

Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки.

Хрестоматія.

Назва дисципліни: Твердотільна електроніка.

Викладач: д.т.н., професор Новосядлий Степан Петрович

Список використаних джерел:

1. Новосядлий С.П., Терлецький А.І. Діагностика субмікронних структур ВІС. Монографія - Івано-Франківськ: Сімик - 2016 - 480 с.
2. Новосядлий С.П. Високоєфективні структури ФБП. Монографія - Івано-Франківськ: Плай - 2013 - 370 с.
3. Новосядлий С.П., Мельник Л.В Сучасні проблеми САПР топології структур ВІС. Монографія - Івано-Франківськ: Сімик - 2015 - 288 с.
4. Аваев Н.А., Наумов Ю.Е., Фролкин В.Т. Основы микроэлектроники М: Радио и связь - 1991 - 288 с.
5. А.С. Березин, О.Р. Мочалкина. Технология и конструирование интегральных схем. - М.: Радио и связь - 1992 - 320 с.
6. С. Зи Физика полупроводниковых приборов. В двух книгах. М: Мир. 1987 - 200 с.

Розділ 2. МЕТОДИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУР

Предметом термодинамічного дослідження є параметри стану та їх зміни в процесі перетворення речовини. Зазвичай визначають параметри стану, які дають можливість зробити висновок щодо мікроскопічних, фізичних та хімічних властивостей, а також властивостей, пов'язаних з енергетичним станом речовини. Відомо, що основними параметрами стану є внутрішня енергія U , ентропія S , ентальпія H та вільна енергія Гібса G . Процеси, що змінюють матеріальну систему – це процеси хімічного, фізико-хімічного та фізичного перетворення речовини, які безумовно є основою сучасного технологічного маршруту формування субмікронних структур ВІС: епітаксії, оксидування, імплантації, плазмохімічного осадження і травлення, металізації та силіцидоутворення, а також гальванічних (електрохімічних) процесів формування пористого Si та діелектриків.

Крім того, термодинамічні властивості речовини і насамперед ентальпія є важливими параметрами будь-якого матеріалу та дозволяють доволі просто пояснювати багато явищ металознавства з точки зору матеріалознавства. Для вимірювання та контролю цих параметрів використовують ряд різноманітних термодинамічних методів, зокрема калориметричних.

У цьому розділі описано найбільш цікаві (щодо вирішення завдань металознавства) методи термодинамічного дослідження. В їх основу покладено загальноприйнятий поділ дослідницьких проблем на такі, що пов'язані з хімічними, фізико-хімічними та фізичними процесами перетворення речовини, а також на проблеми, пов'язані з конкретними фізичними властивостями металу, хоча при цьому можлива деяка неоднозначність такого поділу.

До процесів хімічного перетворення речовини відносять реакції між так званими дальтонідами (речовинами фіксованого стехіометричного складу). Ці процеси відіграють суттєву роль у формуванні сплавів електронної техніки (алюмінієві, силіцидні чи поліцидні сплави, сплави Fe-Ni для вивідних рамок, контактні сплави тощо).

До фізико-хімічних процесів перетворення речовини належать широко застосовувані на практиці процеси змішування, зокрема процеси утворення і розчинення бертолідів (речовин, склад яких змінюється в значних межах залежно від умов їх отримання). Сюди відносять зазвичай всі гальванічні процеси, пов'язані з електрохімією, наприклад, анодування.

До процесів фізичного перетворення речовини належать такі, які здійснюються без зміни хімічного сплаву речовини (переважно структурні перетворення та фазові переходи). Такими є, наприклад, процеси термічного формування евтектичних сплавів, перекристалізації полікремнію в монокремній, відпалу-активації аморфних імплантованих шарів тощо.

Термодинамічні дослідження процесів хімічного перетворення речовин мають особливе значення в металургійній термохімії та в технології епітаксійного вирощування напівпровідникових шарів. У процесі отримання металів відбувається багато різноманітних основних та допоміжних реакцій

винятково між дальтонідами. Розроблення та оптимізація відповідних технологічних процесів неможлива без дослідження термодинамічної функції стану – вільної енергії Гібса G , g (тут малою літерою позначають інтенсивні, мольні параметри стану). Якщо в процесі хімічного перетворення речовини за ізотермічно-ізобарних умов вільна енергія Гібса системи зменшується ($\Delta G < 0$), то такий процес термодинамічно можливий, а реакція буде відбуватися у вказаному напрямі. Якщо $\Delta G > 0$, то напрям можливої реакції буде зворотний. За умови $\Delta G = 0$ жоден із напрямів не має переваги, що відповідає стану рівноваги.

