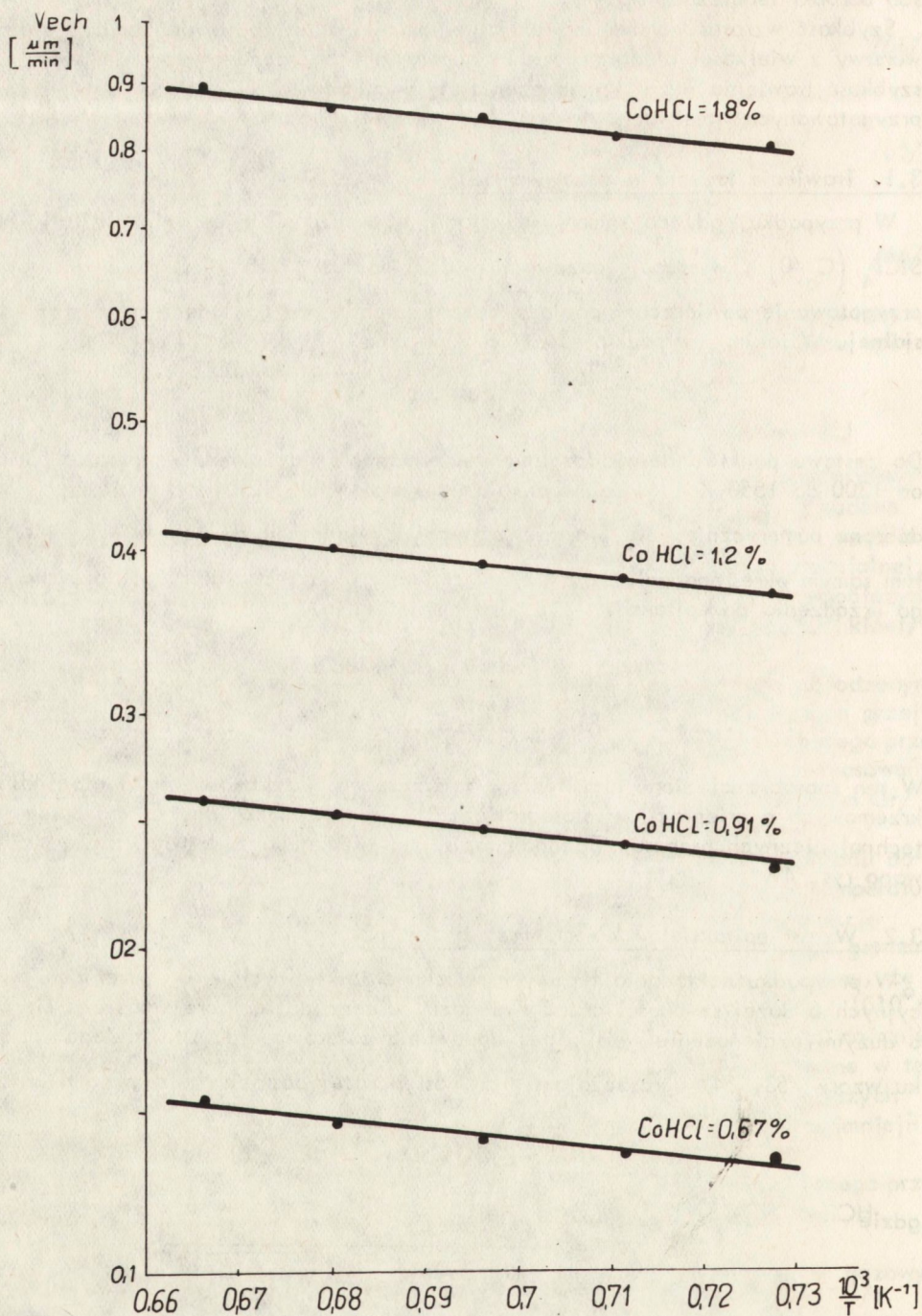
W przypadku nakładania typowych warstw epitaksjalnych w urządzeniach produkcyjnych o dużej szybkości przepływu gazu nośnego do reaktora wpuszcza się SiCl<sub>4</sub> o dużym rozcieńczeniu w H<sub>2</sub>, bez dodawania chlorowodoru. Dla takiego przypadku wzory /53, 54/ upraszczają się do następującej postaci:

$$V = V_v - p \cdot \left( \sqrt{1 + \gamma \cdot p^{-1} \cdot V_v} - 1 \right)^2 \quad /70/$$

gdzie

$$V_v = \frac{1}{M \cdot C_0^{-1} + B \cdot \left( 1 + \gamma \sqrt{0,5 \cdot p \cdot B} \right)^{-1}} \quad /71/$$

Mając już określony czynnik p /punkt 3.1/, do zestawu danych doświadczalnych otrzymanych dla zakresu temperatur podłoży od 1200 do 1550 K i wejściowych ułamków molowych SiCl<sub>4</sub> w H<sub>2</sub> mniejszych od 1%, dobrano numerycznie wartości stałych



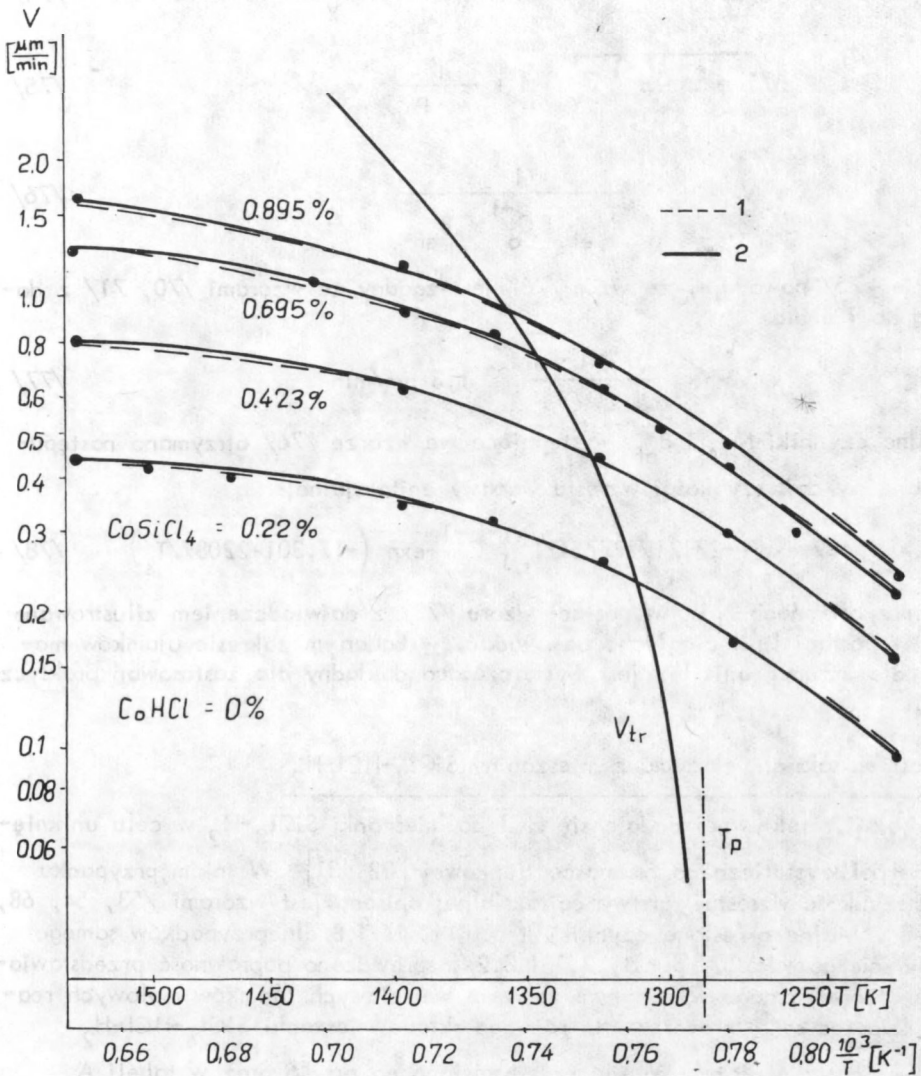
Rys. 4. Sprawdzenie opisu szybkości trawienia /wzór 67/



$A_0$ ,  $A_2$ ,  $K_1$  i  $K_2$  oraz  $\alpha$ . W ten sposób określono zależność czynników  $M$  i  $B$  od temperatury podłoża o orientacji krystalograficznej  $[111]$  dla danego urządzenia do epitaksji:

$$M = 0,489 + \exp(-22,527 + 28098/T_s) \quad /72/$$

$$B = \exp(-23,422 + 31423/T_s) \quad /73/$$



Rys. 5. Sprawdzenie opisu szybkości wzrostu: 1 - krzywa opisana wzorami /70, 71/,  
2 - krzywa opisana wzorem /76/

Określona doświadczalnie wartość współczynnika udziału reakcji trawiącej [26] -  $\mathcal{R}$  - wyniosła 1,0. Zgodność opisu teoretycznego /wzory 70, 71/ z doświadczeniem zilustrowano na rys. 5 w postaci linii przerywanych.

Dla dostatecznie małych szybkości wzrostu można, podnosząc do kwadratu czynnik w nawiasie, dokonać następującego uproszczenia wzoru /70/:

$$V = 2 \cdot p \cdot \left( \sqrt{1 + \mathcal{R} \cdot p^{-1} V_v} - 1 \right) + (1 - \mathcal{R}) \cdot V_v \quad /74/$$

gdzie:

$$\sqrt{1 + \mathcal{R} \cdot p^{-1} V_v} \approx 1 + \frac{\mathcal{R}}{2 \cdot p} \cdot V_v \quad /75/$$

stąd:

$$V = V_v = \frac{1}{M_{ef} \cdot C_o^{-1} + B_{ef}} \quad /76/$$

Przybliżenie /75/ powoduje, że wzór /76/ jest zgodny ze wzorami /70, 71/ z dokładnością do 1% dla

$$V_v \ll \frac{0,328 \cdot p}{\mathcal{R}} \approx 1,3 \mu\text{m}/\text{min} \quad /77/$$

Dobierając czynniki  $M_{ef}$  i  $B_{ef}$  występujące we wzorze /76/ otrzymano następujący przybliżony opis szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej:

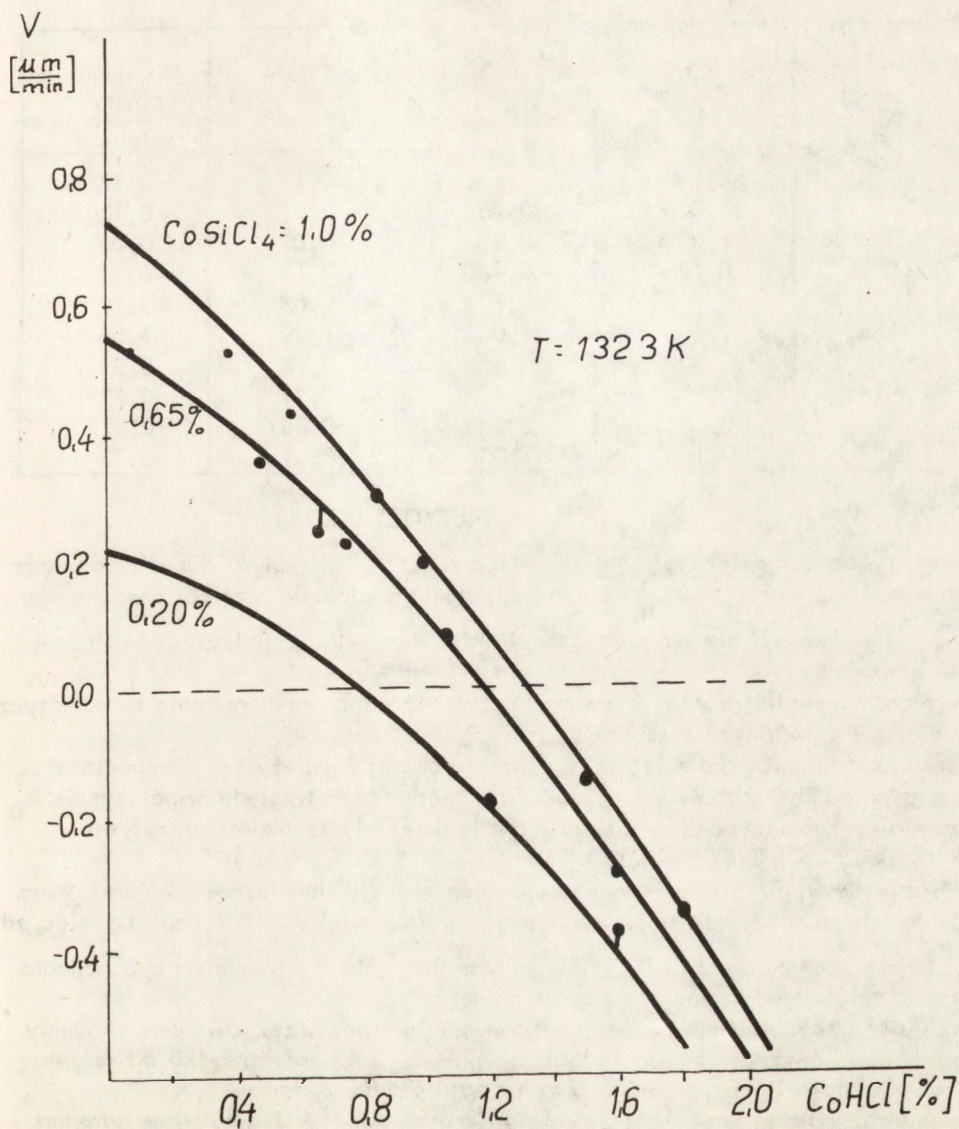
$$V^{-1} = \left[ 0,489 + \exp(-22,219 + 27754/T_s) \right] C_o^{-1} + \exp(-17,301 + 22087/T_s) \quad /78/$$

Zgodność przybliżonego opisu w postaci wzoru /78/ z doświadczeniem zilustrowano na rys. 5 w postaci linii ciągłych. Jak widać, w badanym zakresie ułamków molowych źródła krzemu opis ten jest wystarczająco dokładny dla zastosowań praktycznych.

### 3.3. Wzrost epitaksjalny krzemu z mieszaniny $\text{SiCl}_4\text{-HCl-H}_2$

Przy epitaksji selektywnej dodaje się HCl do mieszanki  $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$  w celu uniknięcia wzrostu polikrystalicznego na masce tlenkowej [22, 31]. W takim przypadku efektywna szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej opisana jest wzorami /53, 54, 68, 69, 72, 73/. Mając określone czynniki  $\mathcal{R}$ ,  $p$ ,  $r$ ,  $M$  i  $B$  dla przypadków samego trawienia i samego wzrostu /punkty 3.1 i 3.2/, sprawdzono poprawność przedstawionego opisu teoretycznego w badanym zakresie wejściowych ułamków molowych reagentów wykonując serię procesów dla różnego składu mieszanki  $\text{SiCl}_4\text{-HCl-H}_2$

i trzech temperatur podłoża. Wyniki przedstawiono na rys. 6 oraz w tabeli A.



Rys. 6. Sprawdzenie opisu efektywnej szybkości wzrostu warstwy krzemowej z mieszaniny  $SiCl_4-HCl-H_2$  / wzory 53, 54/

T [K]	$C_{\text{oSiCl}_4}$ [%]	$C_{\text{oHCl}}$ [%]	$V_{\text{dośw}}$ [ $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ ]	$V_{\text{teor}}$ [ $\frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ ]
1273	1,00	0,65	0,17	0,17
1273	1,00	0,76	0,11	0,11
1273	1,00	0,85	0,08	0,06
1273	0,70	0,46	0,15	0,21
1273	0,70	0,70	0,08	0,10
1500	1,04	1,00	1,29	1,06
1500	0,80	0,85	0,97	0,89
1500	0,49	0,40	0,74	0,73
1500	0,35	2,00	-0,36	-0,47
1500	0,13	2,00	-0,63	-0,73

#### 4. WNIOSKI WYNIKAJĄCE Z MODELU TEORETYCZNEGO

Dobierając wartości dziewięciu stałych /wzory 62-66/ do zbioru danych doświadczalnych  $v = f(C_{\text{o}}, C_{\text{oHCl}}, T_s)$  można uzyskać opis kinetyki wzrostu oraz trawienia krzemu dla danego urządzenia do epitaksji oraz orientacji krystalograficznej stosowanych podłoży.

Zastosowanie techniki grafów przepływu pozwoliło na łatwe określenie sensu fizycznego czynników określonych wzorami /55-61/:

- $M_0$  - opisuje transport źródła krzemu w fazie gazowej i zależy od temperatury gazu nośnego i grubości warstwy dyfuzyjnej; z tego względu współczynnik  $A_0$  powinien zależeć od geometrii komory reakcyjnej, szybkości przepływu i temperatury gazu nośnego;
- $M_1$  - opisuje desorpcję źródła krzemu, przebieg reakcji chemicznej /1/ oraz wiązanie się atomów krzemu z podłożem; współczynniki  $A_1$  i  $K_1$  zależą więc od orientacji krystalograficznej podłoża; współczynnik  $A_1$  powinien być ponadto słabo zależny od temperatury gazu nośnego;
- B - opisuje blokowanie miejsc warstwy powierzchniowej przez chlorowe produkty reakcji chemicznej, a więc współczynniki  $A_2$  i  $K_2$  zależą tylko od orientacji krystalograficznej podłoża oraz rodzaju źródła<sup>2</sup> krzemu;
- $p, r$  - ponieważ opisują zarówno procesy powierzchniowe jak i dyfuzyjny transport HCl w fazie gazowej, powinny zależeć od wszystkich wymienionych wyżej czynników.

Powyższe własności wyróżnionych czynników zostały sprawdzone w punktach 4.2 i 4.3 niniejszej pracy.

##### 4.1. Zapewnienie dyfuzyjnego typu kontroli szybkości wzrostu

Mając opisane człony wzoru /76/ można określić dopuszczalny zakres zmian temperatury podłoża ( $T_s$ ) oraz wejściowego ułamka molowego  $\text{SiCl}_4$  ( $C_o$ ) zapewniający dyfuzyjny typ kontroli szybkości wzrostu. Otrzymywanie warstw epitaksjalnych przy dyfuzyjnym typie kontroli szybkości wzrostu powinno gwarantować poprawną ich jakość strukturalną, co jest szczególnie ważne przy nakładaniu warstw monokrystalicznych.

Określano dwie charakterystyczne temperatury wzrostu warstwy epitaksjalnej: temperaturę przejścia i temperaturę bieguna.

Temperatura przejścia ( $T_{tr}$ ) to taka temperatura podłoża, w której następuje zmiana przeważającego typu kontroli szybkości wzrostu dla danego wejściowego ułamka molowego źródła krzemu. Powyżej tej temperatury szybkość wzrostu jest kontrolowana głównie przez dyfuzyjny transport masy w fazie gazowej, a poniżej - przez procesy powierzchniowe [1, 26]. Temperaturę tę można wyznaczyć z równania:

$$M_0 \cdot C_o^{-1} = M_{1ef} \cdot C_o^{-1} + B_{ef} \quad /79/$$

Z równania tego wynikają również ograniczenia na szybkość wzrostu warstwy i stosowany ułamek molowy  $SiCl_4$ , zapewniające kontrolę szybkości wzrostu transportem reagentów w fazie gazowej:

$$v \leq v_{tr} = \frac{1}{2 \cdot B_{ef}} \cdot \left(1 - \frac{M_{1ef}}{M_0}\right) \Big|_{T_s} \quad /80/$$

Krytyczna wartość szybkości wzrostu obliczona ze wzoru /80/ przy znaku równości oznaczana będzie przez  $v_{tr}$  /rys. 5/.

Oraz:

$$C_o \leq \frac{M_0}{B_{ef}} \cdot \left(1 - \frac{M_{1ef}}{M_0}\right) \Big|_{T_s} \quad /81/$$

czyli

$$v \leq \frac{1}{2 M_0} \cdot C_o \Big|_{T_s} \quad /82/$$

Jak wynika z równań /80/ i /81/, istnieje taka temperatura, poniżej której nie można zapewnić dyfuzyjnego typu kontroli szybkości wzrostu. Nazwano ją temperaturą bieguna ( $T_p$ ):

$$T_p^{-1} = K_{1ef}^{-1} \cdot \ln \left( \frac{A_0}{A_{1ef}} \right) \quad /83/$$

Słuszność ograniczania dopuszczalnego zakresu stosowanych parametrów procesu epitaksji podanego wzorami /80-82/ sprawdzono badając strukturę warstw opisanych w punkcie 4.2 i 4.3 /punkt 5.1/.

#### 4.2. Wpływ zmiany orientacji krystalograficznej podłoża na wartości dobranych współczynników zastępczych

Sprawdzono wpływ zmiany orientacji krystalograficznej podłoża na szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej, a tym samym na wartości dobranych współczynników zastępczych /62-64, 76, 78/. W tym celu, w opisanym w punkcie 3 urządzeniu wykonano szereg procesów epitaksji pozostawiając niezmienną geometrię reaktora oraz przepływu gazu nośnego. We wszystkich procesach tego etapu badań nakładano warstwę epitaksjalną o grubości  $5,5 \pm 0,5 \mu m$  domieszkowaną borem do koncentracji ok.  $10^{16} \text{ at/cm}^3$ . Podczas kolejnych procesów parametrami zmiennymi były temperatura podłoża oraz wejściowy ułamek molowy  $SiCl_4$ . Jednocześnie w każdym procesie umieszczono obok siebie podłoża o orientacji  $[111] +2^\circ \pm 30'$  domieszkowane Sb

do koncentracji ok.  $10^{17}$  at/cm<sup>3</sup> oraz podłoże o orientacji  $[100] +3^\circ \pm 30'$  domieszkowane borem do koncentracji ok.  $10^{17}$  at/cm<sup>3</sup>.

#### 4.2.1. Orientacja $[111]$

Przy wykonaniu tej serii procesów utrzymano te same warunki technologiczne co w procesach służących do wyznaczenia wartości współczynników zastępczych. Z tego względu pozostawiono niezmienny opis kinetyki wzrostu /wzór 78/. Obliczone oraz zmierzone wartości szybkości wzrostu zostały przedstawione na rys. 7. Na rysunku tym wykreślono również charakterystyczną temperaturę bieguna  $T_p$  oraz linię ograniczającą dyfuzyjny typ kontroli szybkości wzrostu  $V_{tr}$  opisane w punkcie 4.1.

#### 4.2.2. Orientacja $[100]$

Na rys. 7 przedstawiono zależność  $V = f(C_o, T_s)$  dla warstw epitaksjalnych o orientacji  $[100]$ .

Z przedstawionego modelu wynika, że od orientacji krystalograficznej podłoża nie powinien zależeć tylko czynnik  $M_0$  opisujący transport  $SiCl_4$  w fazie gazowej.

Jednocześnie czynnik  $B$  opisujący blokowanie miejsc powierzchniowych przez reagenty powinien być odwrotnie proporcjonalny do dostępnej ilości miejsc na powierzchni o danej orientacji krystalograficznej ( $N_o$ ). Pozostawiając bez zmiany współczynnik  $K_2$  zawierający energie desorpcji reagentów, przyjęto:

$$\frac{A_2[100]}{A_2[111]} = \frac{N_o[111]}{N_o[100]} = 1,1547 \quad /84/$$

Następnie, na podstawie zmierzonych szybkości wzrostu wyliczono wartości czynnika  $M_1$  dla zastosowanych temperatur podłoża:

$$M_1[100] = \frac{V^{-1} - B_{[100]}}{C_o} - M_0 \quad /85/$$

Obliczone w ten sposób punkty naniesione na wykres  $\ln(M_1[100]) = f(T_s^{-1})$ .

Wykres ten przedstawiono na rys. 8.

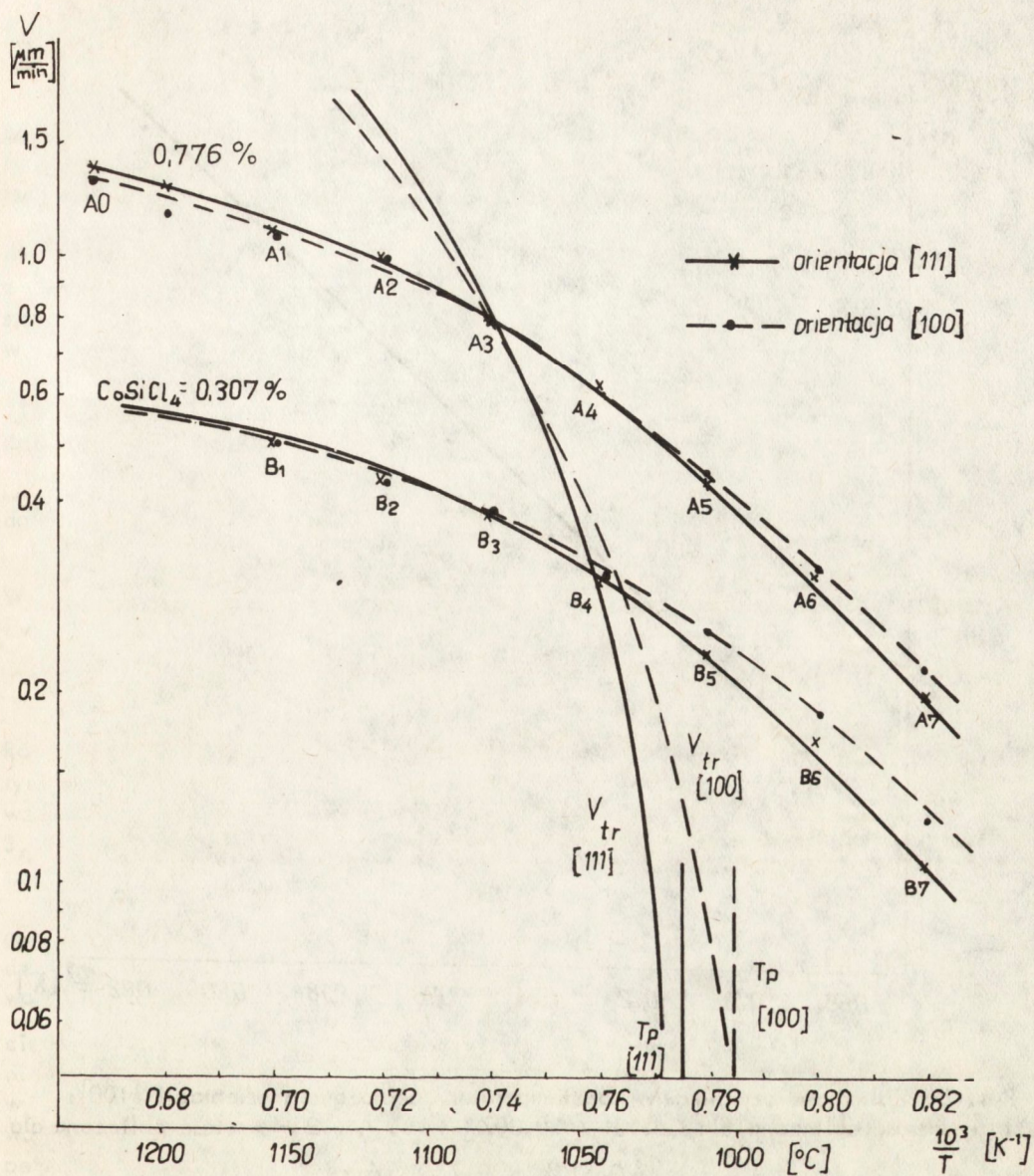
Ponieważ czynnik  $M_1$  opisuje aktywowane zjawiska powierzchniowe, więc przedstawiony wykres w logarytmicznym układzie współrzędnych powinien być linią prostą. Jak widać, wyliczone ze wzoru /85/ punkty  $M_1[100]$  dobrze leżą na wpisanej w nie prostej najmniejszych kwadratów:

$$\ln(M_1[100]) = -19,2836 + 23556,7/T_s \quad /86/$$

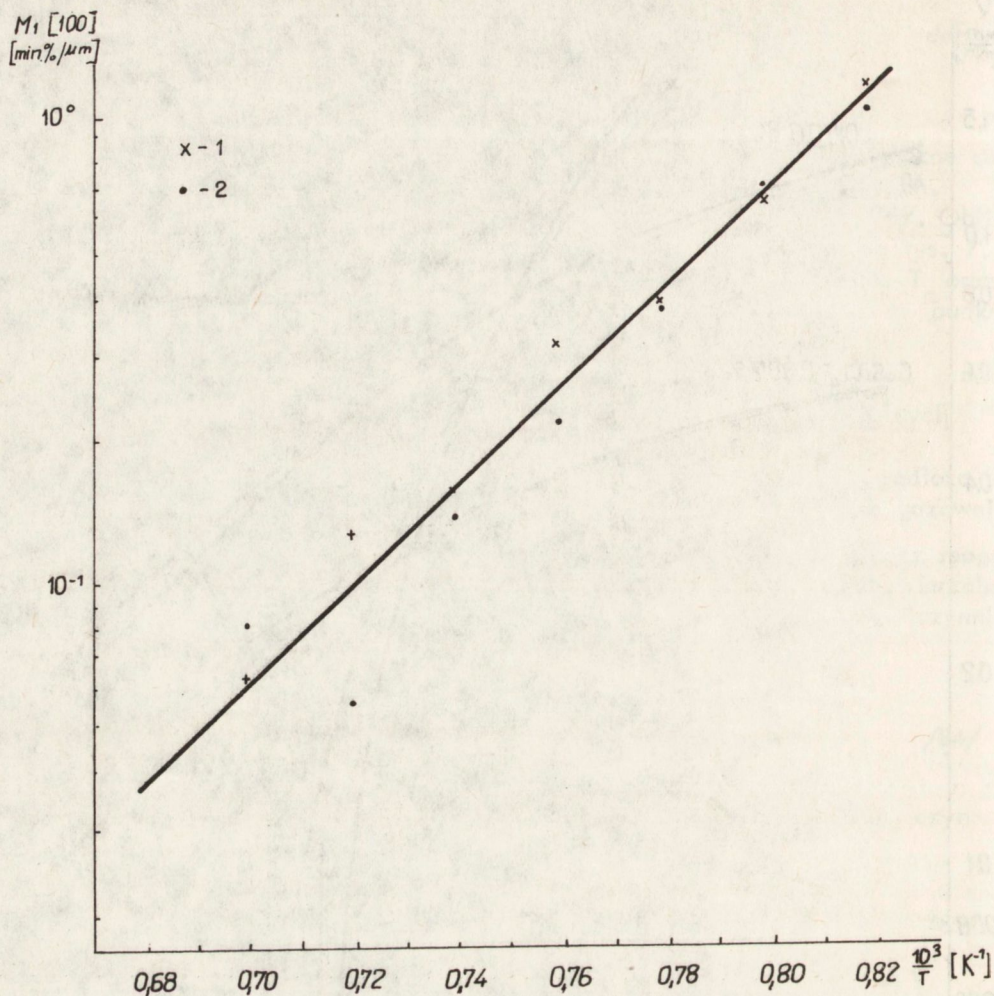
W ten sposób dobrano wartości współczynników zastępczych występujących w opisie kinetyki wzrostu warstwy o orientacji  $[100]$ :

$$V^{-1} = [0,489 + \exp(-19,284 + 23557/T_s)] C_o^{-1} + \exp(-17,157 + 22087/T_s) \quad /87/$$

Zależność ta została wykreślona na rys. 7 w postaci linii przerywanej. Również przerywaną linią wykreślono charakterystyczną temperaturę bieguna  $T_p$  /83/ oraz linię ograniczającą obszar dyfuzyjnej kontroli wzrostu  $V_{tr}$  /80/.



Rys. 7. Porównanie temperaturowej zależności szybkości wzrostu warstw o orientacji  $[111]$  i  $[100]$



Rys. 8. Zależność czynnika  $M_1$  od temperatury podłoża dla orientacji  $[100]$ :  
 1 - wartość obliczona dla  $\text{CoSiCl}_4 = 0,307\%$  /rys. 7/, 2 - wartość obliczona dla  
 $\text{CoSiCl}_4 = 0,776\%$  /rys. 7/

Z porównania kinetyki wzrostu warstw epitaksjalnych o orientacji  $[111]$  i  $[100]$  przedstawionego na rys. 7 wynika, że charakterystyczna dla badań próżniowych większa szybkość wzrostu dla orientacji  $[100]$  występuje w przypadku procesu CVD tylko dla niskich temperatur podłoża. Jest to zgodne z opisem teoretycznym, który przewiduje zależność szybkości wzrostu od orientacji krystalograficznej podłoża tylko przy typie kontroli szybkości wzrostu przez procesy powierzchniowe.



#### 4.3. Wpływ zmiany geometrii reaktora i szybkości przepływu gazu nośnego na wartości dobranych współczynników zastępczych

Zgodnie z opisem teoretycznym, przy zmianie geometrii reaktora lub szybkości przepływu gazu nośnego powinien ulec zmianie jedynie czynnik  $M_0$  opisujący dyfuzyjny transport  $\text{SiCl}_4$  w fazie gazowej. Jeżeli zmieni się jednocześnie temperatura gazu nośnego, zmianie ulegnie również współczynnik  $A_1$  [63].

Aby sprawdzić powyższą hipotezę wykonano szereg procesów epitaksji na urządzeniu innym niż dotychczas stosowane. Procesy zostały przeprowadzone na urządzeniu z poziomym reaktorem chłodzonym powietrzem o wolnym przekroju ok.  $50 \text{ cm}^2$  przy stosowanym przepływie wodoru  $71 \text{ l/min}$ . Urządzenie to zostało przeskalowane w analogiczny sposób do opisanego poprzednio /punkt 3/.

Jako podłoża stosowano standardowo przygotowane płytki krzemowe o orientacji  $[111] +2^\circ \pm 30'$  domieszkowane antymonem do koncentracji ok.  $10^{18} \text{ at/cm}^3$ . Jako źródło krzemu stosowany był nadal  $\text{SiCl}_4$ .

We wszystkich procesach nakładano warstwy epitaksjalne o grubości  $10,0 \pm 1,0 \mu\text{m}$  domieszkowane fosforem do koncentracji ok.  $10^{16} \text{ at/cm}^3$ .

Na rys. 9 przedstawiono otrzymaną dla tego urządzenia zależność  $V = f(C_0, T_s)$ .

W opisie kinetyki wzrostu dla tego urządzenia zmieniono jedynie współczynniki  $A_0$  i  $A_1$  /62-64, 76, 78/:

$$V^{-1} = \left[ 0,45 + \exp \left( -22,237 + 27754/T_s \right) \right] C_0^{-1} + \exp \left( -17,301 + 22087/T_s \right) \quad /88/$$

Również dla tego urządzenia uzyskano w ten sposób dobrą zgodność opisu matematycznego z doświadczeniem. Dla 25 punktów doświadczalnych średnie odchylenie względne wartości szybkości wzrostu od wartości wyliczonej ze wzoru /88/ wyniosło 3,4%. Na rys. 9 zaznaczono również linię ograniczającą dyfuzyjny typ kontroli szybkości wzrostu  $V_{tr}$  /80/ oraz temperaturę bieguna  $T$  opisane w punkcie 4.1.

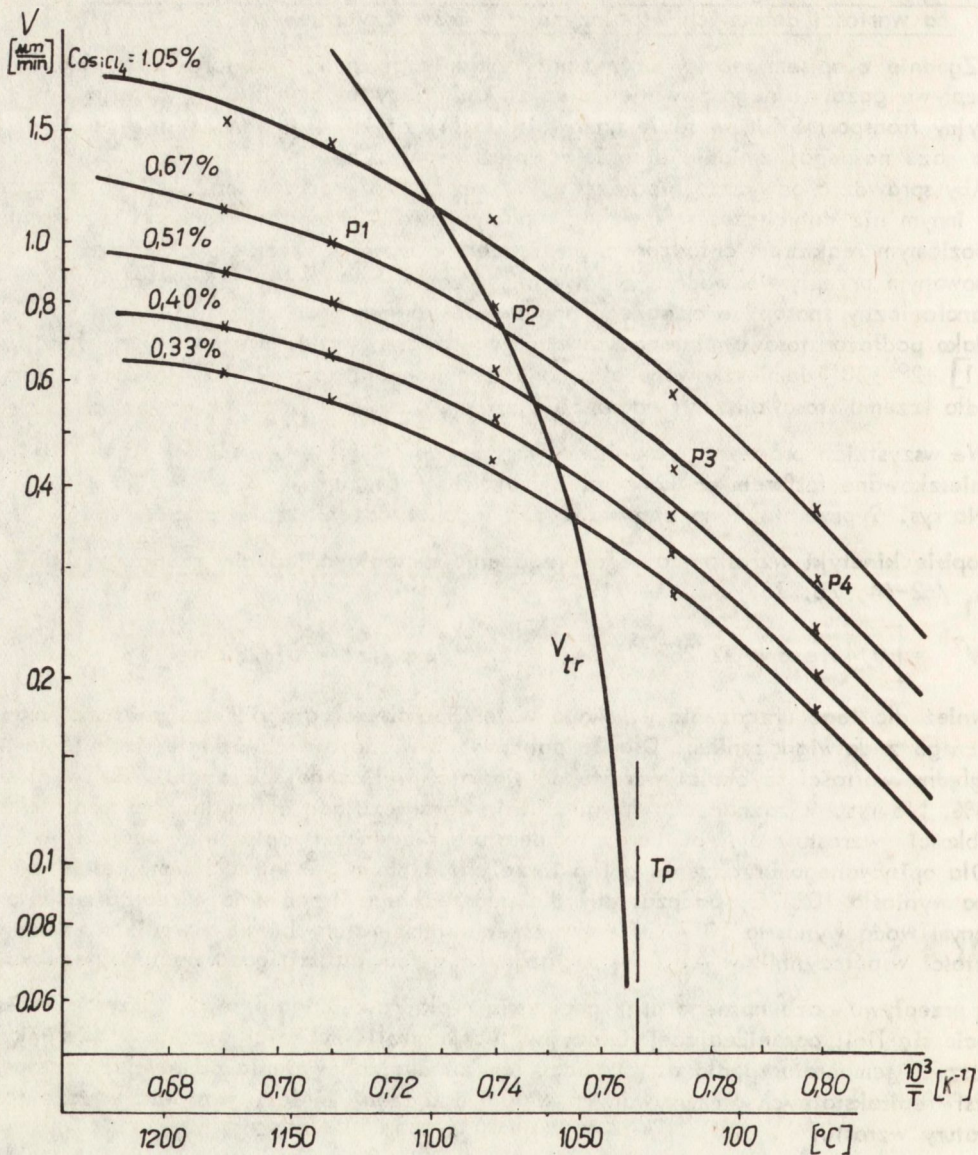
Dla opisywanego urządzenia o reaktorze chłodzonym powietrzem temperatura bieguna wyniosła  $1022^\circ\text{C}$ , podczas gdy dla poprzedniego urządzenia o reaktorze chłodzonym wodą wynosiła  $1017^\circ\text{C}$ . Podwyższenie temperatury bieguna wynikało ze zmian wartości współczynników  $A_0$  i  $A_1$  związanych z temperaturą gazu nośnego, szybkością przepływu gazu nośnego oraz geometrią reaktora. Zmianie tej towarzyszy przesunięcie się linii ograniczającej dyfuzyjny typ kontroli szybkości wzrostu w kierunku wyższych temperatur podłoża. Oznacza to, że dla zapewnienia poprawnej struktury warstw epitaksjalnych otrzymywanych w tym urządzeniu należy stosować wyższe temperatury wzrostu.

#### 5. WPŁYW PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH PROCESU EPITAKSJI NA WŁASNOŚCI WARSTW EPITAKSJALNYCH

W niniejszym punkcie zostaną przedstawione wyniki badań strukturalnych oraz parametrów elektrycznych warstw nakładanych przy różnych wejściowych ułamkach molowych  $\text{SiCl}_4$  w  $\text{H}_2$  oraz różnych temperaturach podłoża i opisanych w punktach 4.2 oraz 4.3.

##### 5.1. Struktura warstw

Badane warstwy oznaczono symbolami A1÷A7, B1÷B7 oraz P1÷P4. Symbole te, zaznaczone na rys. 7 i 9, określają parametry procesu epitaksji, przy których badane warstwy były nanoszone.



Rys. 9. Zależność szybkości wzrostu warstwy o orientacji  $[111]$  od temperatury podłoża przy zmiennej geometrii reaktora oraz szybkości przepływu gazu nośnego

#### 5.1.1. Morfologia powierzchni warstw epitaksjalnych

Na wszystkich warstwach o orientacji  $[111]$  otrzymywanych przy kontroli szybkości wzrostu przez procesy powierzchniowe zaobserwowano charakterystyczne zmiany morfologii powierzchni. Warstwy otrzymane z szybkością wzrostu mniejszą od  $V_{tr}$ , a więc przy dyfuzyjnym typie kontroli szybkości wzrostu, charakteryzowały się

powierzchnią odbijającą lustrzanie skierowane na nią światło skupione. Powierzchnia warstw otrzymywanych z szybkością wzrostu większą od  $V_{tr}$  /rys. 7, 9/ rozpraszała skierowane na nią światło skupione. Własności rozpraszające powierzchni były tym większe, im szybkość wzrostu warstwy była większa od granicznej szybkości  $V_{tr}$ . Jednocześnie na warstwach otrzymywanych w temperaturach poniżej ok.  $1000^{\circ}\text{C}$  pojawiały się "wyspy" będące skupiskami krystalitów. W procesach prowadzonych w ramach innych badań mających na celu opracowanie technologii na niskonapięciowe diody Zenera nakładano silnie domieszkowane warstwy o koncentracji boru ok.  $10^{20}$  at/cm<sup>3</sup>. Przy tak silnym domieszkowaniu warstw obszary polikrystaliczne pojawiły się w temperaturach wyższych, już po przekroczeniu krytycznej szybkości wzrostu  $V_{tr}$ .

Dla zilustrowania powyższych obserwacji wykonano zdjęcia powierzchni warstw oznaczonych na rys. 9 indeksami P1÷P4. Zdjęcia wykonano na optycznym mikroskopie z kontrastem Nomarskiego. Na rys. 10 przedstawiono zdjęcia powierzchni warstwy P1 otrzymanej przy dyfuzyjnym typie kontroli szybkości wzrostu. Warstwa ta posiadała powierzchnię o morfologii powierzchni typowego podłoża przygotowanego standardowo do procesu epitaksji. Rys. 11 przedstawia morfologię powierzchni warstwy P2 otrzymanej w krytycznych warunkach wzrostu /rys. 8/. Na rys. 12 przedstawiono zdjęcia powierzchni warstwy P3 otrzymanej już przy typie kontroli szybkości wzrostu przez procesy powierzchniowe. Jest to "faceted surface" opisana w punkcie 1.1.1 niniejszej pracy. Na warstwie tej pojawił się również obszar o silniejszym zdefektowaniu powierzchni z pojedynczo występującymi krystalitami - zdjęcia c i d. Rys. 13 przedstawia zdjęcia powierzchni warstwy P4 otrzymanej w temperaturze  $978^{\circ}\text{C}$ . Na powierzchni tej warstwy pojawiły się skupiska krystalitów. Brzeg takiej wyspy polikrystalicznej pokazany jest na zdjęciach c i d. Powierzchnia warstwy wolna od krystalitów jest również silnie zdefektowana /zdjęcia a i b/.

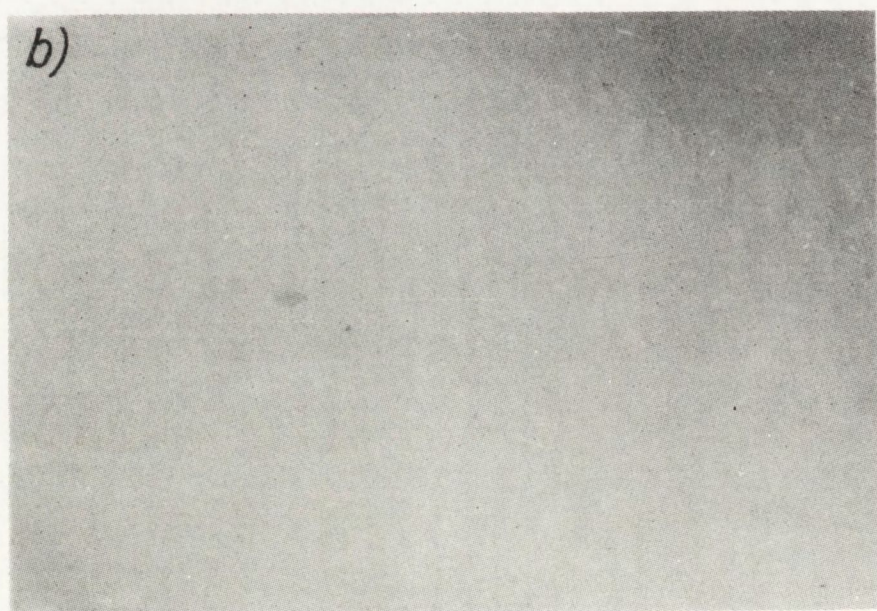
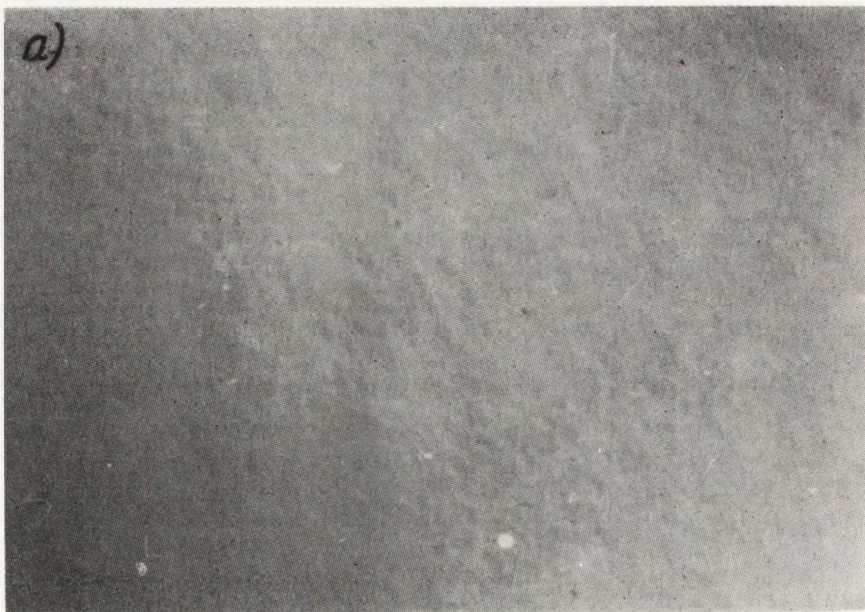
Powierzchnia warstw o orientacji [100] nie wykazywała własności rozpraszających światło skupione. Jedynie na powierzchni warstw otrzymywanych w temperaturach mniejszych od ok.  $1000^{\circ}\text{C}$  pojawiły się skupiska krystalitów.