Це означає, що вже одне визначення знака ΔG дозволяє взнати, чи забезпечує вибраний процес перетворення речовини отримання необхідного кінцевого продукту за заданих умов, а також яким чином слід змінити варіативні параметри стану – температуру, тиск, склад для того, щоби вказана реакція була термодинамічно можливою. Аналогічним чином можна оцінити і всі побічні реакції. Для процесів, яким необхідно забезпечити $\Delta G > 0$, можна визначити величину стимулюючих чинників, наприклад, для електрохімічного осадження металів чи анодування такими можуть бути величина електричного потенціалу або густина струму. Також за величиною ΔG можна розрахувати положення хімічної рівноваги, а отже, і ступінь розвитку хімічного процесу перетворення речовини. Якщо крім величини зміни вільної енергії Гібса ΔG відома зміна ентальпії ΔH , тобто кількість тепла, яким система обмінюється з навколишнім середовищем, то можлива оптимізація балансу енергії такого технологічного процесу.

Величину ΔG для ізотермічно-ізобарних процесів, відповідно до ізотерми Вант-Гоффа, можна визначити з рівняння:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_i^{v_i}) = \Delta G^\circ + RT \sum_i (v_i \ln a_i) \quad (2.1)$$

де ΔG° – стандартна енергія Гібса, a_i – активність компоненти, v_i – стехіометричний коефіцієнт. Існують два підходи для отримання числового значення ΔG на основі ΔG° та рівняння (2.1), які ми і розглянемо.

2.1. Визначення ΔG° за стандартним значенням ентальпії та ентропії реакції

Такий варіант визначення ΔG° базується на калориметричному вимірюванні стандартних ентальпії ΔH° та ентропії ΔS° реакції, які зв'язані між собою формулою Гібса-Гельмгольца

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ. \quad (2.2)$$

Стандартні значення величин відповідають стану, за якого активність a_i кожного з компонентів системи, що вступають в реакцію, рівна одиниці. Це означає, що другий член правої частини рівняння (2.1) перетворюється в нуль, оскільки $\ln a_i = 0$.

Стандартні значення величин (ΔG° , ΔH° чи ΔS°), зазвичай, позначають загальним символом ΔZ , під яким у термодинаміці розуміють таку величину:

$$\Delta Z = \sum v_i Z_i, \quad (2.3)$$

де Z – параметр стану системи, Z_i – параметри стану кожної з компонент системи до та після реакції, а стехіометричні коефіцієнти v_i завжди додатні для первинних компонент та від'ємні для продуктів реакції. Наприклад, реакцію утворення речовини A_2B_3 з компонент A і B та відповідні їм параметри стану можна схематично відобразити за допомогою рис. 2.1. Іншими словами, величина ΔZ описує згідно з (2.3) один з параметрів стану:

$$\Delta G^\circ = \sum v_i G_i, \quad \Delta H^\circ = \sum v_i H_i \quad \text{чи} \quad \Delta S^\circ = \sum v_i S_i.$$

Для визначення стандартної енергії Гібса насамперед слід отримати ΔG° за нормальних умов ($T_n = 298,15 \text{ K}$, $P_n = 101,3 \text{ кПа}$). Для цього необхідно виміряти (за н. у.) стандартні ентальпію та ентропію всіх компонентів реакції. Оскільки абсолютне значення ентальпії невизначене, то для первинних компонентів його можна прийняти рівним нулю. Тоді ентальпія утворення всіх сполук дорівнює теплу, яким система, утворена з компонентів за нормальних умов, обмінюється з навколишнім середовищем, і яке може бути визначене калориметричним способом.

Стандартну ентропію будь-якої речовини також визначають експериментальним шляхом. Для всіх ідеально кристалічних речовин $S_i(T = 0 \text{ K}, P = P_n) = 0$. Тоді за допомогою виразу

$$\Delta S_i = S_i(T_2) - S_i(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_i}{T} dT, \quad (2.4)$$

шляхом калориметричного вимірювання мольної теплоємності C_i в інтервалі температур від $T_1 = 0 \text{ K}$ до $T_2 = 298,15 \text{ K}$ отримуємо стандартне значення ентропії $\Delta S_i^\circ = S_i(T_2)$ за нормальних умов (рис. 2.2).

Якщо у вказаному діапазоні температур відбувається фазовий перехід за температури T_u , де $T_1 < T_u < T_2$, то ентропію $S_i(T_2)$ розраховують згідно з

$$S_i(T_2) = S_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_u} \frac{C_i}{T} dT + \Delta S_{i*} + \int_{T_u}^{T_2} \frac{C_i}{T} dT, \quad (2.5)$$

де $\Delta S_{i*} = \Delta H_{i*}/T_u$ – ентропія фазового переходу чистої речовини (рис. 2.3), ΔH_{i*} – теплота фазового переходу.