#### 5.1.2. Badania rentgenowskie

Wykonano topogramy rentgenowskie próbek oznaczonych symbolami A1, A4, A7 oraz B1÷B7 /rys. 7/. Topogramy otrzymano za pomocą kamery Langa LGL-3 firmy Rigaku-Denki, wyposażonej w mechanizm korekcji wygięć próbki. Uzyskano odwzorowanie defektów z całej objętości próbki. Zdjęcia otrzymano na błonach rentgenowskich typu D-7.

Zbadane próbki z serii A /rys. 7/ nie były zauważalnie wygięte - promień krzywizny 300 m. Obserwowano wzrost gęstości dyslokacji o statystycznym rozkładzie i przechodzących przez całą grubość próbki wraz z obniżeniem temperatury wzrostu warstwy. Widoczne na powierzchni warstwy A7 wyspy polikrystaliczne miały dokładny odpowiednik konturowy na topogramie /rys. 14a/. Miejsca te charakteryzują się większą integralną zdolnością odbijającą promieniowanie rentgenowskie, co świadczy o wzroście lokalnego zdefektowania warstwy. Pewną zaobserwowaną prawidłowością było zwiększenie gęstości dyslokacji przy brzegach próbek bez względu na temperaturę wzrostu.

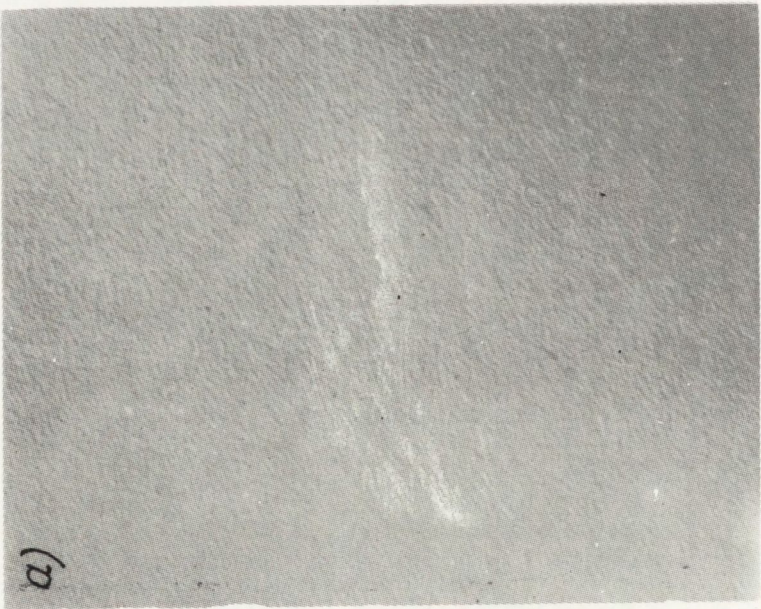
Wartość promienia krzywizny na pierwszych pięciu próbkach z serii B /B1÷B5 na rys. 7/ wynosiła około 140 m, a na próbce B7 - 72 m. Próbki te były wklęsłe, co odpowiadało niedopasowaniu stałej sieciowej warstwy i podłoża - warstwa domieszkowana borem, a podłożo antymonem. Nie stwierdzono prawidłowości w zmianie

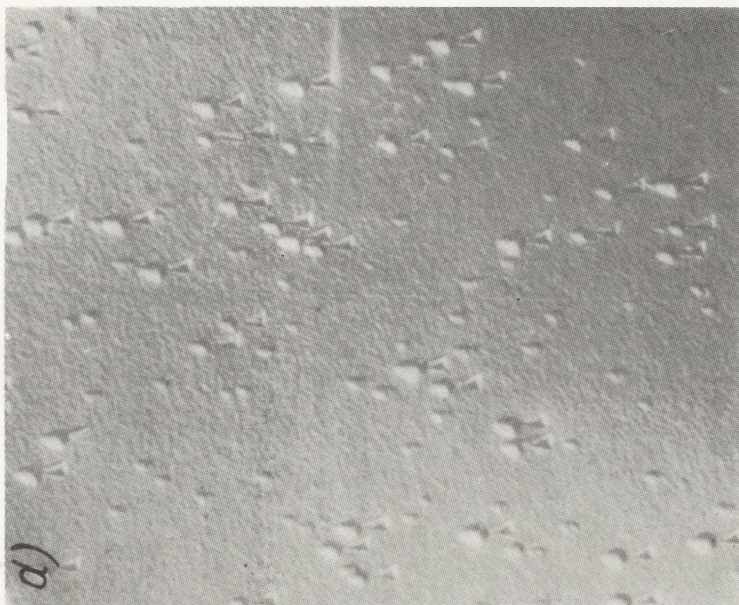


Rys. 10. Zależność morfologii powierzchni warstwy epitaksjalnej od typu kontroli szybkości wzrostu /warstwa P1 otrzymana przy dyfuzyjnym typie kontroli szybkości wzrostu, rys. 9/. Pow.: a/ x150, b/ x310



Rys. 11. Zależność morfologii powierzchni warstwy epitaksjalnej od typu kontroli szybkości wzrostu /warstwa P2 otrzymana przy mieszanym typie kontroli szybkości wzrostu, rys. 9/. Pow.: a/ x150, b/ x310

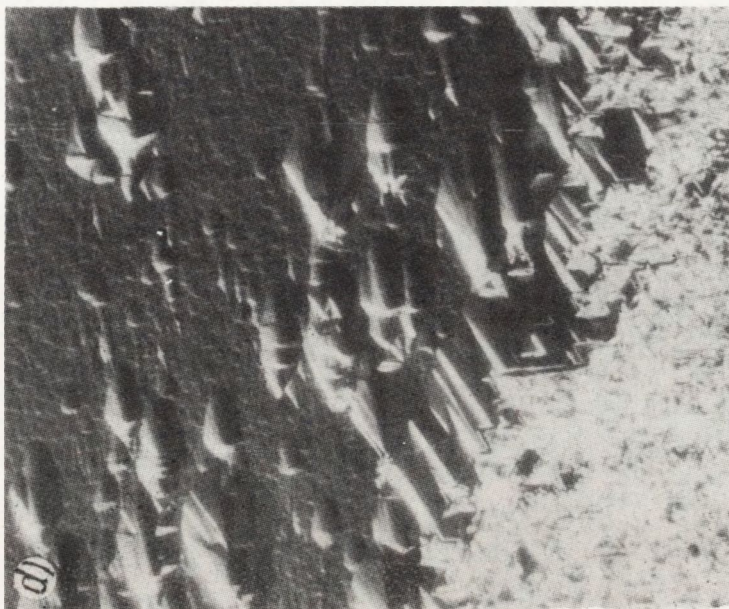
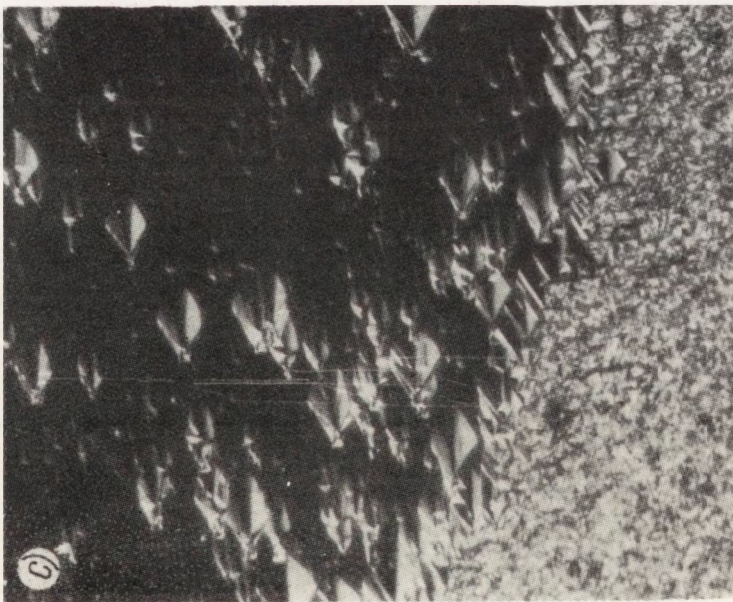




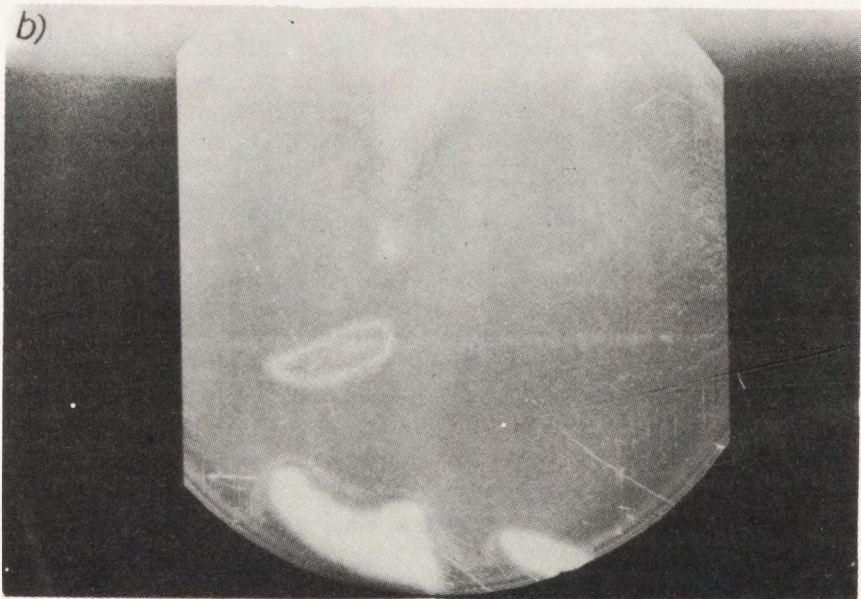
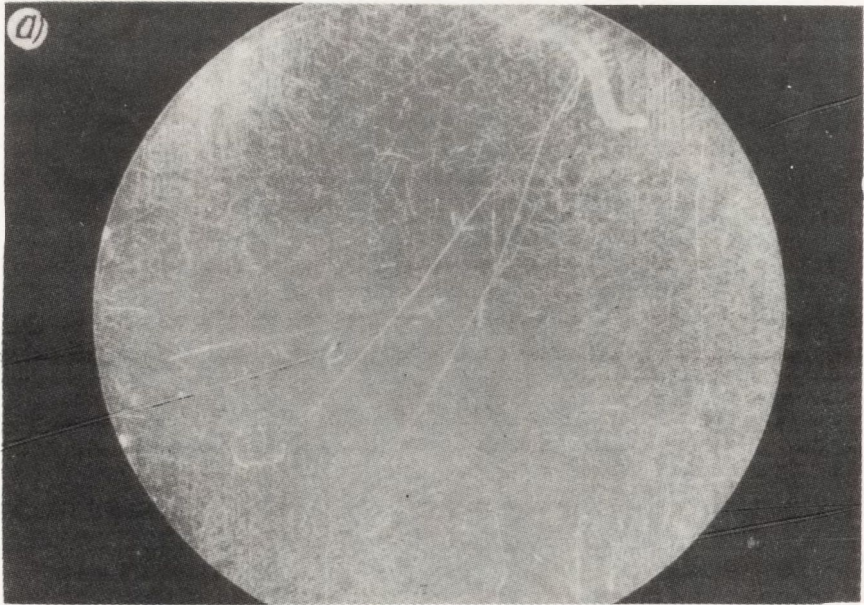
Rys. 12. Zależność morfologii powierzchni warstwy od typu kontroli szybkości wzrostu /warstwa P3 otrzymana przy typie kontroli szybkości wzrostu przez procesy powierzchniowe, rys. 9/. Pow.: a/ x150, b/ x310, c/ x150, d/ x310







Rys. 13. Zależność morfologii powierzchni warstwy epitakcyjnej od typu kontroli szybkości wzrostu /warstwa P4 otrzymana przy typie kontroli szybkości wzrostu przez procesy powierzchniowe, rys. 9/. Pow.: a/ x150, b/ x310, c/ x150, d/ x310



s. 14. Topogramy rentgenowskie z płytek z warstwami epitaksjalnymi oznaczonymi symbolami A7 i B7 /rys. 7/: a/ A7, b/ B7

gęstości dyslokacji w funkcji temperatury wzrostu, przy czym gęstość dyslokacji w warstwach serii B była większa niż w warstwach serii A i wynosiła ok. 100 na  $\text{cm}^2$ . Podobnie jak w serii A, na płycie B7 stwierdzono odwzorowanie obszaru wyspy polikrystalicznej /rys. 14b/.

Przeprowadzono również badania na spektrometrze dwukrystalicznym zrealizowanym w ONPMP w oparciu o teodolity Wild T-3A i elementy dyfraktometru Dron 1 i 2. Zastosowane teodolity umożliwiały pomiar kątów z dokładnością do 0,1 sekundy. Spektrometr wykorzystano zarówno do wykonywania topogramów jak i do rejestracji krzywych podwójnego odbicia. Rejestrację krzywych prowadzono w symetrycznym układzie /333, -333/ w zapisie ciągłym z prędkością ok. 0,5 s/min. Wygięcie próbek rzędu 100 m stanowiło istotną trudność przy wykonywaniu badań spektrometrycznych, w szczególności powodowało poszerzenie krzywych zależne od szerokości wiązki padającej na próbkę. Zastosowano szczelinę ograniczającą szerokość wiązki do około 100  $\mu\text{m}$ . Po tej operacji obserwowano połówkowe szerokości krzywych nie przekraczające 3,2 sekundy, a więc zbliżone do wartości przewidywanej dla kryształu idealnego, czyli 2,7 sekundy. Nie zaobserwowano zależności szerokości połówkowej krzywych od parametrów procesu epitaksji. Na wykonanych topogramach obserwowano znaczne zawężenie odwzorowywanego pola związane z wygięciem próbek. Na topogramach widać ujścia dyslokacji o gęstości odpowiadającej topogramom Langa. Nie stwierdzono innych defektów przy dużej czułości metody pozwalającej wykryć względne zmiany stałej sieci  $\Delta d/d \geq 10^{-7}$ .

### 5.1.3. Badania za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego

Obszerne wyniki badań warstw za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego przedstawione zostały w części drugiej niniejszej pracy.

### 5.1.4. Naprężenia mechaniczne w badanych warstwach

Nie stwierdzono zależności naprężeń mechanicznych w badanych próbkach z serii A1÷A7 oraz B1÷B7 /rys. 7/ od parametrów technologicznych procesu.

Naprężenia mechaniczne w badanych próbkach wydają się być związane z błędami obróbki mechanicznej stosowanych podłoży. Stosunkowo najmniejsze naprężenia występowały w próbkach A2, A7, B1, B5 i B7. Miały one naprężenia objętościowe mniejsze od 300  $\text{kG/cm}^2$ , a mierzalne naprężenia powierzchniowe występowały w tej grupie jedynie na płytkach A2 i B1. Pozostałe próbki posiadały duże naprężenia powierzchniowe /1000-1500  $\text{kG/cm}^2$ /, zwłaszcza w okolicy licznych rys, a przy ukruszeniach i wygnieciach naprężenia te sięgały nawet 3000  $\text{kG/cm}^2$ .

## 5.2. Parametry elektryczne badanych warstw

Nie stwierdzono zależności mierzonych parametrów elektrycznych warstw A1÷A7 oraz B1÷B7 /rys. 7/ od parametrów procesu epitaksji:

- drogi dyfuzji nadmiarowych nośników ładunku w badanych warstwach wynosiły od 50 do 90  $\mu\text{m}$ ;
- prądy ciemne otrzymanych złącz epitaksjalnych p-n przy polaryzacji wstecznej napięciem 20 V wynosiły od 0,6 do 6  $\mu\text{A}$ , a napięcia przebicia od 50 do 70 V.

### 5.2.1. Profil rezystywności w badanych warstwach epitaksjalnych

Zmierzono rozkłady rezystywności w kierunku prostopadłym do powierzchni swobodnej warstwy epitaksjalnej A1-A7 oraz B1-B7 /rys.7/ metodą pomiaru efektu fotowoltaicznego mierzonego na szlifie skośnym i kalibrowanego rozkładem widowym.

Z dających się zauważyć prawidłowości należy podkreślić nadmierne "rozmycie profilu" /mały gradient rezystywności w obszarze przejściowym podłoże-warstwa epitaksjalna/ w płytkach A1 i B1, a także - choć w mniejszym stopniu - A2 i B2, co zostało zilustrowane rys. 15. Zaobserwowano również zniekształcenia profilu rezystywności pojawiające się w warstwach nakładanych z szybkością wzrostu  $V_{tr}$  /rys. 7/, co zostało przedstawione na rys. 15 w postaci linii przerywanej.

Zmierzone również profile rezystywności w warstwach  $n-n^+$  wykonanych przy parametrach procesu odpowiadających symbolom A0, A3, A5 i B3 na rys. 16. Pomiar wykonano metodą rezystancji rozptyłu w styku punktowym na szlifie skośnym. Czas nakładania warstwy dobierano do przewidywanej szybkości wzrostu, w celu nałożenia serii warstw o jednakowej grubości 15  $\mu\text{m}$ . Zależność gradientu rezystywności w otrzymanych warstwach od parametrów procesu przedstawia tabela B.

Tabela B

Próbka	$d_{epi}$ [ $\mu\text{m}$ ]	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$C_{\text{SiCl}_4}$ [%]	t [min]	Gradient [dB/ $\mu\text{m}$ ]
A0	15,3	1228	0,776	11,0	42
A3	15,2	1079	0,776	18,7	71
A5	15,8	1009	0,776	34,4	86
B3	14,5	1079	0,307	38,8	60

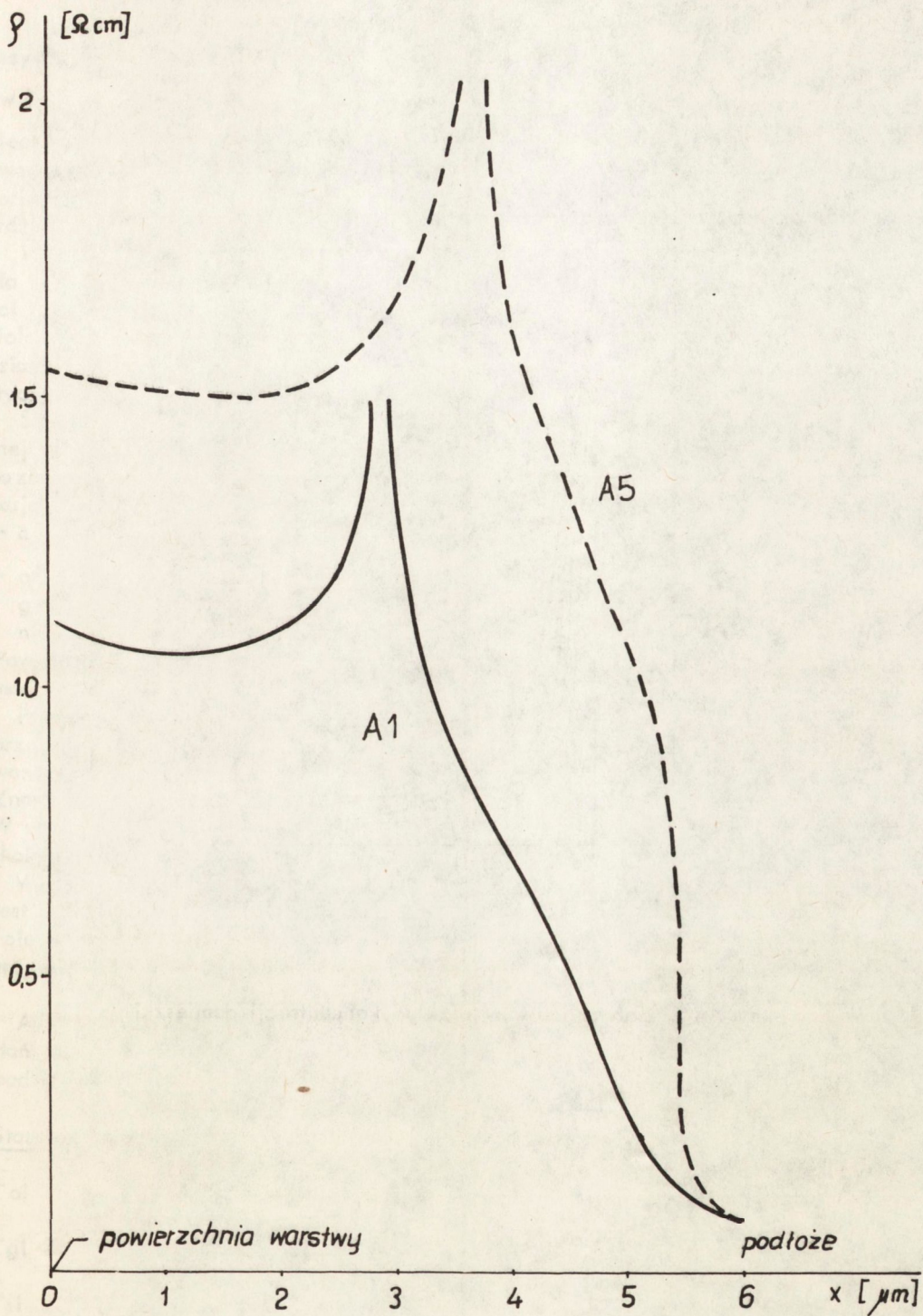
Na rys. 16 przedstawiono znormalizowane rozkłady domieszki w opisywanych warstwach wyliczone ze skorygowanych profili rezystywności.

Z tabeli B i punktów 5.1.1. i 5.1.3 wynika, że optymalne parametry procesu epitaksji pod kątem wykonania skokowego złącza epitaksjalnego, przy jednoczesnym zapewnieniu dobrej struktury warstwy, muszą spełniać warunki określone wzorami /80, 81/ przedstawionymi w punkcie 4.1 i dawać szybkość wzrostu warstwy zbliżoną do  $V_{tr}$  /rys. 7/.

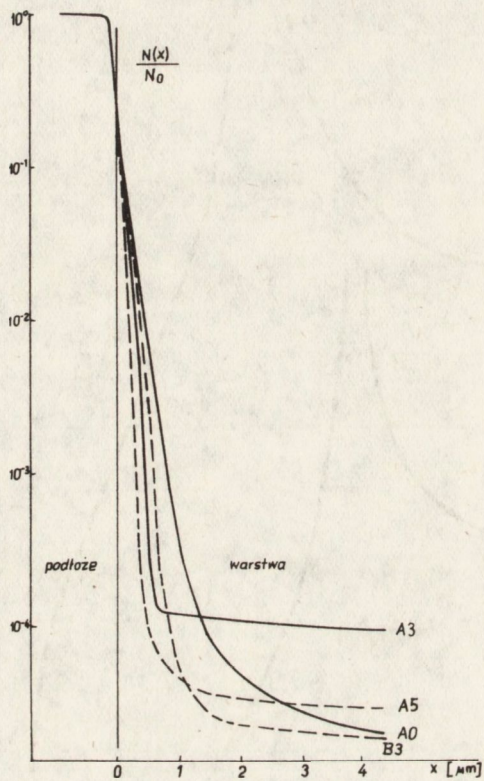
## 6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

Zaproponowano metodę modelowania procesu CVD prowadzonego w układzie otwartym. Przedstawiona metoda polega na wyróżnieniu w badanym układzie fizycznym obszarów charakterystycznych i związaniu z nimi odpowiednich koncentracji reagentów oraz strumieni przenoszenia masy. Do analizy opracowanego modelu zastosowano technikę grafów przepływu. Ułatwia ona znacznie nadanie sensu fizycznego poszczególnym członom poszukiwanego wzoru opisującego zależność szybkości wzrostu warstwy od wejściowych ułatków molowych  $\text{SiCl}_4$  i  $\text{HCl}$  w  $\text{H}_2$  oraz temperatury podłoża. Pozostałe parametry technologiczne procesu, jak geometria reaktora czy orientacja krystalograficzna podłoża, wpływają na wartości współczynników zastępczych dobieranych do zestawu danych doświadczalnych.