Для багатьох речовин їхні ентропії та ентальпії утворення за нормальних умов уже визначені калориметричним способом. Такі табульовані дані наведені у спеціальних довідниках, тому за формулами (2.2) і (2.3) без

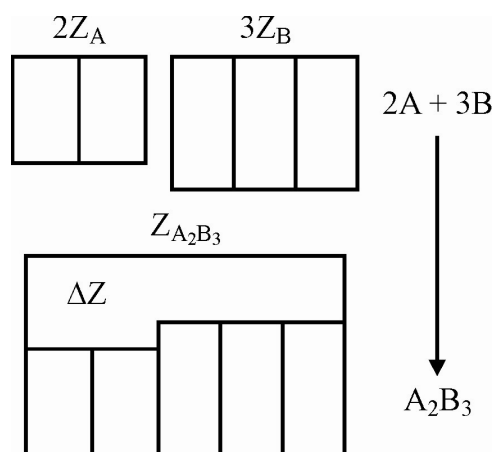


Рис 2.1. Схематичне зображення зміни параметрів стану Z в процесі хімічного перетворення речовини

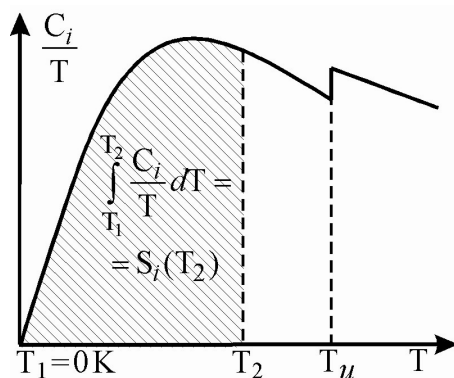


Рис. 2.2. Визначення ентропії речовини за температурною залежністю теплоємності

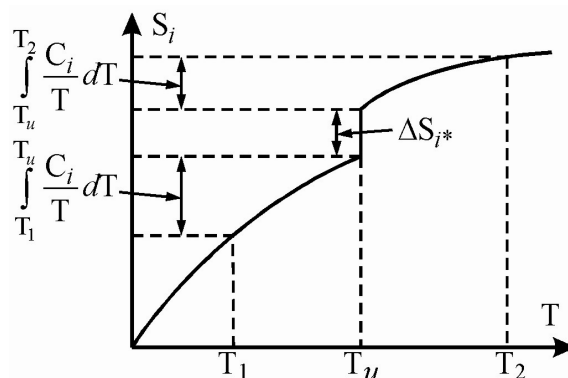


Рис. 2.3. Температурна залежність ентропії чистої речовини у випадку фазового перетворення за $T = T_u$

особливих зусиль можна розрахувати мольну вільну стандартну енергію Гібса ΔG° реакції за нормальних умов.

Якщо для аналізу процесу хімічного перетворення речовини необхідно розрахувати ΔG° для довільної температури T_k , яка відрізняється від $T_n = 298,15$ К, то для цієї температури необхідно знати також величини ΔH° і ΔS° . Як уже було показано вище, величину $\Delta S^\circ(T_k)$ можна визначити за формулами (2.4) і (2.5). Для цього необхідно знати величину $S_i(T_k)$, тобто фактично теплоємність C_i в інтервалі температур від $T_1 = 0$ К до $T_2 = T_k$ для всіх компонентів реакції. Значення такої температурної залежності є також умовою визначення ентальпії $\Delta H_i^\circ(T_k)$ компонентів реакції для T_k і відповідно ентальпії $\Delta H^\circ(T_k)$. Для температурної залежності ентальпії утворення системи справедливим є вираз:

$$\Delta H_i^\circ(T_2) = \Delta H_i^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_i dT. \quad (2.6)$$

Якщо неможливо розрахувати величину ΔH_i° речовини, яка бере участь у хімічній реакції, то її можна визначити в інший спосіб, а саме: безпосередньо виміряти калориметричним шляхом ΔH_i° або шукану ентальпію реакції ΔH° . Таке вимірювання можливе за умови, якщо відповідна реакція (утворення з елементів або процес фазового перетворення речовини) може бути відтворена в калориметрі.

Дослідження залежності ΔG° від тиску доцільне за умови, що процес перетворення пов'язаний зі значними змінами об'єму ΔV . Однак для більшості конденсованих систем таку умову слід врахувати тільки тоді, коли в реакції беруть участь газоподібні речовини (наприклад, газофазне осадження полікремнію чи силіцидів у реакторах пониженого тиску або газофазна епітаксія). В цьому випадку розрахунок ΔG° здійснюється відповідно до

$$\Delta G^{\circ}(P_2) = \Delta G^{\circ}(P_1) + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP. \quad (2.7)$$

Умовою такого дослідження є вимірювання залежності ΔV від тиску, що також можна здійснювати за допомогою калориметричних методів.

2.2. Визначення ΔG° шляхом вимірювання рівноважної активності

Іншим методом визначення ΔG° в процесі хімічного перетворення речовини є вимірювання рівноважних активностей $a_{i,eq}$ компонентів реакцій. В стані рівноваги активності a_i всіх речовин відповідають рівноважним активностям $a_{i,eq}$, а вільна енергія Гібса реакції ΔG у формулі (2.1) рівна нулю (тобто реакція не відбувається ні в прямому, ні в зворотному напрямі). Для вільної стандартної енергії Гібса ΔG° тоді справджується співвідношення

$$\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln \prod_i (a_i^{v_i})_{eq}, \quad (2.8)$$

де $\prod_i (a_i^{v_i})_{eq}$ відповідає константі рівноваги K : $\Delta G^{\circ} = -RT \cdot \ln K$.

Вимірявши рівноважні активності або константи рівноваги K за довільних температур T_k , можна визначити величину $\Delta G^{\circ}(T_k)$. Тепер, якщо відомі температурні залежності $K(T_k)$ та $\Delta G^{\circ}(T_k)$, то розрахувати мольні стандартні ентальпію ΔH° та ентропію ΔS° реакції можна за допомогою таких виразів:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2}, \quad \left(\frac{\partial \Delta G^{\circ}}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^{\circ}. \quad (2.9)$$

Величину ΔS° часто визначають за значенням ΔG° та калориметрично вимірюваною величиною ΔH° відповідно до (2.2). Калориметричні методи є достатньо точні, однак вимагають затрати значних зусиль.

На відміну від процесів хімічного утворення речовин, набагато складнішими є процеси їхніх фізико-хімічних перетворень. Розглянемо методи термодинамічного дослідження таких процесів. У технології мікроелектроніки до найважливіших завдань металознавства належать розроблення, виготовлення та дослідження матеріалів, склад і властивості яких значною мірою залежать від умов їх виготовлення, наприклад, алюмінієвого сплаву АКГо-1-1, який використовують для металізації верхнього рівня субмікронних структур ВІС на основі кремнієвої технології. Важлива інформація для розуміння властивостей таких матеріалів, які ще називають бертолідами (сплави та інтерметалеві сполуки), може бути отримана за допомогою вимірювання термодинамічних параметрів стану в процесі одержання матеріалу згідно з реакцією



де x, y – величини, які змінюються в доволі широких межах.

Під час термодинамічного дослідження бертолідів здебільшого оцінюється не параметр стану Z , а власне його зміна ΔZ в процесі фізико-хімічного перетворення речовини. В цьому випадку числові параметри

фізико-хімічного перетворення можуть бути визначені експериментально для будь-якої величини ΔZ , як і у випадку процесів хімічного перетворення. Розглянутий вище другий варіант визначення величини ΔZ шляхом вимірювання рівноважних активностей може бути використаний також і для опису фізико-хімічних процесів перетворення речовини. Для цього достатньо вимірювати активність a_A тільки одного компонента бертоліду – А. Активність a_B другого компонента (В) розраховують на основі залежності вимірної активності a_A від її мольної долі (x_A – мольна доля компонента А):

$$\ln a_B = -\frac{x_A}{x_B} P_u a_A + \int_0^{x_A} \ln a_A d\left(\frac{x_A}{x_B}\right). \quad (2.11)$$

Якщо визначено залежність від температури та тиску обох величин активності a_A і a_B , то можна розраховувати всі інші мольні параметри:

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= RT \ln a_B; & \Delta S_i &= -R \ln a_B - RT \left(\frac{\partial \ln K \cdot x_B}{\partial T} \right)_{a_i, P}; \\ \Delta H_i &= -RT^2 \left(\frac{\partial \ln K \cdot x_B}{\partial T} \right)_{a_i, P}; & \Delta V_i &= -RT \left(\frac{\partial \ln K \cdot x_B}{\partial P} \right)_{a_i, T}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

що в результаті дозволяє визначити числове значення ΔZ :

$$\Delta Z = x_A \Delta Z_A + x_B \Delta Z_B. \quad (2.13)$$

Калориметричні дослідження процесів перетворення речовини, вимірювання температурної залежності теплоємності та вимірювання рівноважних параметрів стану являють собою найефективнішу експериментальну