Użyteczność przedstawionej metody opisu została sprawdzona na przykładzie modelu epitaksji krzemu z układu  $\text{SiCl}_4\text{-HCl-H}_2$ . Opracowany model został zweryfikowany doświadczalnie w typowym dla urządzeń produkcyjnych zakresie wejściowych ułatków molowych  $\text{SiCl}_4$  w  $\text{H}_2$  poniżej 1% i  $\text{HCl}$  w  $\text{H}_2$  mniejszych od 2% oraz temperatur podłoża od 900 do 1300 $^{\circ}\text{C}$ .



Rys. 15. Rozkład rezystywności, wyliczony z pomiaru efektu fotowoltaicznego



Rys. 16. Znormalizowany rozkład koncentracji domieszki

Uzyskano dobrą zgodność z doświadczeniem wzoru /53/ opisującego zależność szybkości wzrostu warstwy od wejściowych ułamków molowych  $\text{SiCl}_4$  w  $\text{H}_2$  i  $\text{HCl}$  w  $\text{H}_2$  oraz od temperatury podłoża. Potwierdzone zostały doświadczalnie wnioski teoretyczne /punkt 4/ dotyczące wpływu takich parametrów technologicznych prowadzenia procesu, jak geometria reaktora i szybkość przepływu gazu nośnego oraz orientacja krystalograficzna podłoża na wartości współczynników zastępczych wyróżnionych we wzorze końcowym /76/.

Wysunięto hipotezę dotyczącą określenia obszaru wartości ułamka molowego źródła krzemu i temperatury podłoża, które zapewniają dyfuzyjny typ kontroli szybkości wzrostu /punkt 4.1/. Potwierdzeniem tej hipotezy są zaobserwowane zmiany morfologii powierzchni warstw epitaksjalnych /punkt 5.1.1/ oraz zaobserwowane mikroziarna w warstwach otrzymywanych z szybkością wzrostu większą od szybkości krytycznej /część II 3.1/.

Stwierdzono, że przedstawiony sposób opisu kinetyki wzrostu warstwy epitaksjalnej pozwala na szybkie uzyskanie charakterystyki każdego urządzenia do epitaksji krzemu. Po przeskalowaniu urządzenia i wykonaniu szeregu procesów próbnych uzyskuje się:

- analityczną zależność  $V = f(C_{\text{O SiCl}}, C_{\text{O HCl}}, T_s, r)$
- określenie dopuszczalnego zakresu zmian parametrów technologicznych procesu gwarantujących poprawną jakość strukturalną nakładanych warstw przez zapewnienie dyfuzyjnego typu kontroli szybkości wzrostu.

Powyższe informacje mogą stanowić podstawę do optymalizacji i ewentualnej automatyzacji procesu epitaksji.

Przedstawiony opis analityczny szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej umożliwia przeprowadzenie badań naukowych wymagających wykonania doświadczeń z planowaną szybkością wzrostu przy zmiennych parametrach technologicznych procesu. Znacznie powinien przyspieszyć on wdrażanie nowych wyrobów epitaksjalnych. W szczególności powinien umożliwić uruchomienie produkcji wyrobów wymagających skokowości otrzymywanego złącza epitaksjalnego /punkt 5.2.1/.

Wydaje się, że otrzymany opis kinetyki wzrostu krzemowej warstwy epitaksjalnej jest słuszny dla każdego procesu CVD o reakcji chemicznej pierwszego lub pseudo-pierwszego rzędu, w którym strumieniem przenoszące reagenty dają się opisać jako proporcjonalne do ich koncentracji w wyróżnionych obszarach.

Autor pragnie podziękować pracownikom Zakładu Z-1 ONPMP za wykonanie badań struktury otrzymanych warstw epitaksjalnych oraz prof. Świderskiemu, mgr Swobodzie i mgr Redlichowi za pomiar parametrów elektrycznych badanych warstw.

#### Stosowane oznaczenia

$C_{\text{oi}}$	- wejściowa koncentracja reagenta "i" w gazie nośnym	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^3} \right]$
$C_{\text{gi}}$	- koncentracja reagenta "i" w fazie gazowej przy podłożu	$\left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3} \right]$
$C_{\text{si}}$	- koncentracja reagenta "i" w warstwie powierzchniowej	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^3} \right]$
$g_{ij}$	- współczynnik przenoszenia masy odpowiadający strumieniowi $J_{ij}$ przenoszącego reagent "i"	$\left[ \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right]$

$J_{0i}$	- gęstość strumienia dyfuzyjnego transportu reagenta "i" w fazie gazowej do powierzchni podłoża	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$
$J_{1i}$	- gęstość strumienia odprowadzania reagenta "i" do strumienia głównego gazu nośnego	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$
$J_{2i}$	- gęstość strumienia adsorpcji reagenta "i"	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$
$J_{3i}$	- gęstość strumienia desorpcji reagenta "i"	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$
$J_{4i}$	- gęstość strumienia pobierania reagenta do reakcji chemicznej "i"	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$
$J_{5i}$	- gęstość strumienia pobierania reagenta odwrotnej reakcji chemicznej "i"	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$
$J_v$	- gęstość strumienia wiązania osadzanego materiału	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right]$
$N_o$	- dostępna liczba miejsc w warstwie powierzchniowej	$\left[ \frac{\text{at}}{\text{cm}^3} \right]$
$T_m$	- temperatura gazu nośnego	$\left[ \text{K} \right]$
$T_s$	- temperatura podłoża	$\left[ \text{K} \right]$
$V$	- szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej	$\left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{min}} \right]$
$\theta$	- stopień pokrycia powierzchni	bez wym.



## CZĘŚĆ II. BADANIA STRUKTURY KRZEMOWYCH WARSTW HOMOEPI-TAKSJALNYCH ZA POMOCĄ TRANSMISYJNEGO MIKROSKOPU ELEKTRONOWEGO /oprac. Wojciech RUPNIEWSKI, Marek WÓJCIK/

### 1. WPROWADZENIE

Dzięki wysokiej rozdzielczości mikroskopia elektronowa umożliwia badanie obiektów niewykrywalnych metodami analizy rentgenowskiej, mikroskopii skaningowej itp.

Badania techniką transmisyjnej mikroskopii elektronowej /TEM/ miały uzupełnić cykl przeprowadzanych w ONPMP badań warstw epitaksjalnych, a celem ich było uzyskanie możliwie największej ilości informacji o charakterystycznych dla materiału mikrodefektach w aspekcie późniejszego wykorzystania tych informacji do optymalizacji technologii procesu otrzymywania warstw epitaksjalnych z fazy gazowej przy zastosowaniu  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ .

Szczególnie istotne z punktu widzenia technologii wytwarzania warstw jest maksymalne obniżenie temperatury wzrostu przy jednoczesnym zachowaniu dobrej krystalicznej struktury, dlatego też w czasie badań mikroskopowo-elektronowych główny nacisk położono na zmienność jakości materiału, w sensie występowania defektów struktury krystalicznej, od temperatury wzrostu.

### 2. OPIS WARUNKÓW BADAŃ

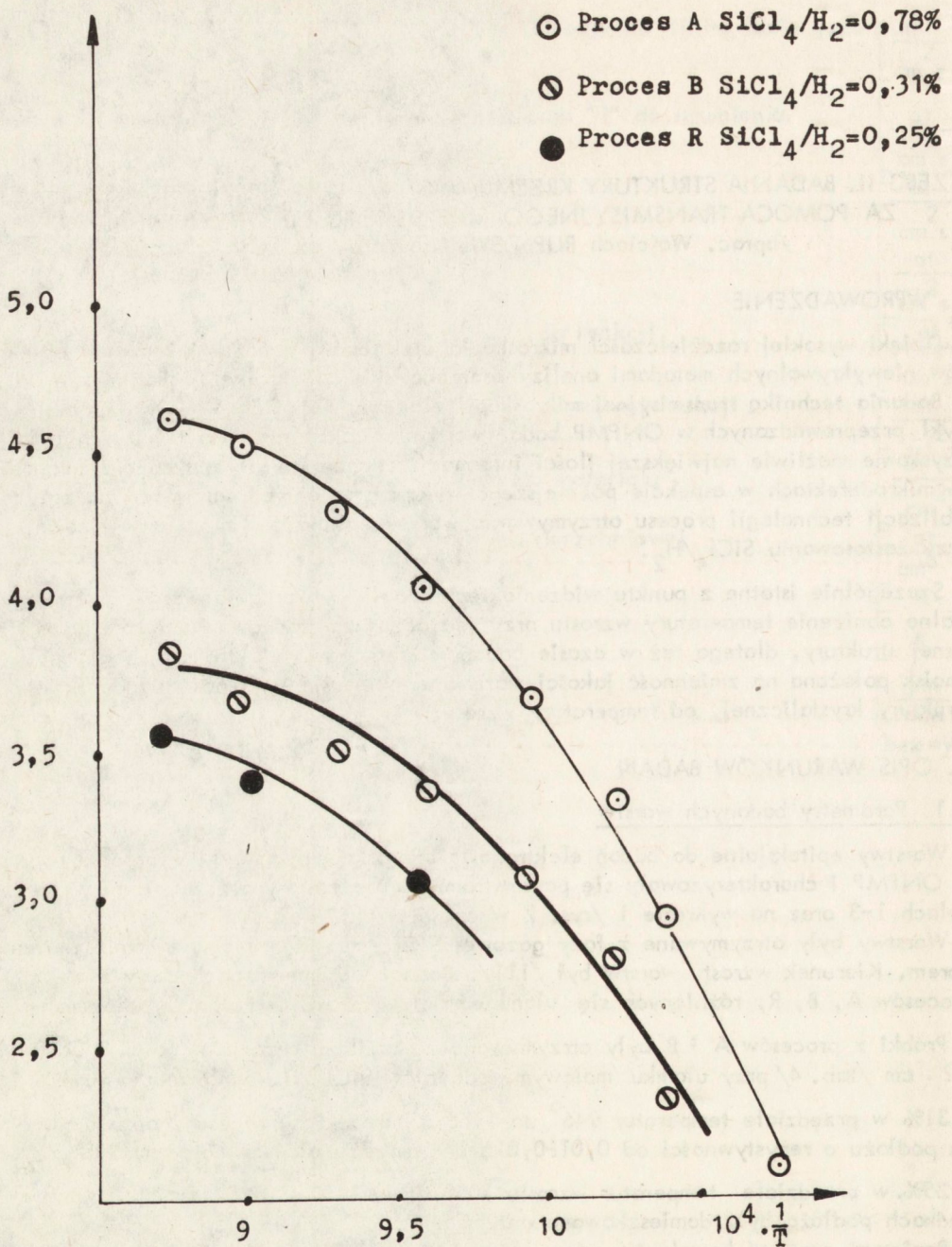
#### 2.1. Parametry badanych warstw

Warstwy epitaksjalne do badań elektronowo-mikroskopowych były wyprodukowane w ONPMP i charakteryzowały się parametrami, które zostały przedstawione w tabelach 1-3 oraz na wykresie 1 /rys. 7 w części 1 pkt. 4.2/.

Warstwy były otrzymywane z fazy gazowej  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  [27, 34-37] i domieszkowane borem. Kierunek wzrostu warstw był /111/. Badane parametry pochodziły z trzech procesów A, B, R, różniących się ułamkiem molowym  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  oraz podłożem.

Próbki z procesów A i B były otrzymywane na podłożu o rezystywności  $0,06 \pm 0,10 \Omega \cdot \text{cm}$  /tab. 4/ przy ułamku molowym reagentów  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  odpowiednio 0,78% i 0,31% w przedziale temperatur  $946^\circ$  do  $1156^\circ\text{C}$ . Próbki z procesu R otrzymywano na podłożu o rezystywności od  $0,01 \pm 0,015 \Omega \cdot \text{cm}$  przy ułamku molowym  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$  0,25%, w przedziale temperatur wzrostu  $1050^\circ\text{C}$  do  $1150^\circ\text{C}$ . We wszystkich przypadkach podłoża były domieszkowane antymonem.

Ponieważ promień kowalencyjny atomu boru jest mniejszy od promienia kowalencyjnego atomu krzemu, natomiast promień kowalencyjny atomu antymonu jest większy od promienia kowalencyjnego atomu Si, należy oczekiwać niedopasowania sieciowego pomiędzy warstwą i podłożem, którego wielkość zależy od koncentracji domieszki /Sb, B/. Dokładne dane o podłożach zawiera tab. 4.



Rys. 1. Wykres we współrzędnych  $T^{-1}$  oraz  $\ln v$  zależności prędkości wzrostu od temperatury dla procesów A, B, R

## 2.2. Dane aparaturowe

W badaniach korzystano z mikroskopu elektronowego JEM-120 firmy japońskiej JEOL, o napięciu przyspieszającym 100 i 120 kV, wyposażonego w goniometr z możliwością pochylania parametrów o kąt  $\pm 30^\circ$ .

Mikroskop ma przystawkę do otrzymywania obrazów w ciemnym polu oraz urządzenia antykontaminacyjne. Przy napięciu przyspieszającym 120 kV mikroskop zapewniał transmisję wiązki elektronowej przez preparaty Si o grubości około  $0,45 \mu\text{m}$ .

Większość badań przeprowadzono używając napięcia przyspieszającego 120 kV.

Tabela 1  
Parametry technologiczne i elektryczne warstw epitaksjalnych z procesu A o ułamku molowym  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 0,78\%$

Nr próbki	Temperatura [°C]	Rezystywność [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Grubość [ $\mu\text{m}$ ]	Szybkość wzrostu [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]
A1	1156	1,10	5,3	1,09
A2	1116	1,13	5,7	1,00
A3	1078	1,15	5,5	0,79
A4	1043	1,55	5,54	0,61
A5	1009	1,50	5,5	0,44
A6	978	1,30	5,7	0,31
A7	946	1,01	5,00	0,20

Tabela 2  
Parametry technologiczne i elektryczne warstw epitaksjalnych z procesu B o ułamku molowym  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 0,31\%$

Nr próbki	Temperatura [°C]	Rezystywność [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Grubość [ $\mu\text{m}$ ]	Szybkość wzrostu [ $\mu\text{m}/\text{min}$ ]
B1	1156	0,71	5,95	0,50
B2	1116	1,10	5,70	0,43
B3	1078	0,95	5,90	0,39
B4	1043	1,47	5,80	0,30
B5	1009	1,23	6,00	0,23
B6	978	1,59	6,20	0,17
B7	946	1,96	5,90	0,11

Tabela 3  
Parametry technologiczne i elektryczne warstw epitaksjalnych z procesu R o ułamku molowym  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2 = 0,25\%$  i prędkości wzrostu  $0,45 \mu\text{m}/\text{min}$

*Nr próbki	Temperatura [°C]	Rezystywność [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	Grubość [ $\mu\text{m}$ ]
R540	1150	1,17	1,05
R546	1100	1,25	1,29
R550	1050	0,84	0,81

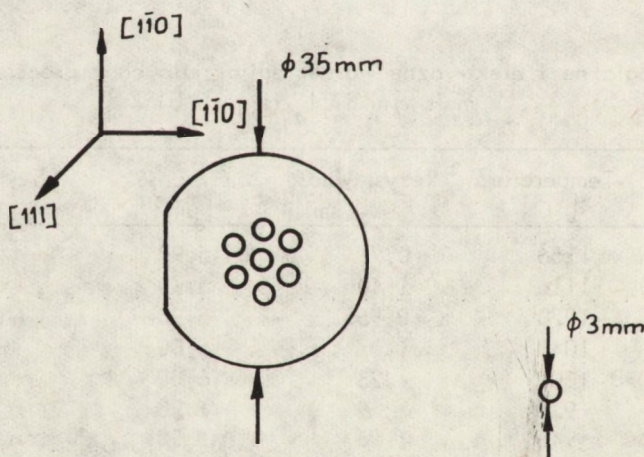
## Parametry technologiczne i elektryczne podłoży

Parametry	Podłoże A, B	Podłoże R
Typ domieszki	Sb	Sb
Rezystywność [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	0,06-0,10	0,01-0,015
Gęstość dyslokacji	bezdyslok.	bezdyslok.
Grubość [ $\mu\text{m}$ ]	220	220
Orientacja	[111]	[111]
Odchylenie od	$2^\circ$	$2^\circ$

Mikroskop umożliwiał wykonywanie selektywnej elektronowej analizy dyfrakcyjnej wybranych obszarów preparatów, co pozwalało wyciągnąć wnioski ilościowe dotyczące obserwowanych defektów struktury.

## 2.3. Preparatyka

Preparatyka w transmisyjnej mikroskopii elektronowej jest szczególnie ważna i w znacznym stopniu decyduje o sukcesach lub niepowodzeniach badawczych. Materiał do badań dostarczano w postaci okrągłych płytek o średnicy 35 mm i grubości ok. 220  $\mu\text{m}$ . Z płytek tych wycinano dyski preparatów o średnicy 3 mm, z których następnie wykonywano preparaty mikroskopowe. Dyski preparatowe wycinano metodą chemiczną ze środkowych obszarów dostarczonych płytek /rys. 2/.

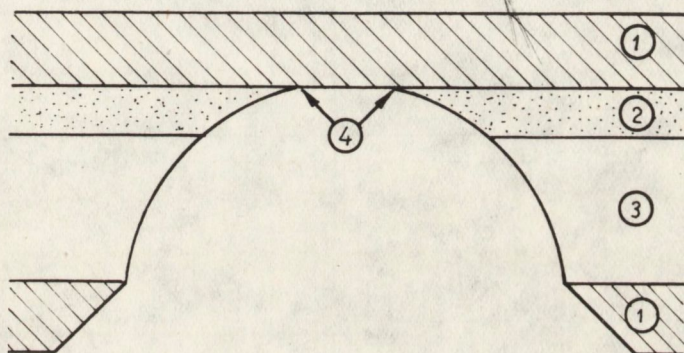


Rys. 2. Sposób wycinania dysków preparatów z dostarczanych płytek

Zrezygnowano z wycinania dysków preparatów drążarką ultradźwiękową, aby zredukować do minimum możliwość wprowadzenia defektów związanych z preparatyką. Kierowano się w tym przypadku doświadczeniami z poprzednich badań krzemowych warstw epitaksjalnych [39], podczas których zaobserwowano charakterystyczne rysy i mikropęknięcia, które powstały prawdopodobnie podczas procesu cięcia ultradźwiękowego preparatów. Następnym etapem preparatyki było ścienienie dysków preparatów do grubości mniejszej od zdolności transmisyjnej wiązki elektronowej ( $d < 0,45 \mu\text{m}$ ).

Czynność tę wykonywano metodą polerowania chemicznego, po uprzednim umocowaniu dysku preparatu w specjalnym, maskującym próbkę od strony warstwy uchwycie teflonowym, który został opracowany przez mgr mgr J. Torunia i B. Wnuka, pracowników ONPMP [40]. Ścienianie polerujące odbywało się od strony podłoża warstwy epitaksjalnej, co umożliwiało otwór o średnicy 1,5 mm, dzięki któremu ścienianie próbki zachodziło w środkowym rejonie dysku preparatu, zaś brzegi próbki pozostawały nieścienione.

Zastosowano dwustopniową metodę ścieniania chemicznego. Pierwszy stopień ścieniania polegał na "szybkim" polerowaniu w mieszaninie  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 2:3$ . Drugi stopień polegał na polerowaniu "wolnym" w mieszaninie  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 2:5$ . Proces ścieniania chemicznego przerywano w momencie perforacji próbki. Obszar preparatu, który mógł być badany za pomocą M.E., jest zaznaczony na rys. 3.



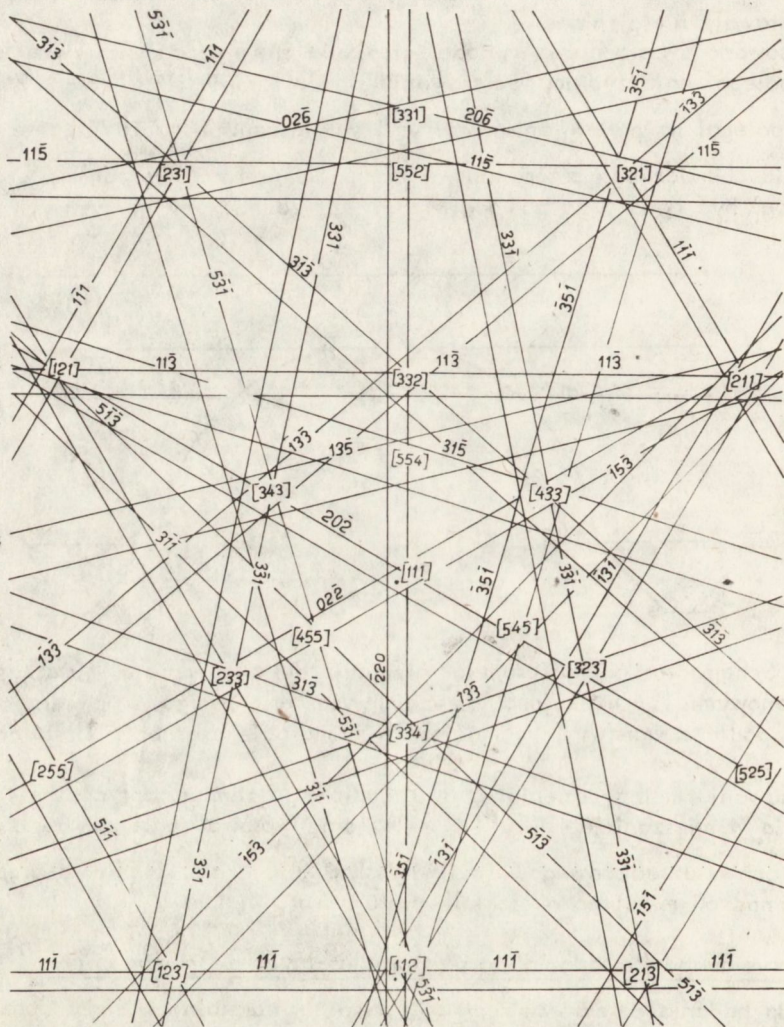
Rys. 3. Schemat przebiegu procesu ścieniania dysku preparatu w maskującym uchwycie teflonowym: 1 - maskująca część uchwytu teflonowego, 2 - warstwa epitaksjalna, 3 - podłoże warstwy, 4 - miejsca w preparacie o grubości dostatecznie małej

Zastosowanie metody ścieniania dwustopniowego zamiast dotychczas stosowanego ścieniania w mieszaninie  $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:5$  oraz wprowadzenie pewnej zmiany w konstrukcji uchwytu teflonowego umożliwiły skrócenie czasu ścieniania preparatów średnio z ponad 60 minut do około kilkunastu minut.

#### 2.4. Zarys metodyki badania warstw epitaksjalnych za pomocą TEM

Metoda badania defektów struktury warstw epitaksjalnych Si za pomocą TEM jest oparta na teorii kontrastu dla cienkich folii [41]. W celu przeprowadzenia kompleksowych badań ilościowych wykonano przede wszystkim mapę linii Kikuchi /rys. 4/ oraz opracowano metodykę badania krzemowych warstw epitaksjalnych za pomocą linii Kikuchi [42]. Wymieniona metodyka podaje szybki sposób kontrolowanego dobierania optymalnych warunków dyfrakcyjnych do celów ilościowej analizy obserwowanych defektów struktury, takich jak błędy ułożenia, dyslokacje itp.

Podczas badań wykorzystywano możliwości mikroskopu w zakresie otrzymywania obrazów mikroskopowych w ciemnym polu, jak również możliwości pochylenia preparatu za pomocą goniometru.