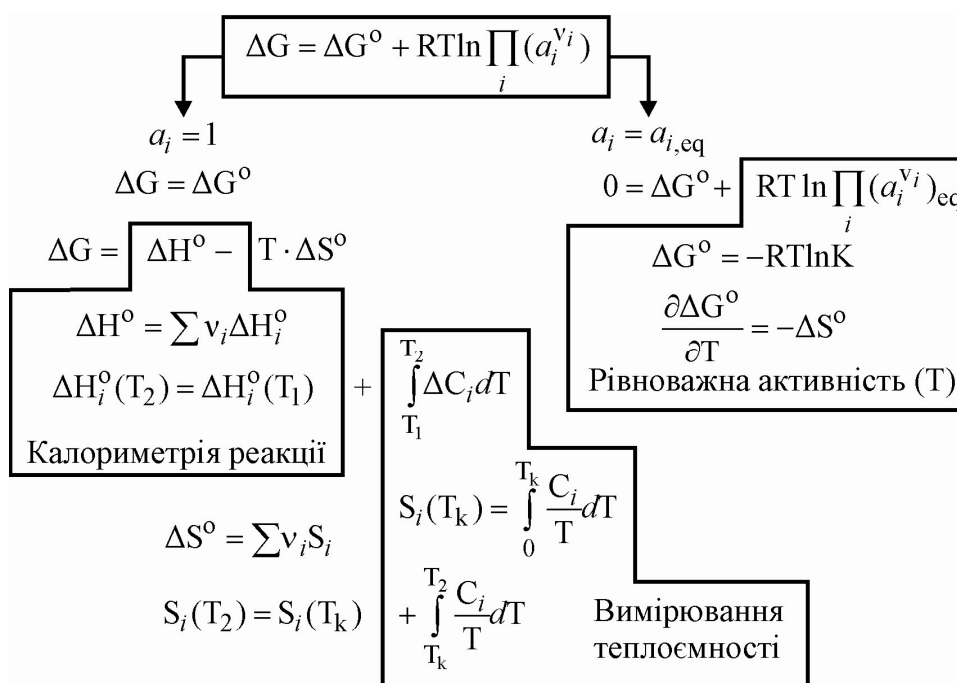


Рис. 2.4. Схема методів термодинамічного дослідження процесів фізико-хімічного перетворення речовин

методику термодинамічних досліджень у технології бертолідів (рис. 2.4). Вона дозволяє пояснювати властивості розчинів та інтерметалевих сполук, зокрема електродних сплавів, а також явища корозії алюмінієвої металізації субмікронних ВІС.

До процесів фізичного перетворення речовини відносять такі, під час яких відсутні будь-які хімічні реакції, а відбувається тільки зміна фазового складу, структури чи електронної будови, наприклад, перекристалізація полікремнію в монокремній, формування силіцидно-поліцидних шарів температурним чи фотонним відпалом, активація імплантованих домішок тощо. Щодо фізичних процесів у металевих системах маємо такі типи фазових перетворень: зміна структури ґратки, плавлення, випаровування, сублімація, отримання евтектичного сплаву та зміна структури, а саме: впорядкованість, алотропічні перетворення, рекристалізація, гетерування дефектів, компенсація домішок в GaAs тощо. Для всіх процесів фізичного перетворення речовини загальним є те, що вони відбуваються за певної температури T_u або у вузькому інтервалі температур і характеризуються суттєвою зміною термодинамічних параметрів стану, тому для їхнього дослідження також використовують термодинамічні методи.

Фазові перетворення першого роду (за температури T_u) характеризуються стрибкоподібною змінною ентальпії, ентропії та об'єму в той час, як теплоємність чи термічне розширення не мають визначеної величини і наближаються до нескінченності (рис. 2.5). При фазовому перетворенні другого роду всі параметри (крім ентальпії) змінюються аналогічним чином, однак ентальпія системи залишається незмінною (теплота не виділяється та не поглинається). При дослідженні термодинамічних параметрів стану можна зробити важливі висновки щодо енергетичної зміни ентальпії ΔH , пов'язаної з процесом перетворення речовини, та зміни порядку – ентропії ΔS , тобто щодо характеру перебігу процесу перетворення.

Дослідження процесів фізичного перетворення речовини здійснюють у визначеному інтервалі температур та упродовж деякого часового проміжку. В якості вимірювального сигналу використовують зміну ентальпії та теплоємності, що характеризує перебіг процесу зміни фазового складу речовини. За допомогою такої методики можна якісно, а інколи й кількісно визначити особливості реальної структури. Це зокрема відноситься до процесу виро-

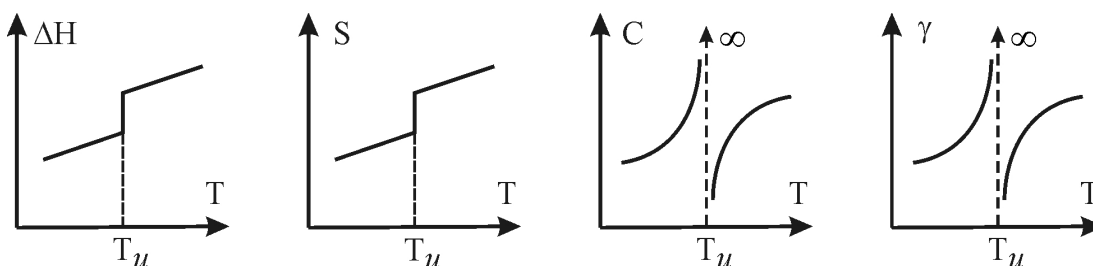


Рис. 2.5. Зміна параметрів стану ΔH , S , C і γ (об'ємне термічне розширення) під час фазового переходу першого роду

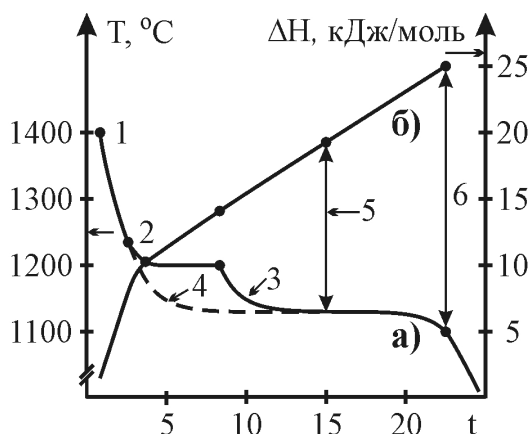


Рис. 2.6. Крива охолодження (а) та відповідна їй крива ентальпії (б) для процесу лиття: 1) лиття; 2) початок тверднення; 3) нерівноважний стан; 4) рівноважний стан; 5) евтектична реакція; 6) кінцеве тверднення

шування зливків монокремнію методом Чохральського чи зонного плавлення. Типовий перебіг такого процесу демонструє рис. 2.6. Розроблену на цій основі технологічну калориметрію використовують для якісного контролю основних етапів процесу лиття.

Таким чином, можна зробити висновок, що ентальпія та теплоємність є важливими термодинамічними параметрами процесів фізичних перетворень фаз речовини, серед яких основну роль відіграють процеси нагрівання та охолодження. Такі процеси можна реалізовувати за певним програмним алгоритмом з використанням калориметричних методів вимірювання. Саме завдяки таким особливостям процесу перетворення фаз сучасне промислове устаткування для вирощування

монокристалів кремнію чи арсеніду галію є повністю автоматизованим.

2.3. Принципи калориметрії

В цьому підрозділі розглянемо загальні принципи, типові та деякі спеціальні технологічні схеми калориметричних досліджень, а також методи опрацювання отриманих даних, які являють значний інтерес для вирішення завдань електронного матеріалознавства в субмікронній технології ВІС.

Калориметрією називається сукупність методів та засобів вимірювання теплових ефектів, які супроводжують процеси різної природи. В субмікронній технології ВІС калориметричні методи застосовують для дослідження хімічних процесів утворення речовин (сполук) та фізичні процеси утворення фаз чи фазових переходів. Всі відомі калориметричні методи базуються на основній формулі калориметрування

$$dQ = C(T) \cdot dT, \quad (2.14)$$

за допомогою якої можна визначити теплоємність $C(T)$ або величину зміни ентальпії dH процесу (за умови його ізобарності) шляхом вимірювання обмінної теплоти dQ :

$$dH = TdS = dQ. \quad (2.15)$$

Калориметричні методи вимірювань та устаткування надзвичайно різноманітні, оскільки підхід до вирішення калориметричних завдань залежить як від типу досліджуваного процесу, так і від умов його перебігу. Вичерпної та загальноприйнятої класифікації калориметрів і методів не існує. Все ж таки виділяють деякі загальні ознаки (характеристики) калориметричних систем, які можна використати для їхньої класифікації. До

таких ознак слід віднести:

- а) метод калориметричного вимірювання;
- б) принцип конструкції приладу;
- в) режим (умови) проведення вимірювань.

Назва калориметра, яка відображає метод і режим вимірювання, а також принцип конструкції, дає доволі повне уявлення щодо конкретного приладу. Крім того, кожний калориметр можна охарактеризувати термінами, які вказують на специфіку функціонування чи конструкції приладу, наприклад: калориметр згоряння, проточний калориметр, бомбовий калориметр тощо.

Розрізняють два основні методи вимірювання: в першому – теплота досліджуваного процесу компенсується теплотою фазового переходу, теплотою термоелектричних явищ (ефекти Джоуля, Пельтьє) чи теплотою іншого хімічного процесу; в другому – теплота досліджуваного процесу визначається за величиною зміни температури $T(t)$ упродовж експерименту або різниці температур ΔT між двома точками калориметричного простору.

За принципом конструкції розрізняють калориметри з однією калориметричною системою (прості та з охоронною допоміжною оболонкою) і диференційні (подвійні) калориметри.