Rys. 4. Mapa linii Kikuchi dla Si o orientacji  $[111]$

### 3. WYNIKI BADAN

Zebrany materiał badawczy jest bardzo bogaty. W badanych cienkich homoepitaksjalnych warstwach krzemowych zaobserwowano następujące defekty struktury:

- regularne mikroniejednorodności,
- błędy ułożenia,
- skupiska dyslokacji,
- wydzielenia koherentne,
- pasma poślizgów niesprężystych,
- mikropeknięcia.

Poniżej zostaną przedstawione wyniki badań zaobserwowanych defektów w funkcji temperatury, wzrostu ułamka molowego  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ , grubości warstw itp.

#### 3.1. Regularne mikroniejednorodności

W warstwach epitaksjalnych w zakresie temperatur wzrostu  $946-1078^\circ\text{C}$  dla serii A oraz  $946-1043^\circ\text{C}$  dla serii B zaobserwowano regularne mikroniejednorodności, z których najbardziej charakterystyczne zostały przedstawione na fot. 5±14.

W tab. 5 przedstawiono morfologię obserwowanych mikroniejednorodności. Cechują się one następującymi właściwościami:

- mają kształt regularny lub quasiregularny;
- występują najczęściej w postaci wielościanów lub tworów kulistych;
- ich wymiary zawierają się w granicach  $0,1-2,7 \mu\text{m}$ ;
- są koherentne z osnową krzemową, tzn. ich stała sieciowa jest prawie taka sama jak stała sieci osnowy krzemowej;
- mają tendencję do występowania w skupiskach /była ona najwyraźniej zauważalna w pewnych obszarach próbki A7/;
- powstają prawdopodobnie niezależnie od grubości warstwy;
- temperaturą progową, powyżej której nie obserwowano tego typu defektów, jest  $1070^\circ\text{C}$  dla serii A i  $1043^\circ\text{C}$  dla serii B;
- ich średnia wielkość rośnie wraz ze wzrostem temperatury osadzania warstwy, jak również ze wzrostem ułamka molowego  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ ;
- przestrzenna gęstość występowania mikroniejednorodności maleje wraz ze wzrostem temperatury osadzania.

Na rys. 13 przedstawiono we współrzędnych  $\ln v$  oraz  $1/T$  obszar występowania mikroniejednorodności dla procesów A, B, R /porównaj rys. 7 w części 1/.

Temperatura progowa ( $T_{kr}$ ) generowania mikroniejednorodności jest tym niższa,

im mniejszy jest ułamek molowy  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ . Gęstość przestrzenna, różnorodność kształtów i wymiarów niejednorodności były większe dla serii A niż dla serii B, czyli większe w warstwach nakładanych z większą szybkością wzrostu przy tej samej temperaturze.

Stosunkowo niska przestrzenna gęstość mikroniejednorodności, a zarazem ich duża grubość, przekraczająca zazwyczaj zdolności transmisji wiązki elektronowej, stanowiły poważne utrudnienie w elektronowej analizie dyfrakcyjnej badanych obiektów.

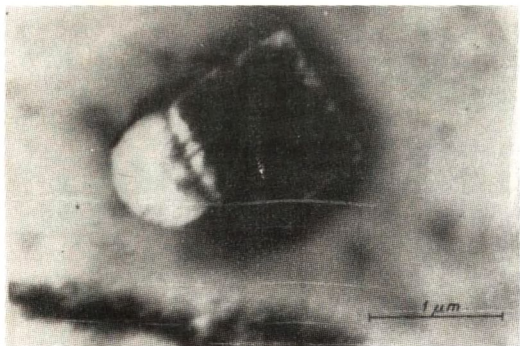
Jednakże wydaje się, że obserwowane niejednorodności należy najprawdopodobniej interpretować jako zdeorientowane względem osnowy trójwymiarowe monokryształiczne zarodki krzemowe powstające podczas wzrostu warstwy [56].

Argumentów potwierdzających powyższe stwierdzenie dostarcza praca [32], która dotyczy otrzymywania wyizolowanych zarodków krzemu z fazy gazowej przy pyrolyzie silanu.

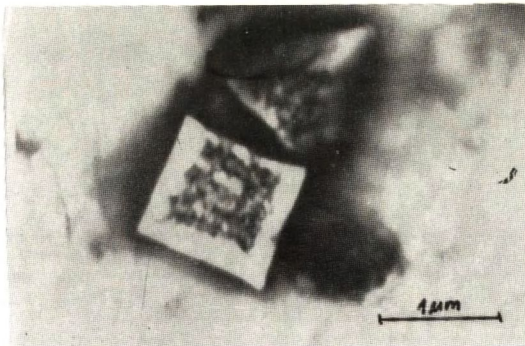
Kształt i wymiary w  $\mu\text{m}$  obserwowanych regularnych mikroniejednorodności

Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	946		978		1009		1043		1078		
	A7	B7	A6	B6	A5	B5	A4	B4	A3	B3	
Kształt	kulisty	0,2-0,8	-	-	-	0,1	-	-	-	0,2	-
	elipsoidalny	-	0,3-0,6	-	-	-	1,0-1,1	-	-	0,6	-
	sześciodoboczny	0,5-2,7	0,4	-	-	1,2-1,5	1,6	1,8-2,6	-	0,3-0,7	-
	trapezoidalny	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5-1,2	-
	prostokątny	-	-	-	-	0,2-1,3	0,3-1,3	-	-	-	-
	kwadratowy	0,2-0,8	-	-	-	-	0,4	-	-	1,1	-
trójkątny	0,5	-	0,3-0,7	-	-	-	-	-	-	-	

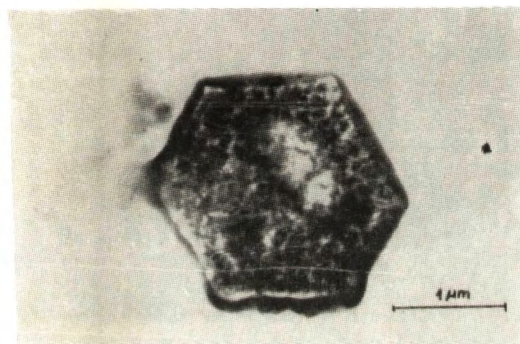




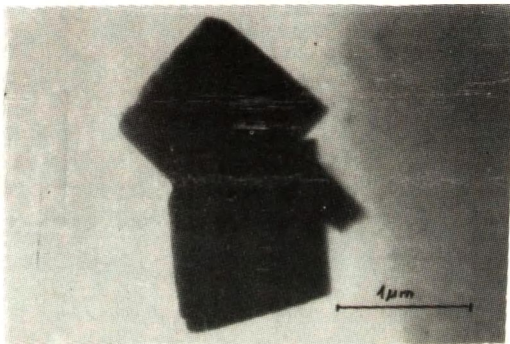
Rys. 5. Obraz mikronejednorodności  
zaobserwowanych w próbce A7



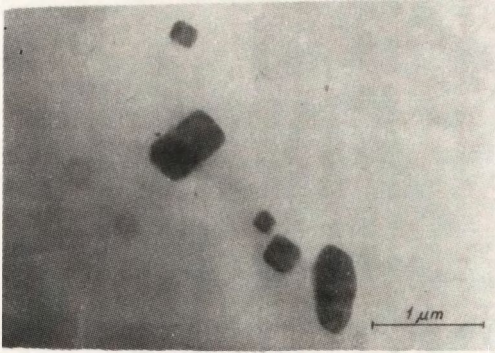
Rys. 6. Obraz mikronejednorodności  
trójkątnych i kwadratowych  
zaobserwowanych w próbce A7



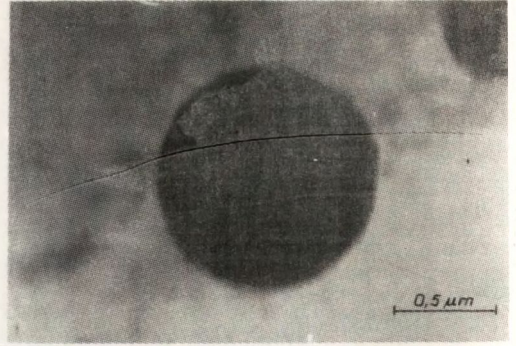
Rys. 7. Sześcioboczne mikronejednorodności  
w próbce B5



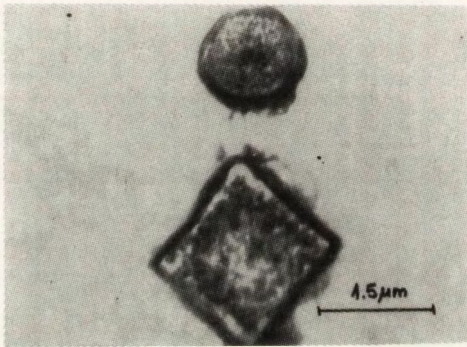
Rys. 8. Agregat mikronejednorodności.  
Próbka B5



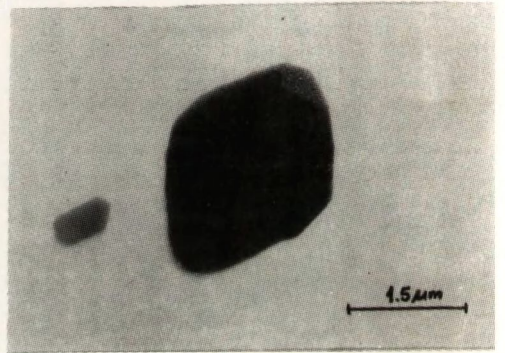
Rys. 9. Skupisko mikroniejednorodności  
w próbce A4



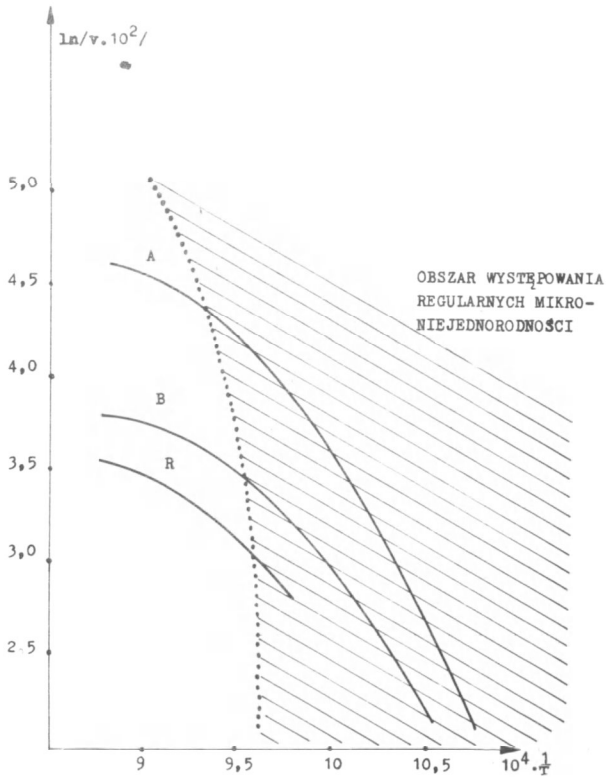
Rys. 10. Mikroniejednorodności kuliste  
w próbce 550R



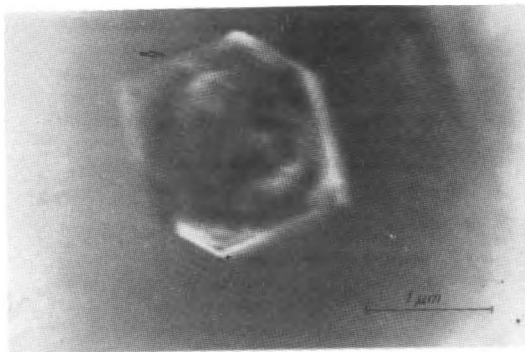
Rys. 11. Mikroniejednorodności  
w próbce A3



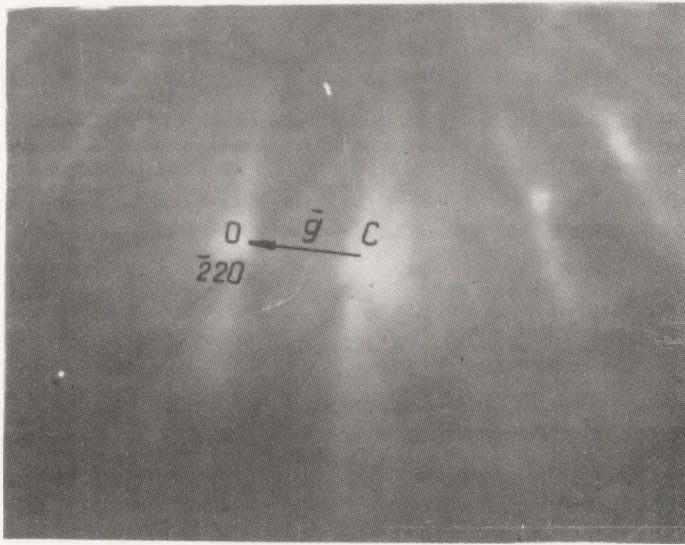
Rys. 12. Mikroniejednorodności  
w próbce A3



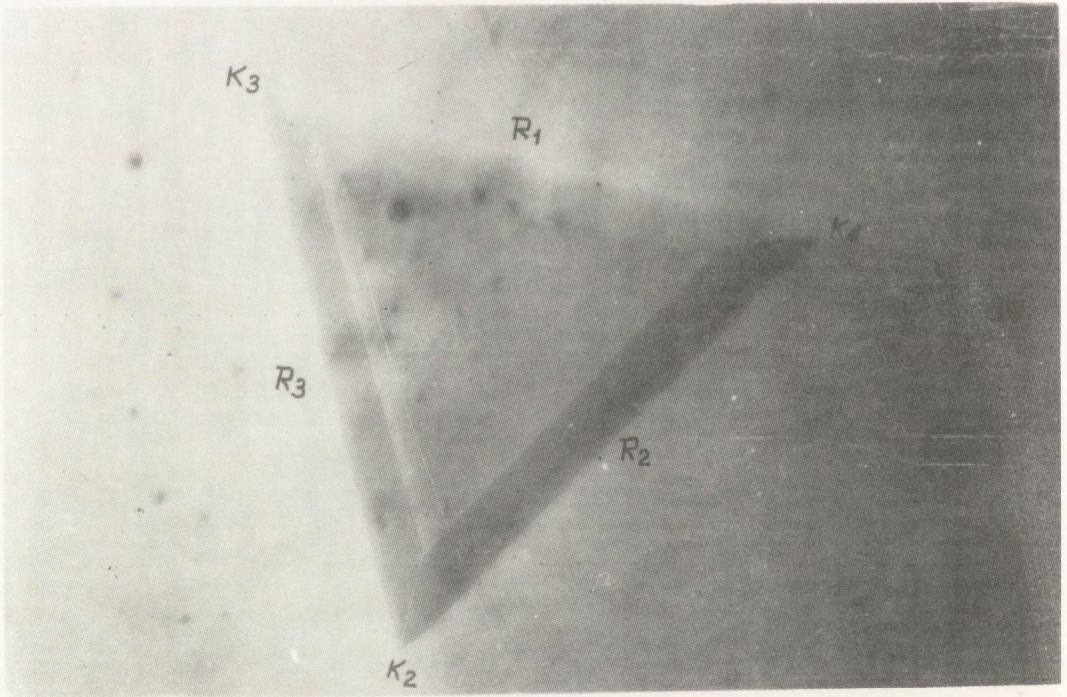
Rys. 13. Obszar występowania mikronejednorodności /zakreślony ukośnymi liniami/ obserwowanych w próbkach procesów A, B, R /linia kropkowana pokrywa się z linią  $V_{tr}$  z rys. 7 - cz. I, pkt 4.2/



Rys. 14. Obraz mikronejednorodności w próbce B7



Rys. 15. Obraz dyfrakcji elektronów z zaznaczonym kierunkiem wektora dyfrakcyjnego  $\vec{g} = \bar{2}20$ , zorientowany w stosunku do zdjęcia mikroskopowego /fot. 16/ po uwzględnieniu kątów obrotu mikroskopowego



Rys. 16. Zdjęcie mikroskopowe pokazujące zgodny błąd ułożenia, wykonane dla warunków dyfrakcyjnych z fot. 19.  $K_1, K_2, K_3, K_4$  - dyslokacje kątowe,  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$  - wektory przesunięcia błędu ułożenia. Próbką 550R

Zarodki krzemu powstające podczas pyrolizy silanu są prawie identyczne pod względem morfologii i wielkości jak mikroniejednorodności obserwowane w badanych warstwach epitaksjalnych.

W części I niniejszej pracy przedstawiono model tworzenia się zaobserwowanych mikroniejednorodności w homoepitaksjalnych warstwach krzemowych. Natomiast w pracy [33] przedstawione są wyniki badań i bogata bibliografia dotycząca powstawania podobnych regularnych cząstek metali. Omawiane regularne mikroniejednorodności nie były obserwowane podczas poprzednich badań warstw epitaksjalnych Si i prawdopodobnie są one obiektami specyficznymi dla danej technologii otrzymania warstw epitaksjalnych krzemu.

## 3.2. Błędy ułożenia

### 3.2.1. Definicja błędu ułożenia, jego powstawanie i reakcje dyslokacji częściowych

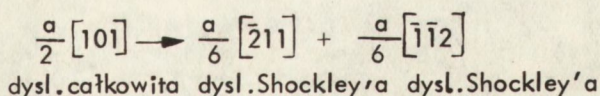
Są dwie alternatywne, lecz równoważne możliwości zdefiniowania defektu struktury krystalicznej nazywanego błędem ułożenia.

Pierwsza opisuje błąd ułożenia jako defekt powstały na skutek zaburzenia sekwencji ułożenia kolejnych warstw atomów w strukturze. Druga opisuje go jako efekt przesunięcia względem siebie dwu części kryształu o pewien wektor, który nie jest całkowitą wielokrotnością żadnego wektora sieciowego struktury. Błąd ułożenia powstaje zatem na skutek wprowadzenia do sieci lub usunięcia z niej części płaszczyzny największego ułożenia.

W przypadku wprowadzenia dodatkowej części płaszczyzny powstaje błąd ułożenia zewnętrzny /stacking fault extrinsic/, zwany również niezgodnym błędem ułożenia, natomiast w przypadku usunięcia części tej płaszczyzny powstaje błąd ułożenia wewnętrzny /stacking fault intrinsic/, inaczej - zgodny błąd ułożenia.

Błąd ułożenia, jak wynika z definicji, musi być ograniczony dyslokacjami częściowymi. W strukturze krzemu mogą to być dyslokacje Franka, których wektory Burgersa są prostopadłe do płaszczyzn największego ułożenia /w przypadku Si  $[111]$ , a ich długości równe są odległości między kolejnymi płaszczyznami  $111$ , tj.  $a/3$ , gdzie  $a$  - stała sieciowa krzemu. Błędy ułożenia ograniczone dyslokacjami częściowymi Franka obserwujemy najczęściej w postaci owalnych pętli dyslokacyjnych z błędem ułożenia w środku.

Błąd ułożenia może być również ograniczony przez dyslokacje częściowe Shockley'a, powstające wskutek rozpadu dyslokacji całkowitej o wektorze Burgersa typu  $a/2 \langle 101 \rangle$  wg równania reakcji:



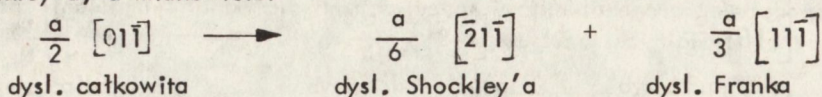
Równanie reakcji napisane jest dla dyslokacji całkowitej znajdującej się na płaszczyźnie  $(111)$ , która jest jednocześnie płaszczyzną poślizgu każdej z trzech reagujących dyslokacji. W szczególności więc dyslokacje częściowe Shockley'a mogą poruszać się wzdłuż płaszczyzny  $/111/$  oraz zmieniać swoją orientację względem wektora Burgersa, czyli zmieniać swój charakter od dyslokacji krawędziowej poprzez mieszankę do śrubowej.

Na skutek wzajemnego oddziaływania /oba wektory  $\frac{a}{6} [\bar{2}11]$  i  $\frac{a}{6} [\bar{1}\bar{1}2]$  są skierowane prawie w tym samym kierunku/ dwie dyslokacje Shockley'a dążą do maksymalnego oddalania się.

Z drugiej strony zwiększanie ich wzajemnej odległości zwiększa całkowitą energię błędu ułożenia znajdującego się pomiędzy nimi. Odległość stanu równowagi osiągnięta jest wtedy, gdy siła wywierana przez błąd ułożenia na dyslokacje Shockley'a jest zrównoważona przez siłę oddziaływania między dyslokacjami.

Reakcja rozpadu dyslokacji całkowitej na częściowe dyslokacje Shockley'a może oczywiście zachodzić na każdej z płaszczyzn typu  $[111]$ .

Trzecia możliwość ograniczania błędów ułożenia w krzemie dyslokacjami częściowymi powstaje w trakcie rozpadu dyslokacji całkowitej na dyslokacje Franka i Shockley'a, a mianowicie:



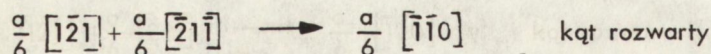
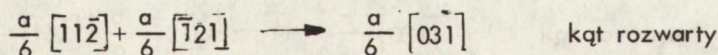
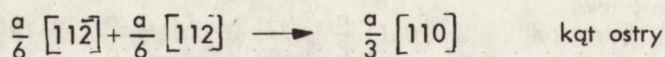
Taka reakcja nie zwiększa ani nie zmniejsza energii własnej dyslokacji, normalnie więc energia dodatkowa związana z błędem ułożenia uniemożliwia rozpad dyslokacji wg powyższego równania.

### 3.2.2. Towarzyszący oddziaływaniom błędów ułożenia mechanizm tworzenia dyslokacji kątowych /stair rod/

Towarzyszący oddziaływaniom błędów ułożenia mechanizm tworzenia dyslokacji kątowych w strukturze krzemu jest dość różnorodny. Zatrzymamy się jedynie na wyjaśnieniu powstawania dyslokacji kątowych w procesie reakcji pomiędzy częściowymi dyslokacjami Shockley'a, bowiem tylko ten przypadek został zaobserwowany w badanych warstwach epitaksjalnych.

Jeżeli dwie dyslokacje częściowe Shockley'a są położone np. jedno na płaszczyźnie  $[11\bar{1}]$ , a druga na płaszczyźnie  $[11\bar{1}]$ , to mogą one wchodzić ze sobą w reakcje dając w efekcie dyslokację wypadkową. Teoretycznie na płaszczyźnie  $[11\bar{1}]$  może być sześć różnych wektorów Burgersa dyslokacji częściowych Shockley'a, analogicznie - na płaszczyźnie  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , wobec tego wektor Burgersa dyslokacji wypadkowej może mieć 36 wartości, z których 18 prowadzi do redukcji energii i te są uprzywilejowane. 9 z 18 możliwości powstaje, gdy płaszczyzny  $\{11\bar{1}\}$  przecinają się pod kątem  $70^{\circ}32'$ , a pozostałe 9, gdy płaszczyzny przecinają się pod kątem  $109^{\circ}28'$ .

Reakcje są typu:



Pierwszy człon każdego z równań przedstawia wektor Burgersa dyslokacji częściowej Shockley'a, która znajduje się na płaszczyźnie  $[11\bar{1}]$ , a człon drugi - wektor Burgersa dyslokacji częściowej Shockley'a leżącej na płaszczyźnie  $[11\bar{1}]$ .

### 3.2.3. Określanie charakteru błędów ułożenia za pomocą TEM

Jak zostało powiedziane w części 3.2.1, w strukturze krzemowych warstw epitaksjalnych można spodziewać się dwóch rodzajów błędów ułożenia: zgodnych i niezgodnych.

Istnieje metoda określania charakteru błędów ułożenia polegająca na analizie kontrastu zewnętrznych prążków [53]. W tym celu należy zorientować obraz dyfrakcyjny względem obrazu mikroskopowego wykonanego w ciemnym polu dla przypadku dwuwiązkowego /oprócz wiązki przechodzącej istnieje tylko jedna wiązka ugięta/, tak aby wektor dyfrakcyjny  $\vec{g}$  był skierowany w stronę prawego prążka zewnętrznego. Jeżeli w takim wypadku:

- wektor  $\vec{g}$  jest skierowany w stronę ciemnego prążka zewnętrznego, błąd ułożenia ma charakter zgodny, jeżeli tylko  $\vec{g}$  należy do klasy B refleksów, niezgodny - gdy wektor  $\vec{g}$  należy do klasy A;
- wektor  $\vec{g}$  jest skierowany w stronę jasnego prążka zewnętrznego, błąd ułożenia ma charakter niezgodny, gdy  $\vec{g}$  należy do klasy B, zgodny - gdy  $\vec{g}$  należy do klasy A.

Należy dodać, że do klasy A należą takie typy refleksów jak  $\langle 200 \rangle$ ,  $\langle 222 \rangle$ , ponieważ czynnik fazowy  $\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R}$  wynosi dla tych refleksów  $\frac{4\pi}{3}$ . Do klasy B należą refleksy typu  $\langle 400 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$ , dla których  $\alpha = \frac{2\pi}{3}$ .

### 3.2.4. Obserwacje zgodnych błędów ułożenia

W dwóch z badanych warstw epitaksjalnych zaobserwowano zgodne błędy ułożenia /fot. 15÷19/. Są to próbki 550R i A7.

Z porównania parametrów technologicznych wynika, że próbki charakteryzujące się obecnością tego typu defektów odznaczały się najniższą rezystywnością, czyli najwyższą koncentracją domieszki, jednakże powstawanie tych defektów prawdopodobnie jest związane z niedoskonałościami przygotowania powierzchni podłoża.

Obserwowano 3 rodzaje błędów ułożenia:

- 1/ proste czworościany wzrostu /fot. 16/,
- 2/ zdeformowane czworościany /fot. 17, 18, 20/,
- 3/ błędy ułożenia powstające na skutek rozpadu dyslokacji całkowitych /fot. 23/.

Należy przypuszczać, że deformacja czworościanów wzrostu wystąpiła na skutek istnienia naprężeń stycznych do płaszczyzny rozdziału spowodowanych np. siłami związanymi z niedopasowaniem sieciowym pomiędzy warstwą i podłożem. Alternatywną możliwością jest przerwanie błędów ułożenia spowodowane ich dużą gęstością.

Na fot. 15 i 16 przedstawiono obraz dyfrakcyjny oraz zdjęcie mikroskopowe błędu ułożenia w kształcie czworościanu. Zgodnie z zasadami określania wektorów przesunięcia  $\vec{R}$  i płaszczyzn zalegania błędów ułożenia opisanymi w pracy [42] wyznaczono wektory przesunięcia:

$$R_1 = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}1]$$

$$R_2 = \frac{a}{3} [1\bar{1}\bar{1}]$$

$$R_3 = \frac{a}{3} [\bar{1}11]$$

Obserwowane na fot. 16 błędy ułożenia przecinają się pod kątem  $70^\circ 32'$ , dlatego też dyslokacje kątowe  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  powstają zgodnie z niżej przedstawionymi reakcjami pomiędzy częściowymi dyslokacjami Shockley'a związanymi z błędami ułożenia.

1. Dyslokacja  $K_1$  powstaje na skutek reakcji pomiędzy dyslokacją częściową

Shockley'a leżącą w płaszczyźnie  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , czyli dyslokacją o wektorze Burgersa

$\frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$  lub  $\frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}]$  i dyslokacją częściową Shockley'a leżącą w płaszczyźnie  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , a mianowicie  $\frac{1}{6}a [211]$  lub  $\frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]$ . Reakcje prowadzące do redukcji energii, czyli uprzywilejowane mogą więc być:

$$1a/ \frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{1}\bar{2}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{1}{6}a [211] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \frac{1}{6}a [10\bar{1}]$$

$$1b/ \frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{1}\bar{2}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \frac{1}{6}a [10\bar{1}]$$

Obie możliwe reakcje prowadzą do powstania dyslokacji kątowej  $K_1$  o wektorze Burgersa  $\vec{b}_{K1} = \frac{1}{6}a [10\bar{1}]$ . Ponieważ kierunek dyslokacji  $K_1$  jest równy  $\vec{\xi}_{K1} = [10\bar{1}]$  /został wyznaczony jako kierunek przecięcia płaszczyzny  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  z płaszczyzną  $(111)$ , to widać, że dyslokacja  $K_1$  jest dyslokacją krawędziową ( $\vec{b}_{K1} \cdot \vec{\xi}_{K1} = 0$ ).

2. Dyslokacja  $K_2$  powstaje na skutek reakcji pomiędzy częściową dyslokacją Shockley'a leżącą na płaszczyźnie  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , a mianowicie  $\frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$  lub  $\frac{1}{6}a [2\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$

i dyslokacją Shockley'a leżącą na płaszczyźnie  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , a mianowicie  $\frac{1}{6}a [2\bar{2}\bar{1}\bar{1}]$  lub  $\frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{2}\bar{1}]$ . Analogicznie do równań 1a, b można więc napisać:

$$2a/ \frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{2}\bar{1}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{1}{6}a [211] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \frac{1}{6}a [1\bar{1}\bar{0}]$$

$$2b/ \frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{2}\bar{1}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \frac{1}{6}a [1\bar{1}\bar{0}]$$

Reakcje 2a, b prowadzą do powstania dyslokacji kątowej  $K_2$  o wektorze Burgersa  $\vec{b}_{K2} = \frac{1}{6}a [110]$ . Kierunek tej dyslokacji jest  $\vec{\xi}_{K2} = [110]$ , stąd wniosek, że jest ona również dyslokacją krawędziową.

3. Dyslokacja  $K_3$  powstaje na skutek reakcji pomiędzy częściową dyslokacją Shockley'a leżącą na płaszczyźnie  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ , a mianowicie  $\frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}]$  lub  $\frac{1}{6}a [1\bar{1}\bar{2}]$

i dyslokacją częściową Shockley'a leżącą na płaszczyźnie  $(111)$ , a mianowicie  $\frac{1}{6}a [112]$  lub  $\frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}]$ . Uprzywilejowane reakcje mają postać:

$$3a/ \frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{1}{6}a [112] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \frac{1}{6}a [10\bar{1}]$$

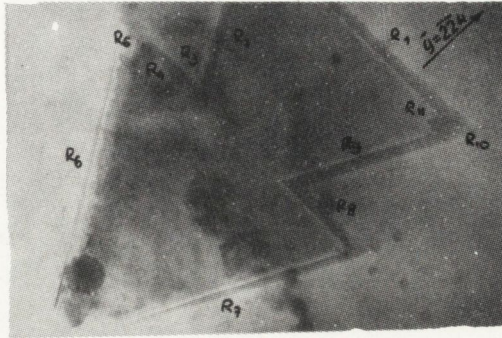
$$3b/ \frac{1}{6}a [112] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + \frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}] (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) = \frac{1}{6}a [10\bar{1}]$$

Reakcje 3a, b prowadzą do powstawania dyslokacji kątowej  $K_3$  o wektorze Burgersa  $\vec{b}_{K3} = \frac{1}{6}a [10\bar{1}]$ . Jej kierunek jest równy  $\vec{\xi}_{K3} = [10\bar{1}]$ ,  $K_3$  jest więc też dyslokacją krawędziową.

Podobne zjawiska prowadzące do powstawania dyslokacji kątowych obserwowane były również w przypadku zdeformowanych czworościanów wzrostu /fot. 17 i 118/.

Dla zdeformowanego czworościanu wzrostu z fot. 17 wyznaczono wektory przesunięcia błędów ułożenia

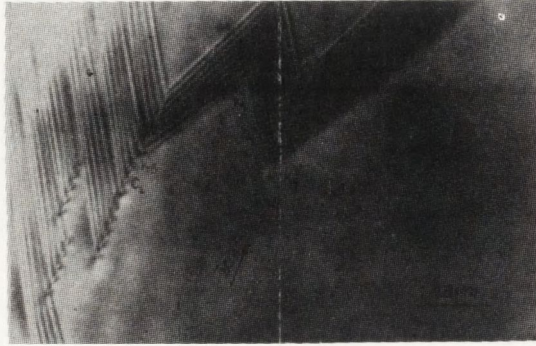




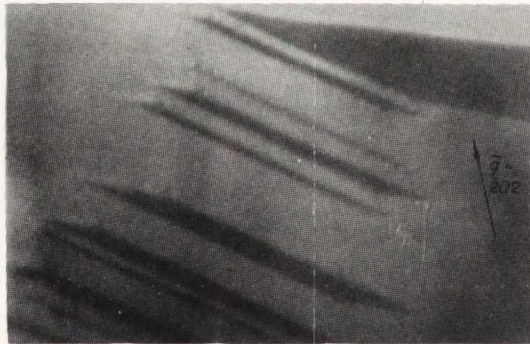
Rys. 17. Obraz zdeformowanego czworoboku wzrostu.  $\vec{R}_1$  - wektor przesunięcia błędów ułożenia; działający wektor dyfrakcyjny  $\vec{g} = \bar{2}\bar{2}\bar{4} / 550R/$



Rys. 18. Sytuacja analogiczna do sytuacji z fot. 17, działający wektor dyfrakcyjny  $\vec{g} = \bar{2}\bar{0}\bar{2} / 550R/$



Rys. 19. Prześlizgiwanie się błędu ułożenia z płaszczyzn  $\{111\}$  na płaszczyznę  $\{1\bar{1}1\}$  dla  $\vec{g} = \bar{2}20$  /A7/



Rys. 20. Kolejny przykład wstęgi błędu ułożenia dla  $\vec{g} = \bar{2}02$  /A7/

$$\vec{R}_1 = \vec{R}_3 = \vec{R}_5 = \vec{R}_8 = \vec{R}_{10} = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$$

$$\vec{R}_2 = \vec{R}_6 = \vec{R}_4 = \frac{a}{3} [1\bar{1}\bar{1}]$$

$$\vec{R}_7 = \vec{R}_9 = \vec{R}_{11} = \frac{a}{3} [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$$

Dyslokacje kątowe oddzielające błędy ułożenia  $\vec{R}_1$  i  $\vec{R}_2$  oraz  $\vec{R}_5$  i  $\vec{R}_6$  powstają na skutek reakcji analogicznych do 1a, b i ich wektory Burgersa są  $\frac{1}{6}a [10\bar{1}]$ .

Podobnie dyslokacje kątowe oddzielające błędy ułożenia  $\vec{R}_7$  i  $\vec{R}_8$  oraz  $\vec{R}_{11}$  i  $\vec{R}_1$  powstają na skutek reakcji 3a, b i mają wektory Burgersa  $\frac{1}{6}a [\bar{1}01]$ . Fot. 18

przedstawia sytuację analogiczną do poprzedniej. Zdjęcie mikroskopowe jest wykonane dla refleksu  $\vec{g} = 202$ , co spowodowało zniknięcie płaszczyzn błędów ułożenia o wektorach przesunięcia  $\vec{R}_i = \frac{a}{3} [1\bar{1}\bar{1}]$ .

Dyslokacje kątowe związane ze zdeformowanym czworościanem wzrostu są, jak poprzednio, typu  $\frac{a}{6} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ , a ich powstanie opisują równania analogiczne do 1, 2, 3. Na fot. 19 przedstawiono "wstęgę" błędów ułożenia, na rys. 21 natomiast - przestrzenny model tego defektu. Błąd ułożenia "prześlizguje" się w tym przypadku z płaszczyzny (111) oznaczonej na rys. 21 literą b na płaszczyznę  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  oznaczoną literą a, tworząc w miejscach przecięcia się tych płaszczyzn dyslokacje kątowe. Miejsca te oznaczono na rys. 21 symbolami  $K_1, K_2, \dots, K_5$ .

Stosując analogiczne do poprzednich rozważania otrzymano, że wektory Burgersa dyslokacji  $K_1 \dots K_5$  są odpowiednio równe:

$$\vec{b}_{K1} = \vec{b}_{K3} = \vec{b}_{K5} = -\vec{b}_{K4} = -\vec{b}_{K2} = \frac{1}{6}a [\bar{1}\bar{1}0]$$

Wobec tego, że wszystkie dyslokacje kątowe mają kierunek  $\vec{\xi} = [110]$ , są to dyslokacje krawędziowe.

Dyslokacje częściowe /m.in. zaznaczone symbolem  $C_1$  na rys. 21 oraz fot. 19/ są dyslokacjami Shockley'a o wektorach Burgersa  $\vec{b}_{C1} = \frac{1}{6}a [11\bar{2}]$ .

### 3.3. Dyslokacje

Dyslokacje w materiale półprzewodnikowym, jakim jest krzem, odgrywają dużą rolę, wpływając na jego własności elektryczne. Dyslokacje częściowe i kątowe omówiono w rozdziale 3.2.1 w związku z błędami ułożenia.

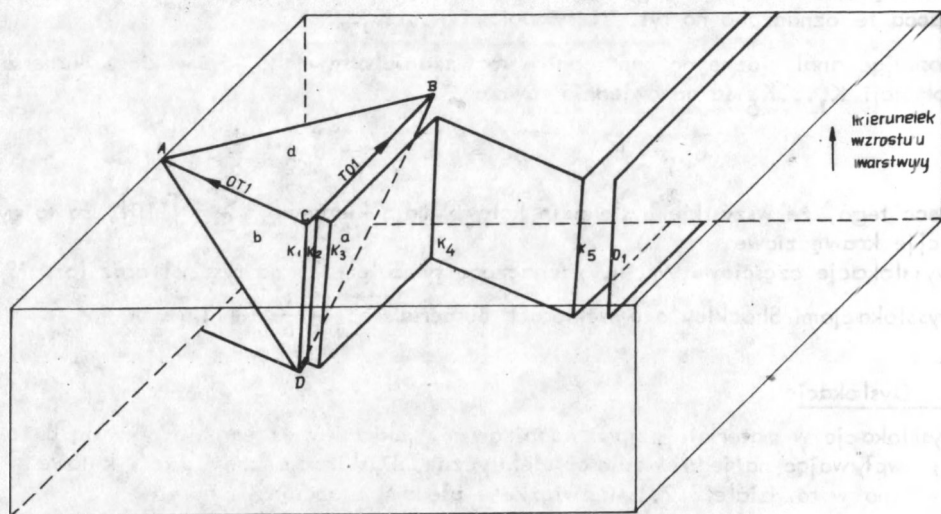
#### 3.3.1. Dyslokacje całkowite w krzemie o orientacji $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

Poniżej podano różne typy dyslokacji całkowitych, które wg Hornstry [54] mogą występować w monokryształach krzemu rosnących w kierunku  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ :

W tabeli wykazano możliwe kierunki przebiegu linii dyslokacyjnej dyslokacji całkowitej o wektorze Burgersa  $\frac{1}{2}a [10\bar{1}]$ . W zależności od kąta, jaki tworzy kierunek

i wektor  $\vec{b}$ , możliwe są różne typy dyslokacji: od czysto śrubowej  $0^\circ$  do czysto krawędziowej  $90^\circ$ .

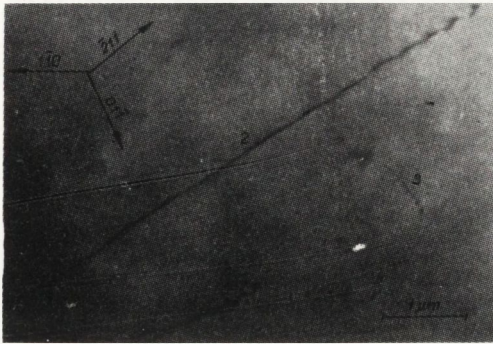
Lp.	Kierunek przebiegu linii dyslokacyjnej	Rzut tego kierunku na płaszczyznę(111)	Kąt pomiędzy kierunkiem przebiegu i $\vec{b}$	Płaszczyzna poślizgu
1	$10\bar{1}$	$10\bar{1}$	$0^\circ$	-
2	$\bar{1}10$	$\bar{1}10$	$60^\circ$	111
3	$01\bar{1}$	$01\bar{1}$	$60^\circ$	111
4	$011$	$2\bar{1}\bar{1}$	$60^\circ$	111
5	$110$	$\bar{1}\bar{1}2$	$60^\circ$	111
6	$10\bar{1}$	$\bar{1}2\bar{1}$	$90^\circ$	100
7	$\bar{1}2\bar{1}$	$\bar{1}2\bar{1}$	$90^\circ$	111
8	$121$	$\bar{1}2\bar{1}$	$90^\circ$	111
9	$112$	$\bar{1}\bar{1}2$	$73^\circ$	311
10	$2\bar{1}1$	$4\bar{5}1$	$73^\circ$	311
11	$211$	$2\bar{1}\bar{1}$	$73^\circ$	311
12	$1\bar{1}2$	$1\bar{5}4$	$73^\circ$	311
13	$\bar{1}2\bar{1}$	$541$	$54^\circ$	110
14	$12\bar{1}$	$14\bar{5}$	$54^\circ$	110
15	$010$	$\bar{1}2\bar{1}$	$90^\circ$	110
16	$100$	$2\bar{1}\bar{1}$	$45^\circ$	100
17	$001$	$\bar{1}\bar{1}2$	$45^\circ$	100



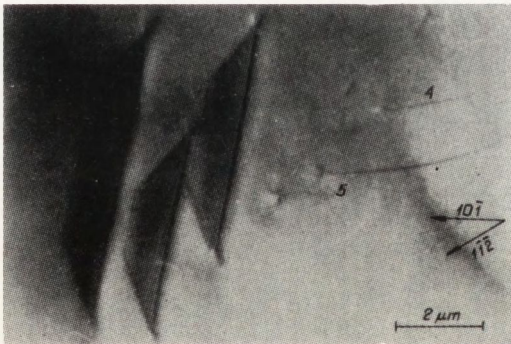
Rys. 21. Model przestrzenny wstęgi błędu ułożenia

### 3.3.2. Wyznaczanie wektorów Burgersa dyslokacji w przypadku TEM

Z rozważań przeprowadzonych przez Howiego i Whelana [55] wynika, że rozwiązania równań różniczkowych opisujących oddziaływanie wiązki elektronów z kryształem w istotny sposób zależą od czynnika fazowego:



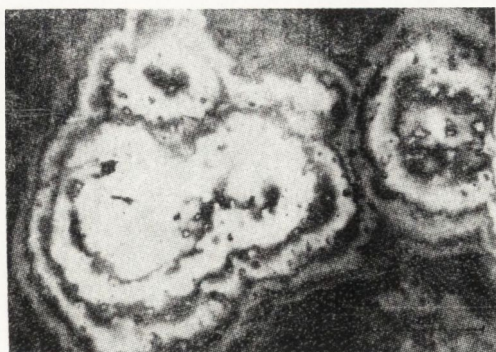
Rys. 22. Dyslokacje w próbce 550R /wektor dyfrakcyjny  $\vec{g} = \bar{4}22/$



Rys. 23. Dyslokacje i błędy ułożenia w próbce 550R. Zdjęcie wykonane w ciemnym polu dla  $\vec{g} = 2\bar{2}0$



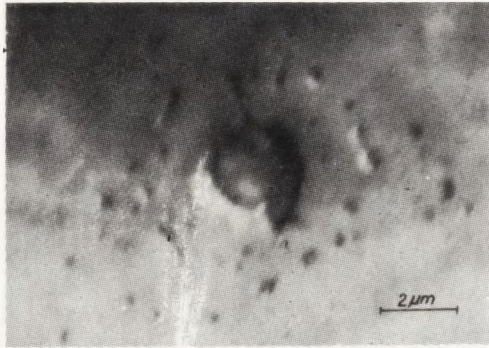
Rys. 24. Dyslokacje i płaszczyzny poślizgu dyslokacji. Próbka 550R



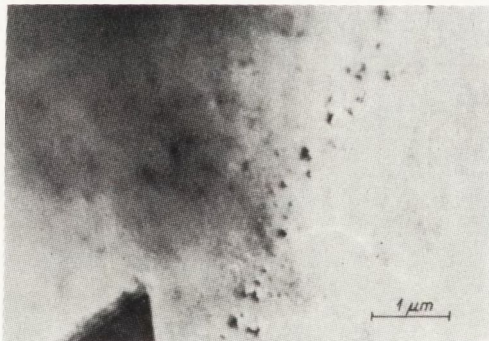
Rys. 25. Najczęściej występujące w warstwach małe koherentne wydzielenia



Rys. 26. Obraz mikroskopowy kolonii wydzieleni obserwowanych w próbce A1

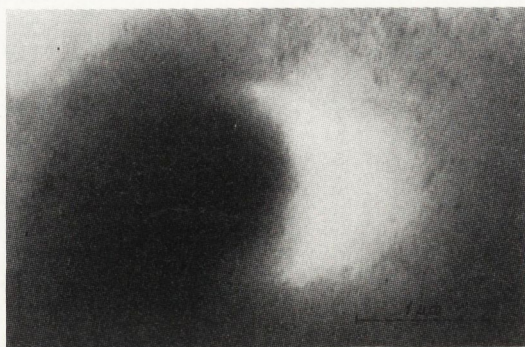


Rys. 27. Kolonie wydzieleń w próbce A1

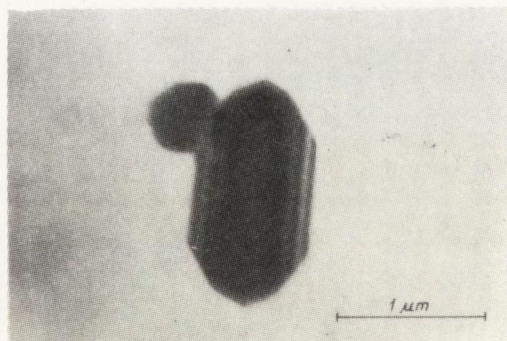


Rys. 28. Kolonie wydzieleń w próbce B1

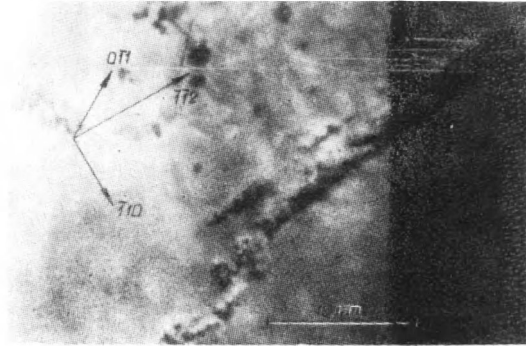




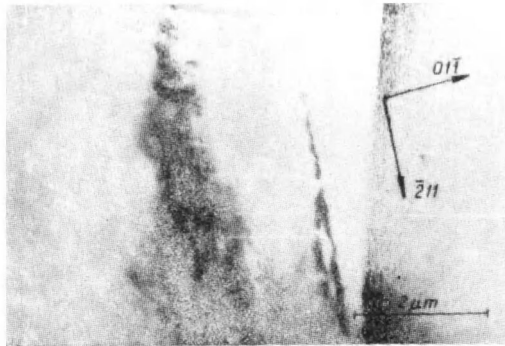
Rys. 29. Pojedyncze kuliste wydzielenie w próbce B3