Простий калориметр (рис. 2.7, а) являє собою деякий об'єм M , обмежений внутрішньою оболонкою, в якому розташовується система досліджуваних вірців P та відбуваються теплові явища. Теплота, яка виділяється або поглинається в цьому калориметричному об'ємі, призводить до зміни його температури T_M , внаслідок чого виникає теплообмін із зовнішньою оболонкою (зовнішнім середовищем) E з температурою T_E . Зовнішня оболонка, в свою чергу, може бути закритою, тобто температура цієї оболонки відрізняється від температури оточуючого її середовища, або являє собою це зовнішнє середовище. Якщо температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки не надто відрізняються між собою, то можна знехтувати їхнім тепловим випромінюванням. Тоді теплообмін між калори-

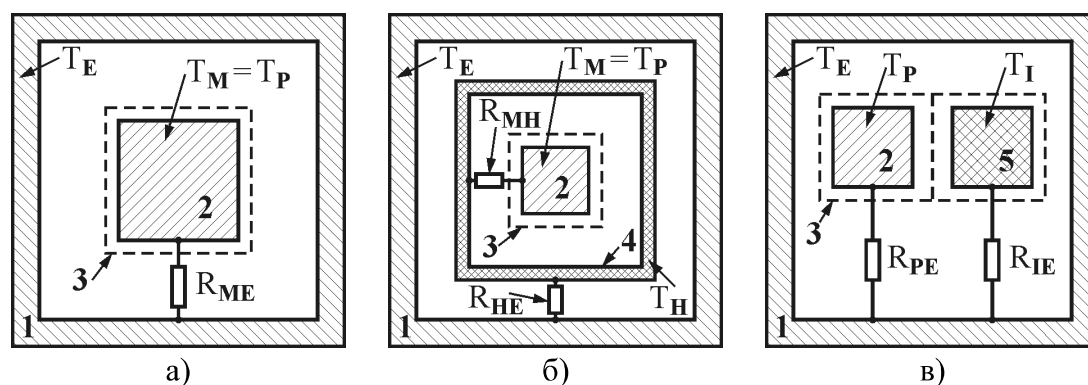


Рис. 2.7. Конструкції калориметрів: а) простого; б) з допоміжною охоронною оболонкою; в) диференційного. 1) зовнішня оболонка; 2) калориметричний об'єм з системою вірців; 3) внутрішня оболонка з системою вимірювання температури; 4) допоміжна (охоронна) оболонка; 5) система еталонів

метричним об'ємом та зовнішньою оболонкою, згідно з законом Ньютона-Ріхмана, буде визначатися різницею температур між ними та геометричними розмірами і фізичними властивостями речовини, яка їх розділяє:

$$dQ_{ME} = \Lambda_{ME} \cdot (T_M - T_E) \cdot dt, \quad (2.16)$$

де Λ_{ME} – константа теплообміну, яка характеризує сумарну теплопровідність середовища між внутрішньою та зовнішньою оболонками калориметру.

Замість сумарної теплопровідності, набагато частіше використовують обернену до неї величину, яка називається тепловим опором $R_{ME} = 1/\Lambda_{ME}$. Тепловий опір є доволі зручною величиною, оскільки у випадку складних калориметричних систем його розрахунок здійснюється з урахуванням теплових опорів частин цих систем за формулами, аналогічними тим, за якими обчислюють сумарний електричний опір паралельно чи послідовно з'єднаних електричних опорів. На рис. 2.7, а - в теплові опори R_{**} між частинами калориметра зображені у вигляді електричних опорів, однак це не означає, що таке електричне з'єднання дійсно існує. Також слід зауважити, що сумарна теплопровідність будь-якого середовища, а відповідно і його тепловий опір, здебільшого не є сталими і в більшій чи меншій мірі залежать від температури середовища.

З метою зменшення теплообміну між калориметричним об'ємом, в якому розташовується досліджувана система взірців, та зовнішньою оболонкою інколи розміщують допоміжну або так звану охоронну оболонку Н (рис. 2.7, б). За допомогою контролю температури цієї оболонки T_H та підбором відповідних теплових опорів R_{MH} та R_{HE} (вибором матеріалу теплоізоляції між оболонками) забезпечується необхідна величина теплообміну між внутрішньою та зовнішньою оболонками. Така система дає можливість ефективно реалізовувати різноманітні режими роботи калориметру.

Для зменшення затрат часу на виконання експерименту та для підвищення точності вимірювань часто використовують таку конструкцію калориметра, який містить одночасно як досліджувану систему взірців Р, так і порівняльну (інертну) систему еталонів І (рис. 2.7, в). Обидві системи взірців та еталонів перебувають за однакових термодинамічних умов, однак або не взаємодіють між собою, або така взаємодія в досліджуваному діапазоні температур зведена до мінімуму. Таку конструкцію калориметрів використовують для реалізації диференційних методів досліджень.