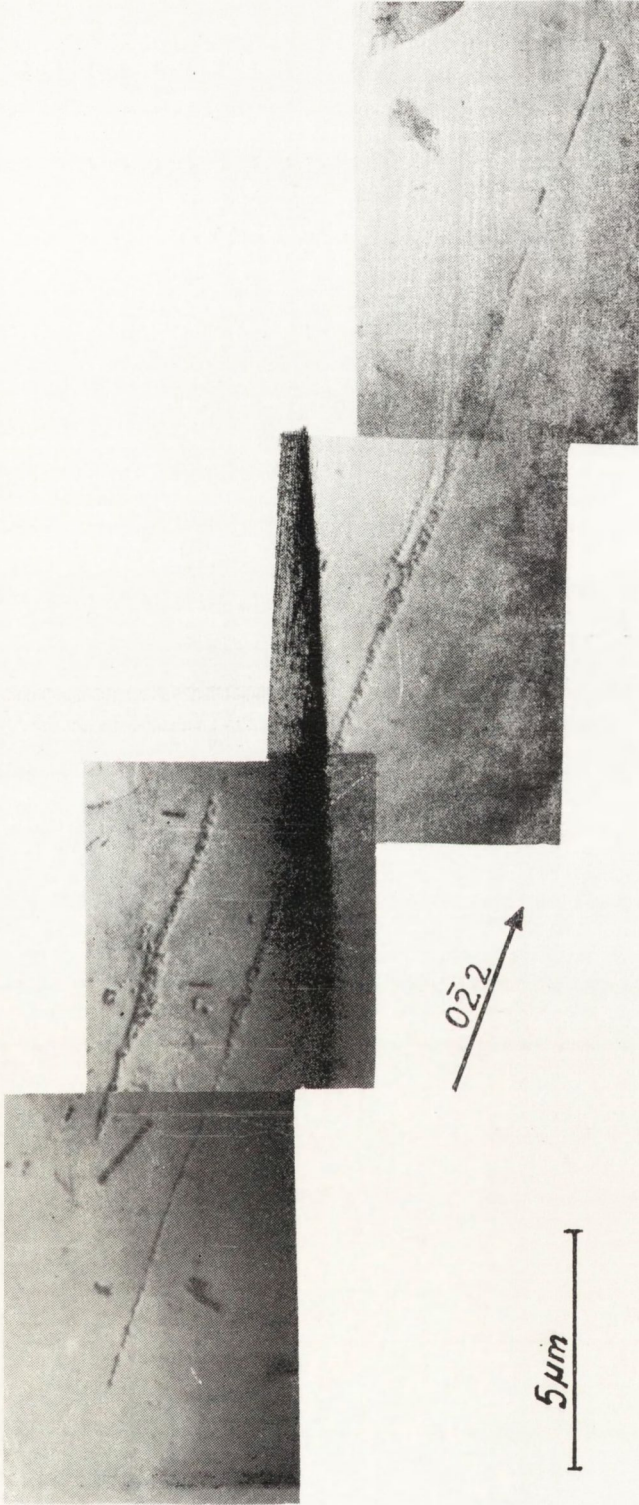
Rys. 30. Regularne wydzielenie płytkowe z widocznymi prążkami moiré w próbce A7



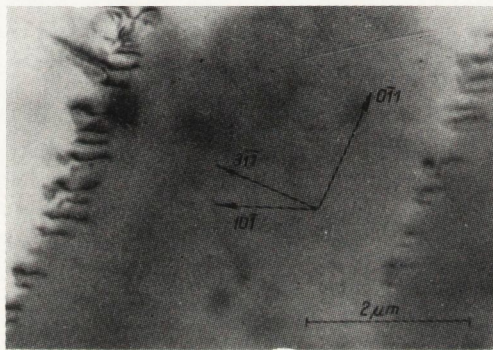
Rys. 31. Pasma poślizgów niesprężystych w próbce B4



Rys. 32. Pasma poślizgów niesprężystych w próbce 540R. Na granicy pasm widać pola **naprężeń** pochodzących od dyslokacji generowanych termicznie



Rys. 33. Pasma poślizgów w próbce A3



Rys. 34. Mikropęknięcia w próbce 546R

$$\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R}$$

gdzie  $\vec{R}$  jest wektorem opisującym odkształcenie płaszczyzn sieciowych kryształu.

Wspomniany czynnik pojawia się zawsze, gdy zostaje w jakikolwiek sposób zburzona doskonałość struktury krystalicznej. W przypadku dyslokacji śrubowej wektor przemieszczenia  $\vec{R}$  jest równoległy do wektora Burgersa dyslokacji:

$$\vec{R} = \eta \cdot \vec{b} \quad (\eta - \text{współczynnik})$$

Równania opisujące zjawiska dyfrakcyjne dla  $\alpha \neq 0$  przyjmują postać równań obowiązujących w kryształach idealnych, dlatego też kontrast obrazu dyslokacji dla  $\alpha = 0$  znika, tj. dyslokacja śrubowa jest niewidoczna, gdy  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ .

Dla dyslokacji mieszanej, tj. takiej, której wektor Burgersa tworzy pewien kąt z kierunkiem linii dyslokacyjnej, wektor przemieszczenia  $\vec{R}$  nie jest równoległy do wektora Burgersa, dlatego też kryteria znikania kontrastu są nieco bardziej skomplikowane. Okazuje się, że kontrast obrazu tego typu dyslokacji znika, gdy  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  oraz gdy  $\vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{\xi}) \neq 0,64$  ( $\vec{\xi}$  - kierunek linii dyslokacji).

Określenie kierunku wektora Burgersa w przypadku dyslokacji często śrubowych polega na wykonaniu dwóch zdjęć mikroskopowych w dwu różnych refleksach  $g_1$  i  $g_2$  (takich, z których znika kontrast obrazu fragmentu danej dyslokacji.)

Następnie z warunków  $\vec{g}_1 \cdot \vec{b} = 0$  i  $\vec{g}_2 \cdot \vec{b} = 0$  można otrzymać kierunek wektora Burgersa  $\vec{\lambda}$  poprzez znalezienie iloczynu wektorowego  $\vec{g}_1$  i  $\vec{g}_2$ :

$$\vec{\lambda} = \vec{g}_1 \times \vec{g}_2$$

Jeżeli chcemy wyznaczyć kierunek wektora Burgersa dyslokacji mieszanej bądź czysto krawędziowej, wówczas sytuacja komplikuje się, ponieważ w przypadku gdy  $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$  możemy obserwować kontrast obrazu tej dyslokacji, jeżeli tylko  $\vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{\xi}) \neq 0,64$ . W tym przypadku należy w pierwszym rzędzie wyznaczyć kierunek przebiegu linii takiej dyslokacji  $\vec{\xi}$ , a następnie eliminować kolejno wektory  $\vec{b}$  korzystając ze zdjęć mikroskopowych i obu warunków  $\vec{g} \cdot \vec{b} = n$  oraz  $\vec{g} \cdot (\vec{b} \times \vec{\xi}) = m$ .

W praktyce napotyka się już trudności z wyznaczeniem wektorów Burgersa dyslokacji całkowitych czysto śrubowych, ponieważ otrzymanie dwu różnych warunków dyfrakcyjnych, w których znika kontrast obrazu dyslokacji, wymaga na ogół długiego czasu pracy poświęconego na pochylanie próbek za pomocą stolika goniometrycznego. Z tego powodu opracowano metodę wyznaczania kierunku wektora Burgersa dyslokacji - z zastosowaniem mapy linii Kikuchi. Metoda ta polega na dobraniu dla danego typu dyslokacji takiego zespołu warunków dyfrakcyjnych, aby znajdował się w nim co najmniej jeden warunek dyfrakcyjny dla każdej pary dyslokacji, aby kontrast obrazu obu dyslokacji był różny /najlepiej, gdy kontrast obrazu jednej z dyslokacji znika, drugiej zaś nie/.

Postępowanie takie prowadzi do rozróżnienia tych dyslokacji i w konsekwencji do wyznaczenia kierunków ich wektorów Burgersa. Jako przykład podano taki zespół warunków dyfrakcyjnych /wektorów  $\vec{g}$ / dla dyslokacji całkowitych czysto śrubowych /tab. 6/. Z powyższej tabeli wynika, że w celu wyznaczenia wektorów Burgersa dyslokacji całkowitych należy wykonać sześć zdjęć mikroskopowych w refleksach:  $220$ ,  $02\bar{2}$ ,  $20\bar{2}$ ,  $224$ ,  $24\bar{2}$ ,  $42\bar{2}$ , najlepiej w ciemnym polu [41]. Zdjęcia te poddane analizie powinny dostarczyć jednoznacznej odpowiedzi co do kierunków wektorów Burgersa obserwowanych dyslokacji.

Iloczyn  $\vec{g} \cdot \vec{b}$  dla dyslokacji całkowitych /0 oznacza znikanie obrazu/

$\vec{b}$	$\vec{g}$	$\bar{2}20$	$02\bar{2}$	$20\bar{2}$	$22\bar{4}$	$2\bar{4}2$	$4\bar{2}\bar{2}$
$\frac{1}{2}a [011]$		1	0	-1	dysl. nie znikają		
$\frac{1}{2}a [101]$		-1	-1	0	dysl. nie znikają		
$\frac{1}{2}a [110]$		0	1	1	dysl. nie znikają		
$\frac{1}{2}a [01\bar{1}]$		dysl. nie znikają			1	-1	0
$\frac{1}{2}a [10\bar{1}]$		dysl. nie znikają			1	0	1
$\frac{1}{2}a [1\bar{1}0]$		dysl. nie znikają			0	1	1

Analogiczne reguły dla pozostałych typów dyslokacji podane zostały w pracy [42].

### 3.3.3. Wyznaczanie zwrotu i wielkości wektora Burgersa

Zwrot wektora Burgersa dyslokacji ustala się przez określenie, po której stronie dyslokacji leży kontrast jej obrazu. Strona, po której leży obraz dyslokacji, zależy od iloczynu  $(\vec{g} \cdot \vec{b})s$  /gdzie  $s$  - odstępstwo od warunku Bragga/.

Znak  $s$  określa się z obrazu dyfrakcyjnego, jeśli są na nim linie Kikuchi. Natomiast stronę, po której leży dyslokacja, można określić wykonując w jasnym polu dwa zdjęcia: przy różnych znakach  $s$  lub - przy tym samym  $s$ , lecz z wykorzystaniem różniących się zwrotom wektorów  $\vec{g}$ .

Na ogół stosuje się drugą możliwość, szczególnie gdy fragmenty dyslokacji znajdują się we względnie grubej folii, ponieważ kontrast obrazu dyslokacji jest lepszy dla  $s > 0$ .

Długość wektora Burgersa określa się zwykle metodą prób i błędów wykonując kilka zdjęć przy różnych wektorach  $\vec{g}$  oraz przy znanych odstępstwach od prawa Bragga  $s$ . Porównuje się następnie charakter obrazu i profile kontrastu z przewidywaniami teoretycznymi.

### 3.3.4. Obserwacje dyslokacji

Dyslokacje obserwowano wyłącznie w materiale z procesu 550R. Występowały one najczęściej w pobliżu błędów ułożenia /fot. 23/. O ich dużej lokalnej gęstości występowania może świadczyć fot. 24. Stosując metodykę badania dyslokacji [42] oraz opierając się na rozważaniach geometrycznych [43], w których istotną rolę odgrywają kierunki rzutów dyslokacji na płaszczyznę (111), ich kierunki w przeszerzeni oraz kierunki przecięć płaszczyzn poślizgów dyslokacji z płaszczyzną (111) - wyznaczono wektory Burgersa, kierunki dyslokacji i płaszczyzny poślizgu najbardziej charakterystycznych z obserwowanych dyslokacji.

Wyniki analizy krystalograficznej przedstawiono w tab. 7. Obserwowane dyslokacje okazały się być przede wszystkim dyslokacjami całkowitymi o wektorach Burgersa typu  $\vec{b} = \frac{1}{2}a \langle 110 \rangle$ , kierunkach  $\vec{\xi} = \langle 112 \rangle$  lub  $\vec{\xi} = \langle 110 \rangle$  i płaszczyznach poślizgu typu  $\{111\}$ .

## PARAMETRY KRYSTALOGRAFICZNE DYSLOKACJI W WARSTWACH EPITAKSJALNYCH Z PROCESU R550

Lp.	Nr fot.	Wektor Burgersa $\vec{b}$	Kierunek rzutu linii dyslokacyjnej na pł. (111)	Planiczna poślizgu dyslokacji	Kierunek linii dyslokacyjnej $\vec{\xi}$	Kąt pomiędzy linią dyslokacyjną a wektorem Burgersa dyslokacji
1	22	$\frac{1}{2}a$ $\begin{bmatrix} 101 \\ 101 \\ 011 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 211 \\ 211 \\ 011 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}1)$	$\begin{bmatrix} 110 \\ 211 \\ 112 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 112 \\ 211 \end{bmatrix}$	$60^\circ$ lub $30^\circ$
2	22	$\frac{1}{2}a$ $\begin{bmatrix} 101 \\ 101 \\ 011 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 211 \\ 211 \\ 011 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}1)$	$\begin{bmatrix} 112 \\ 211 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 112 \\ 211 \end{bmatrix}$	$30^\circ$
3	22	$\frac{1}{2}a$ $\begin{bmatrix} 101 \\ 101 \\ 011 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 211 \\ 211 \\ 011 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}1)$	$\begin{bmatrix} 112 \\ 211 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 112 \\ 211 \end{bmatrix}$	$30^\circ$
4	23	-	$\begin{bmatrix} 112 \\ 101 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}1)$	$\begin{bmatrix} 110 \end{bmatrix}$	-
5	23	-	$\begin{bmatrix} 112 \\ 101 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11), (\bar{1}\bar{1}1)$	$\begin{bmatrix} 101 \end{bmatrix}$	-
6	24	$\frac{1}{2}a$ $\begin{bmatrix} 01\bar{1} \\ 101 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 101 \\ 011 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 112 \\ 101 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 121 \end{bmatrix}$	$60^\circ$
7	24	$\frac{1}{2}a$ $\begin{bmatrix} 01\bar{1} \\ 101 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 011 \\ 011 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 112 \\ 101 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 121 \end{bmatrix}$	$30^\circ$
8	24	-	$\begin{bmatrix} 011 \\ 110 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 011 \\ 211 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 121 \end{bmatrix}$	-
9	24	$\frac{1}{2}a$ $\begin{bmatrix} 01\bar{1} \\ 011 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 110 \\ 101 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 211 \\ 101 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 121 \end{bmatrix}$	$90^\circ, 30^\circ$
10	24	-	$\begin{bmatrix} 101 \\ 101 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 101 \end{bmatrix}$	-
11	24	-	$\begin{bmatrix} 101 \\ 101 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 101 \end{bmatrix}$	-
12	24	-	$\begin{bmatrix} 110 \\ 110 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 110 \end{bmatrix}$	-
13	24	-	$\begin{bmatrix} 011 \\ 111 \end{bmatrix}$	$(\bar{1}11)$	$\begin{bmatrix} 110 \\ 011 \end{bmatrix}$	-

Dyslokacje leżące w płaszczyźnie  $\{111\}$  miały zazwyczaj kierunek  $\langle 110 \rangle$  i były dyslokacjami  $60^\circ$ -wymi.

Dyslokacje leżące na pozostałych płaszczyznach  $\{111\}$  były zazwyczaj dyslokacjami, których wektory Burgersa tworzyły z ich kierunkami kąt  $30^\circ$ . Na szczególną uwagę zasługują dyslokacje o numerach 8 i 10 z fot. 24, które przypominają dyslokacje niedopasowania. Dyslokacje całkowite o tym samym charakterze były obserwowane metodami topografii rentgenowskiej [44] i zinterpretowane jako dyslokacje niedopasowania, mimo, że w pracy [45] sugeruje się, że dyslokacje niedopasowania w krzemie o orientacji  $[111]$  powinny mieć trzy możliwe kierunki  $\langle 112 \rangle$  na płaszczyźnie  $(\bar{1}11)$ , w warstwie przejściowej.

Według pracy [46] dyslokacje są generowane podczas wzrostu krzemowych warstw epitaksjalnych, na skutek naprężeń wynikających z istnienia gradientu temperatury i mechanicznych uszkodzeń podłoża.

### 3.4. Wydzielenia

Obecność wydzielenia w osnowie wiąże się zawsze z lokalną zmianą struktury krystalicznej oraz z pojawieniem się lokalnej deformacji sieci, jak również wprowadzeniem powierzchni rozdziału. Te trzy czynniki wpływają na zmiany kontrastu prowadząc w rezultacie do powstania skomplikowanych efektów kontrastowych na wydzieleniach.

#### 3.4.1. Badanie wydzieleni za pomocą TEM

Transmisyjna mikroskopia elektronowa jest precyzyjną techniką pozwalającą na uzyskanie informacji o strukturze wydzieleni /jeśli są dostatecznie duże, aby dać oddzielny obraz dyfrakcyjny/, a także o wzajemnej relacji sieci krystalicznej wydzielenia i osnowy.

Gdy wydzielenia są mniejsze od jednej trzeciej długości ekstynkcyjnej, wtedy na ogół nie można rozróżnić ich kształtów i często nie dają one również oddzielnych obrazów dyfrakcyjnych. Informacje, jakie się o nich uzyskuje, pochodzą z analizy kontrastu dyfrakcyjnego obrazu mikroskopowego oraz z analizy zmian, jakie wprowadzają do obrazu dyfrakcyjnego osnowy. Wyróżnić tu jeszcze trzeba dwa przypadki: taki, w którym gęstość wydzieleni jest mała i widać je jako oddzielne obiekty i taki, w którym jest ona tak duża, że widoczne są jedynie efekty związane z niejednorodnym rozkładem naprężeń w osnowie.

Dla małych wydzieleni widocznych na obrazie mikroskopowym możliwe są dwa typy kontrastu:

- kontrast różnic czynnika strukturalnego, który występuje dla małych wydzieleni nie wywołujących naprężeń w osnowie, ale różniących się od niej składem lub stopniem uporządkowania; jest on jednorodny w obrębie wydzielenia i przejawia się w postaci przesunięcia konturu ekstynkcyjnego wydzieleni względem osnowy;
- kontrast naprężeniowy indywidualnych wydzieleni, który ma postać czarno-białych plamek lub dwu ciemnych plamek rozdzielonych jasną linią; dla przypadku koherentnych sferycznych wydzieleni w osnowie o izotropowych własnościach sprężystych linia braku kontrastu występuje dla kierunku prostopadłego do  $\vec{g}$ .

Małe wydzielenia koherentne z osnową powodują modyfikację punktów sieci odwrotnej. Modyfikacja ta jest słabo uchwytna dla wydzieleni sferycznych lub gdy przestrzenna gęstość wydzieleni jest mała.

Jeżeli badane wydzielenia są średniej wielkości /od połowy do pięciu długości ekstynkcyjnych/, to w ich obrazie mikroskopowym najważniejszym typem kontrastu jest kontrast orientacji, ponieważ dyfrakcja elektronów zachodzi nie tylko w osnowie,



ale również w wydzieleniu. Przy odpowiednim ustawieniu folii może się zdarzyć, że warunki odbicia spełnione są albo tylko dla wydzielenia, albo tylko dla osnowy. Występuje wówczas silny jednorodny kontrast na wydzieleniu, które będzie jaśniejsze lub ciemniejsze od otaczającego tła. Na ten typ kontrastu nakłada się przede wszystkim kontrast związany z wprowadzeniem powierzchni rozdziału. Na obrazie występują wtedy prążki równoległe do linii przecięcia płytkowego wydzielenia z powierzchnią folii.

Innym rodzajem prążków występujących w przypadku wydzieleni średniej wielkości są tzw. prążki moire, będące wynikiem wielokrotnej dyfrakcji. Umożliwiają one bardzo dokładne wyznaczenie parametru sieci wydzieleni. Dla wydzieleni o średnich wymiarach wystąpić może również kontrast naprężeniowy. Pozwala on na określenie kierunków deformacji sieci osnowy.

#### 3.4.2. Identyfikacja wydzieleni

Najczęściej stosowaną metodą identyfikacji jest porównywanie odległości sieciowych, wyliczonych na podstawie obrazów dyfrakcyjnych pochodzących od wydzieleni, z odległościami sieciowymi zestawionymi w kartotece ASTM. Trzeba przy tym korzystać z wszelkich wskazówek na temat, jakich wydzieleni można się spodziewać w danym materiale.

#### 3.4.3. Obserwacje wydzieleni koherentnych

W każdym materiale półprzewodnikowym wydzielenia mogą wprowadzać lokalne deformacje sieci oraz w istotny sposób wpływać na parametry elektryczne materiału, takie jak rezystywność, czas życia nośników itp.

W badanych warstwach od czasu do czasu obserwowano drobne koherentne wydzielenia, z których najczęściej występujące przedstawia fot. 25. Występują one niemal w każdym badanym preparacie. Obserwowano je również w materiale podłożowym warstw epitaksjalnych [47].

Ponadto sporadycznie obserwowano pojedyncze wydzielenie i kolonie wydzieleni różniące się między sobą morfologią i wielkością. Najbardziej typowe z wymienionych wydzieleni przedstawiają fot. 26-29.

W przypadku podanych wydzieleni selektywna analiza dyfrakcyjna nie wykazała obecności dodatkowych refleksów, a więc nie można było ich zidentyfikować. Spowodowane jest to m.in. bardzo małą gęstością przestrzenną zaobserwowanych wydzieleni.

W pracy [48] podano, że wydzielenia w warstwach epitaksjalnych Si domieszkowanych borem mogą być wydzieleniami SiB, grafitu lub SiC, a także może je wywoływać tlen powodując powstawanie w warstwach epitaksjalnych kompleksów typu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_3$ ,  $\text{SiO}_4$ ; mogą to być także wydzielenia zanieczyszczeń metalu.

W przypadku wydzielenia na fot. 30 przeprowadzono próbę identyfikacji obiektu, mierząc odległości między prążkami widocznymi wewnątrz wydzielenia [41]. Analiza wykazała, że stała sieci obserwowanego wydzielenia wynosi:

$$d_{\min} = 5,06 \pm 0,4 \text{ \AA}$$

$$d_{\max} = 5,71 \pm 0,4 \text{ \AA}$$

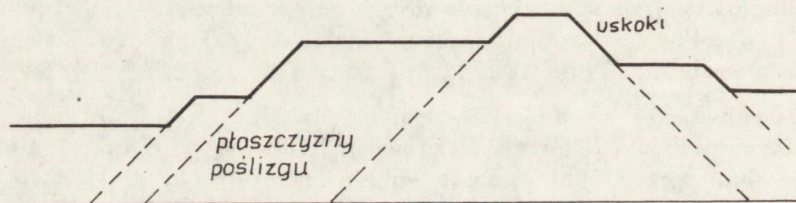
zatem wydzielenie to może być tego samego typu co obserwowane /opisane w rozdziale 4.1/ mikroniejednorodności; nie można również wykluczyć, że jest to wydzielenie fazy  $\text{Fe}_3\text{Si}$ , której stała sieci wynosi  $5,665 \text{ \AA}$  /stała sieci Si  $5,428 \text{ \AA}$ .

Nie zaobserwowano wyraźnej zależności pomiędzy morfologią, wielkością i gęstością występowania wydzieleni a parametrami technologicznymi wzrostu warstw epitaksjalnych.

### 3.5. Pasma poślizgów niesprężystych i mikropęknięcia

Podczas badań zaobserwowano również pasma poślizgów niesprężystych /fot. 31-33/ oraz mikropęknięcia /fot. 34/. Są to defekty powstałe prawdopodobnie podczas procesu ścieniania próbek, kiedy to po chemicznym usunięciu podłoża następuje relaksacja naprężeń powstałych w warstwach na skutek istnienia niedopasowania sieciowego.

Już sama obecność naprężeń /niekoniecznie muszą być, one niezerównoważone/ może powodować odkształcenia trwałe przejawiające się na powierzchni kryształów jako pasma poślizgów. Odpowiadające temu naprężenia są znacznie niższe od wartości, jaką przyjmuje się za wartość granicy sprężystości kryształu. Każde pasmo poślizgu przedstawia zdecydowany uskok pojedynczy /rys. 35/ lub złożony z pakietu cienkich warstewek [50].



Rys. 35. Przekrój poprzeczny przez preparat mikroskopowy z widocznymi uskokami

Model powstawania mikropęknięć jest przedstawiony w pracy [51]. Mikropęknięcia tworzą się w zasadzie na powierzchni kryształu, ponieważ na powierzchni istnieje zawsze większe zaburzenie układów atomów i osłabienie ich wiązań.

Istotne jest, że mikropęknięcia i pasma poślizgów pokrywają się w zasadzie z kierunkiem prostopadłym do kierunku maksymalnych naprężeń w danym miejscu ciała traktowanego jako jednorodne. Powyższy opis nie tłumaczy mechanizmu poślizgu, który jest procesem skomplikowanym i zależy od wielkości naprężeń koncentracji domieszek, obecności dyslokacji i innych defektów struktury itp.

Defekty struktury mają zdecydowany wpływ na wielkość naprężeń zapoczątkowujących proces poślizgu. Zaobserwowano pasma poślizgów w próbce B4 /fot. 31/, w próbce A3 /fot. 33/ i w próbce 540R /fot. 32/, zaś mikropęknięcia w próbce 546R /fot. 34/. Z fot. 31-33 wynika, że kierunki pasm poślizgów na płaszczyźnie (111) odpowiadają kierunkom typu  $\langle 112 \rangle$  i  $\langle 110 \rangle$ , zatem ich płaszczyzny poślizgów są odpowiednio typu  $\{311\}$  i  $\{111\}$ , zaś maksymalne naprężenia odpowiadają kierunkom  $\langle 110 \rangle$  i  $\langle 211 \rangle$ .

Gdyby przyjąć, że pasma poślizgów powstają na skutek naprężeń i obecności dyslokacji, płaszczyzny poślizgu tych dyslokacji byłyby typu  $\{111\}$  i  $\{311\}$ . Powyższe stwierdzenie potwierdza fot. 24; na której widać płaszczyzny poślizgu dyslokacji typu  $\{111\}$  i  $\{311\}$ .

Przedstawione pasma poślizgu na fot. 31 i 33 powstały w materiale o największych naprężeniach, które dla próbki A3 i B4 sięgają  $3000 \text{ kG/cm}^2$ . W pozostałych próbkach naprężenia te były rzędu: A2 i A7 - bardzo małe, pozostałe - od  $1000 \text{ kG/cm}^2$  do  $1500 \text{ kG/cm}^2$  /punkt 5.1.4, część I/.

Z fot. 32 wynika, że dla preparatu z próbki 540R płaszczyzną poślizgu jest płaszczyzna typu {311}, zaś naprężenie wywołujące poślizg ma prawdopodobnie kierunek [011]. Na fotografii tej widać, że na brzegach pasm poślizgów powstają źródła termicznie aktywowanych dyslokacji [52], zatem pasma poślizgu były źródłem dyslokacji jeszcze przed zakończeniem procesu epitaksji. Nie można więc wykluczyć możliwości, że część pasm poślizgu może się generować podczas trwania procesu epitaksji.

#### 4. APPENDIX

W warstwach obserwowano również "pęcherzyki gazu" /fot. 36/ [52]. Mogą one powstawać w czasie wzrostu epitaksjalnego warstw. Pęcherzyki gazu były obserwowane sporadycznie i nie są cechą charakterystyczną materiału.

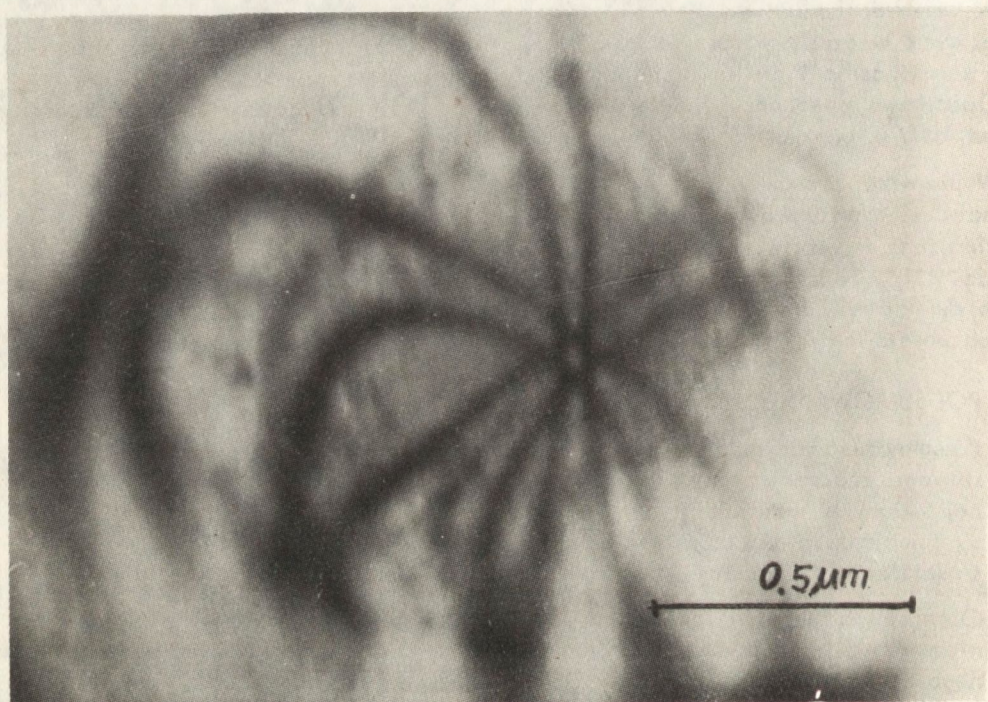
Dodatkowo wykonano badanie dwóch próbek P714 i P717 otrzymanych w temperaturze 1000°C przy ułamku molowym odpowiednio 0,7% i 0,21%  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ .

W pierwszej próbce zastosowany był HCl o stężeniu 0,46%, w drugiej nie był stosowany. Warstwy były nie domieszkowane, a ich grubości wynosiły 3,1  $\mu\text{m}$ . Stwierdzono w warstwie bez HCl istnienie regularnych mikroniejednorodności /cz.1, rozdz. 4.1/, podczas gdy warstwa otrzymywana przy obecności HCl wolna była od tych defektów. Zatem regularne mikroniejednorodności nie są wydzieleniami SiB, a ich powstawanie jest cechą charakterystyczną danego procesu epitaksji.

#### 5. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

1. Przeprowadzone badania umożliwiły udoskonalenie preparatyki, która ma podstawowe znaczenie w badaniu materiałów za pomocą TEM. Wprowadzenie pewnej zmiany w konstrukcji uchwytu teflonowego, jak również zastosowanie metody ścieniania dwustopniowego umożliwiły skrócenie czasu ścieniania preparatów średnio z ponad godziny do około kilkunastu minut.
2. Opracowano metodykę mikroskopowo-elektronowego badania krzemu z zastosowaniem mapy linii Kikuchi. Wymieniona metodyka podaje szybki sposób kontrolowanego dobierania optymalnych warunków dyfrakcyjnych do celów ilościowej analizy obserwowanych defektów struktury, takich jak błędy ułożenia, dyslokacje itp. Wykonano mapę linii Kikuchi dla krzemu o orientacji [111]. Zastosowanie metodyki badania epitaksjalnych warstw krzemowych pozwoliło na zmniejszenie czasu pracy mikroskopu elektronowego o około 50%, natomiast czas potrzebny na wskaźnikowanie elektronogramów zredukowało do minimum /ok. 5% danego czasu/.
3. Wykonane badania zostały tak przeprowadzone, aby uchwycić zależność charakteru defektów oraz ich ilości od kilku parametrów technologicznych /temperatura wzrostu, ułamek molowy itp./.
4. Odkryto i częściowo zidentyfikowano nowe obiekty - nazwane w tekście pracy regularnymi mikroniejednorodnościami, powstające podczas wzrostu warstwy.
5. Potwierdzono model teoretyczny wzrostu krzemowych warstw epitaksjalnych /część I/, m.in. temperaturę progową generowania się mikroniejednorodności.
6. Obserwacje zgodnych błędów ułożenia w próbkach 550R i A7 oraz dyslokacji w warstwach najsilniej domieszkowanych, czyli takich, w których istnieje największe niedopasowanie sieciowe pomiędzy podłożem i warstwą, skłaniają do

przypuszczania, że złe przygotowanie podłoża nie jest jedyną przyczyną powstawania tych defektów. Nie można bowiem wykluczyć możliwości, że defekty mogą być wywoływane przez dostatecznie silne niedopasowanie sieciowe.



Rys. 36. Pęcherzyk gazu w próbce A4

## ZAKOŃCZENIE

Efektom przedstawionej pracy jest opracowanie kinetyki wzrostu krzemowych warstw homoepitaksjalnych z fazy gazowej /część I/ oraz metodyki badania na transmisyjnym mikroskopie elektronowym defektów strukturalnych występujących w tych warstwach /część II/.

Dzięki skorelowaniu badań prowadzonych w Zakładzie Epitaksji oraz w Zakładzie Badań Strukturalnych i Przemian Fazowych ONPMP określono dopuszczalny zakres zmian parametrów technologicznych procesu epitaksji, gwarantujący dobrą jakość strukturalną nanoszonych warstw. Uzyskano to na drodze teoretycznego porównania udziału dyfuzyjnego transportu reagentów w fazie gazowej z udziałem procesów powierzchniowych w limitowaniu szybkości wzrostu warstwy. W wysokich temperaturach wzrostu procesy powierzchniowe mogą przebiegać dostatecznie szybko, aby na powierzchni podłoża występowało małe przesylenie krzemem. Powoduje to, że przy stosowaniu zdezorientowanych podłoży od płaszczyzn (111) lub (100) wzrost epitaksjalny zachodzi głównie przez boczną rozbudowę stopni występujących na powierzchni podłoża. Taki mechanizm wzrostu gwarantuje dobrą jakość strukturalną nanoszonych warstw. Przy obniżaniu temperatury wzrostu maleje droga dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych atomów krzemu i zwiększa się przesylenie nimi powierzchni podłoża. Jednakże, aż do pewnej temperatury krytycznej określonej w części I p. 4.1, występuje przewaga dyfuzyjnego typu kontroli szybkości wzrostu. W temperaturach niższych od temperatury krytycznej przesylenie powierzchni krzemem jest na tyle duże, że zwiększa się prawdopodobieństwo powstawania stabilnych zarodków trójwymiarowych na tarasach pomiędzy stopniami. W związku z powyższym, przy limitowaniu szybkości wzrostu przez procesy powierzchniowe możliwe jest powstawanie w nanoszonej warstwie mikroziaren krzemu zdezorientowanych względem osnowy. Te przewidywania teoretyczne zostały w pełni potwierdzone wynikami badań strukturalnych na transmisyjnym mikroskopie elektronowym /część II p. 3.1/. W każdym z preparatów z warstw nanoszonych w temperaturach niższych od temperatury krytycznej zaobserwowano mikroniejednorodności zinterpretowane jako mikroziarna krzemu. Mikroniejednorodności te nie były obserwowane w warstwach nanoszonych przy dyfuzyjnym typie kontroli szybkości wzrostu.

Pozostałe zaobserwowane defekty strukturalne, jak dyslokacje czy błędy ułożenia, występowały w badanych warstwach sporadycznie i nie wykazywały korelacji z technologicznymi parametrami procesu epitaksji. Generacja ich była prawdopodobnie spowodowana niedoskonałością przygotowania powierzchni podłoża epitaksjalnych.

Dodatkową zaletą przedstawionej pracy jest to, że opracowany model wzrostu krzemowych warstw epitaksjalnych powinien być słuszny dla każdego źródła krzemu, które podlega reakcji chemicznej pierwszego lub pseudo-pierwszego rzędu. Czyli - poza omówionym przypadkiem stosowania  $\text{SiCl}_4$  jako źródła krzemu - powinna ona znaleźć zastosowanie przy opracowywaniu technologii nanoszenia warstw epitaksjalnych z innych źródeł krzemu, jak  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiHCl}_3$  czy  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

Oczywiste jest, że również opracowana preparatyka oraz metodyka badań krzemu na transmisyjnym mikroskopie elektronowym znacznie przyspieszy i ułatwi dalsze prace prowadzone w tej dziedzinie.

## LITERATURA

1. D.W.Shaw, "Crystal Growth, Theory and Techniques", Vol. 1, ed. C.H.L. Goodman, Plenum Press, London, 1974, str. 1
2. S.E.Bradshaw, Int. J. Electronics, 21 /1966/205
3. L.N.Alexandrow, R.N.Lovyagin, Thin Sol. Films, 20 /1974/ 1
4. J. Nishizawa, J.Crystal Growth, 24/25 /1974/ 215
5. O.P.Pchelyakow et al, Phys. Stat.Sol., 17 /1973/ 339
6. O.P.Pchelyakow et al, Phys.Stat.Sol., 17 /1973/ 547
7. H.C.Abbink et al, J.Appl.Phys., 39 /1968/ 4673
8. "Advances in Epitaxy and Endotaxy", VEB Leipzig, 1971, 227
9. "Vapour Growth and Epitaxy", Proc. II Int.Conf.Jeruzalem, Izrael, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, May 1972, 241
10. J.Bloem, J. Crystal Growth, 18 /1973/ 70
11. K.L.Denbigh, "Chemical Reactor Theory", Cambrige Univ.Press, London, 1965, str. 29
12. F.C.Eversteyn, J. Electrochem.Soc., 117 /1970/ 925
13. F.C.Eversteyn, Philips Res. Repts., 29 /1974/ 45
14. J.P.Dismunkes, Sec. Int.Symp.Sillicon Mat. Sci.Then., ed.H.R.Huff and R.R. Burges, Elektrochem. Soc., 1973, str. 258
15. R. Takahashi et al, J.Electrochem. Soc., 119 /1972/ 1406
16. J.Bloem, Sec. Int. Symp. Silicon Mat.Sci.Tech., ed.H.R.Huff and R.R. Burges, Electrochem. Soc. 1973, str. 180
17. S.Nielsen, G.J.Rich, Microel. Realiab., 3 /1964/ 165
18. J.Burmeister, J.Crystal Growth, 11 /1971/ 131
19. L.N.Alexandrow, "Problemy epitaksji półprzewodnikowych plenok", Nauka, Nowosybirsk, 1972
20. K.O.Badsford, D.J.Thomas, Microel. Realiab., 3 /1964/ 159
21. W.J.Riedl, Kristall und Technik, 7 /1972/ 981
22. P. Rai-Choudhury, D.K.Shroder, J.Electrochem.Soc., 120 /1973/ 664
23. V.S.Ban, S.L.Gilbert, J.Electrochem.Soc., 122 /1975/ 1382
24. V.S.Ban, S.L.Gilbert, J.Crystal Growth, 31 /1975/ 284
25. K.Schwetlick, "Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen", VEB Deuts.Ver. der Wissenschaften, Berlin, 1971 /PWN, Warszawa, 1975/
26. J. Korec, praca doktorska "Modelowanie reaktywnego wzrostu warstw krystalicznych z fazy gazowej grafem przepływu masy", Biblioteka Główna Pol. Wrocławskiej, 1977
27. P. van der Putte, L.J.Giling, J.Bloem, J.Crystal Growth, 31 /1975/ 299
28. L.Robichoud. M.Boisvert, J.Robert, "Graphes de fluence", Presses de l'Université laval, Quebec, Eyrolles, Paris, 1961
29. Y.Chow, E.Cassignol, "Théorie et applications des graphes de transfert", Dunot, Paris, 1965
30. S.Brandt, "Statistical and Computational Methods in Data Analysis", North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1970, /PWN, Warszawa, 1974/, str. 163
31. United States Patent Office 3, 764, 409, Patented Oct. 9, 1973
32. T.U.M.S.Murthy, N.Miyamoto, M.Shimbo, J.Nishizawa, J.Crystal Growth, 33 /1976/ 1
33. C.G.Granqvist, R.A.Buhram, J.Appl. Phys., 47 /1976/ 2200
34. E.Nossarzewska-Orłowska, A. Lachowski, "Materiały Elektroniczne" 4 /1976/ 54
35. J.Bloem, J.Crystal Growth, 31 /1975/ 256

36. J.Nishizawa, Y.Kato, M.Shimbo, J.Crystal Growth, 31 /1975/ 290
37. A.H.Goemans, L.J.van Ruyven, J.Crystal Growth, 31 /1975/ 308
38. A. Bukowski, J. Dragowski, J. Błazewicz, "Materiały Elektroniczne" 1 /1975/ 39
39. M. Pawłowska, W. Hofman, J. Sass, W. Wierzchowski, W. Rupniewski, M. Ganczarek, Sprawozdanie ONPMP nr 12/8079/71, 1975
40. J. Toruń, B. Wnuk, Sprawozdanie ONPMP nr 12/8059/71, 1972
41. P.B.Hirsch et al, "Electron Microscopy of Thin Crystals", London, 1965
42. W. Rupniewski, M. Wójcik, "Metodyka badania warstw epitaksjalnych krzemu przy pomocy TEM z zastosowaniem map linii Kikuchi", Materiały Elektroniczne, w druku 1978
43. I.Kovacs, L.Zsoldos, "Dislocation and Plastic Deformation", Budapest, 1973, str. 188
44. Y.Sugita, M.Tamura, K.Sugawa, J.Appl.Phys., 8 /1969/ 3090
45. D.B.Holt, Phys. Chem.Solids, 27 /1966/ 1053
46. P.Rai-Choudhury, J.Crystal Growth, 10 /1971/ 291
47. W. Rupniewski, J. Toruń, Sprawozdanie ONPMP nr 12/80386/75
48. P.Rai-Choudhury, W.J.Takei, J.Appl.Phys., 40 /1969/ 4980
49. E.Nes, J.Appl.Phys., 42 /1971/ 3562
50. Z.Brzoska, "Wytrzymałość materiałów", PWN, Warszawa, 1974, str. 458
51. J.S.Wiliams, B.R.Lawn, M.V.Swain, Phys. Stat.Solids, 2 /1970/ 7
52. L.E.Murr, Phys. Stat.Solids, 19 /1967/ 7
53. J. Kozubowski, Metody transmisyjnej mikroskopii elektronowej Wyd. "Śląsk" 1975
54. J.Hornstra, J.Phys.Chem.Solids 5 /1968/ 129-141
55. A.Howie, M.J.Whelan, Proc.Roy.Soc. A263 /1971/ 217
56. J.Żmija, Materiały Elektroniczne, 2/18/ /1977/, 43
57. W.H.Sherperd, J.Electrochem. Soc. 112 /1965/ 988
58. E.G.Bylander, J.Electrochem. Soc. 109 /1962/ 1171
59. E.G.Alexander, J. Electrochem. Soc. 114 /1967/ 650
60. J.M. Charig, B.A.Joyce, J. Electrochem. Soc. 109 /1962/ 857

Wstęp .....	3
Część I. Wzrost krzemowych warstw homoepitaksjalnych z układu SiCl <sub>4</sub> -HCl-H <sub>2</sub> /oprac. Jacek KOREC/ .....	5
1. Wprowadzenie .....	5
1.1. Wpływ parametrów technologicznych procesu epitaksji na szybkość wzrostu i strukturę warstwy .....	6
1.1.1. Temperatura podłoża .....	6
1.1.2. Wejściowy ułamek molowy źródła krzemu .....	7
1.1.3. Szybkość przepływu gazu nośnego .....	8
1.1.4. Orientacja krystalograficzna podłoża .....	8
1.1.5. Geometria układu podłoże-komora reakcyjna .....	8
1.1.6. Podsumowanie tabelaryczne .....	8
2. Model epitaksjalnego wzrostu krzemu w układzie SiCl <sub>4</sub> -HCl-H <sub>2</sub> ...	9
2.1. Założenia .....	9
2.2. Opis matematyczny .....	10
2.2.1. Dyfuzja w fazie gazowej .....	11
2.2.2. Adsorpcja .....	12
2.2.3. Reakcja chemiczna .....	14
2.2.4. Wiązanie osadzanego produktu .....	15
2.2.5. Graf przepływu .....	15
2.2.6. Efektywna szybkość wzrostu warstwy epitaksjalnej .....	17
3. Sprawdzenie opisu szybkości wzrostu warstwy epitaksjalnej .....	20
3.1. Trawienie krzemu w gazowym HCl .....	21
3.2. Wzrost epitaksjalny krzemu przy braku HCl .....	21
3.3. Wzrost epitaksjalny krzemu z mieszaniny SiCl <sub>4</sub> -HCl-H <sub>2</sub> .....	24
4. Wnioski wynikające z modelu teoretycznego .....	26
4.1. Zapewnienie dyfuzyjnego typu kontroli szybkości wzrostu .....	26
4.2. Wpływ zmiany orientacji krystalograficznej podłoża na wartości dobranych współczynników zastępczych .....	27
4.2.1. Orientacja [111] .....	28
4.2.2. Orientacja [100] .....	28
4.3. Wpływ zmiany geometrii reaktora i szybkości przepływu gazu nośnego na wartości dobranych współczynników zastępczych .....	31
5. Wpływ parametrów technologicznych procesu epitaksji na własności warstw epitaksjalnych .....	31
5.1. Struktura warstw .....	31
5.1.1. Morfologia powierzchni warstw epitaksjalnych .....	32
5.1.2. Badania rentgenowskie .....	32



5.1.3. Badania za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego .....	33
5.1.4. Naprężenia mechaniczne w badanych warstwach ....	33
5.2. Parametry elektryczne badanych warstw .....	33
5.2.1. Profil rezystywności w badanych warstwach epitaksjalnych .....	33
6. Podsumowanie wyników .....	34
Część II. Badania struktury krzemowych warstw homoepitaksjalnych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego /oprac. Wojciech RUPNIEWSKI, Marek WOJCIK/.....	
1. Wprowadzenie .....	39
2. Opis warunków badań .....	39
2.1. Parametry badanych warstw .....	39
2.2. Dane aparaturowe .....	41
2.3. Preparatyka .....	42
2.4. Zarys metodyki badania warstw epitaksjalnych za pomocą TEM .....	43
3. Wyniki badań .....	45
3.1. Regularne mikroniejednorodności .....	45
3.2. Błędy ułożenia .....	47
3.2.1. Definicja błędu ułożenia, jego powstawanie i reakcje dyslokacji częściowych .....	47
3.2.2. Towarzyszący oddziaływaniom błędów ułożenia mechanizm tworzenia dyslokacji kątowych /stair rod/ .....	48
3.2.3. Określanie charakteru błędów ułożenia za pomocą TEM .....	48
3.2.4. Obserwacje zgodnych błędów ułożenia .....	49
3.3. Dyslokacje .....	51
3.3.1. Dyslokacje całkowite w krzemie o orientacji [111]....	51
3.3.2. Wyznaczanie wektorów Burgersa dyslokacji w przypadku TEM .....	52
3.3.3. Wyznaczanie zwrotu i wielkości wektora Burgersa ....	54
3.3.4. Obserwacje dyslokacji .....	54
3.4. Wydzielenia .....	56
3.4.1. Badanie wydzieleni za pomocą TEM .....	56
3.4.2. Identyfikacja wydzieleni .....	57
3.4.3. Obserwacje wydzieleni koherentnych .....	57
3.5. Pasma poślizgów niesprężystych i mikropęknięcia .....	58
4. Appendix .....	59
5. Podsumowanie wyników .....	59
Zakończenie .....	61
Literatura .....	62

01

.....