В будь-якому калориметрі такі його компоненти, як пристрої для вимірювання температури, нагрівачі, теплоізолятори, тримачі взірців розміщуються частково як у внутрішньому калориметричному об'ємі, так і в зовнішній оболонці. Ці компоненти беруть безпосередню участь у процесі теплообміну між основними частинами калориметру і можуть бути причиною суттєвих похибок вимірювання. Режими калориметричних досліджень визначаються, головним чином, поставленими експериментальними завданнями, типом та розмірами взірців, діапазонами температур, необхідною швидкістю проведення експерименту, конструкцією оболонок калориметру тощо. Всі існуючі калориметри поділяються на статичні та динамічні (скануючі), серед яких виділяють ізотермічні, ізоперибольні,

адіабатні, калориметри з тепловим потоком та диференційні.

З метою встановлення характерних особливостей кожного з режимів роботи та їхніх відмінностей розглянемо основне рівняння теплового балансу калориметра, яке отримаємо в такий спосіб. Для цього повернемося до основної формули калориметрування (2.14). Теплота dQ_P , яка виділяється чи поглинається взірцем P , внаслідок процесів теплообміну призводить до зміни температури всього калориметричного об'єму M на величину dT_M :

$$dQ_P = [C(T)_M + C(T)_P] \cdot dT_M, \quad (2.17)$$

де $C(T)_M$ становить суму теплоємностей усіх компонентів, які беруть участь в теплообміні системи (тримачі взірців чи еталонів, термометри, нагрівачі (пічки) тощо), а $C(T)_P$ – теплоємність досліджуваного взірця.

За незначної зміни температур теплоємність $C(T)_M$ та $C(T)_P$ можна розглядати як незалежні від температури сталі величини C_M та C_P , тому інтегруючи рівняння (2.17), отримаємо:

$$\Delta Q_P = (C_M + C_P) \cdot (T_2 - T_1). \quad (2.18)$$

Отже, для визначення теплоти ΔQ_P , яка виділяється чи поглинається в процесі перетворення речовини взірця, слід виміряти зміну температури калориметричного об'єму системи $\Delta T_M = T_2 - T_1$, якщо в його межах забезпечено належну теплопровідність (рівномірний температурний розподіл) між всіма компонентами.

Величини C_M та C_P визначають за допомогою додаткового калібрування (перевірки, визначення теплової константи) з використанням відомої кількості тепла $\Delta Q_{II}^* = W \cdot \Delta t$, яку, зазвичай, задають за допомогою електричного нагрівника (пічки) потужністю W упродовж часу Δt :

$$C_M + C_P = \Delta Q_{II}^* / \Delta T_M^*, \quad (2.19)$$

де величини, які вимірюються в процесі калібрування, позначені індексом $*$. Тоді для ΔQ_P , згідно з (2.18), отримаємо

$$\Delta Q_P = (\Delta Q_{II}^* / \Delta T_M^*) \cdot (T_2 - T_1). \quad (2.20)$$

Невідому величину теплоємності C_M визначають згідно з (2.19) шляхом калібрування холостого калориметричного об'єму системи (за відсутності взірця), тобто $C_P = 0$. Таким чином, попередньо визначивши величини C_M , ΔQ_P та $\Delta T_M = T_2 - T_1$, розраховують величину C_P :

$$C_P = \Delta Q_P / \Delta T_M - C_M. \quad (2.21)$$

Для підвищення точності такого визначення C_P надзвичайно важливо забезпечити умову $C_M \ll C_P$.

В усіх випадках калориметричних вимірювань необхідно гарантувати надійний теплообмін винятково в межах калориметричного об'єму системи вимірювання. Реалізація такої вимоги в практичних експериментальних системах пов'язана зі значними труднощами, оскільки в більшості випадків неможливо повністю усунути тепловий потік dQ_{ME} (втрати тепла відповідно до (2.16)) між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою. Внаслідок цього тепло ΔQ_P , яке обмінюється у вимірювальному об'ємі, лише частково проявляється у вигляді зміни температури ΔT_M , а інша його частина обмінюється із зовнішньою оболонкою:

$$dQ_P = (C_M + C_P) \cdot dT_M + dQ_{ME}. \quad (2.22)$$

Величина dQ_{ME} для більшості калориметричних систем описується відповідно до закону Ньютона-Ріхмана (2.16), тому вираз для сумарного калориметричного потоку матиме такий вигляд:

$$dQ_P = (C_M + C_P) \cdot dT_M + \Lambda_{ME} \cdot [T_M(t) - T_E(t)] \cdot dt, \quad (2.23)$$

де Λ_{ME} – константа теплообміну, яка пов'язана з тепловим опором співвідношенням $R_{ME} = 1 / \Lambda_{ME}$, $T_M(t)$ та $T_E(t)$ – змінні в часі температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки відповідно. Формула (2.23) є основним рівнянням калориметрії, її можна використати для класифікації режимів роботи калориметрів, як показано на рис. 2.8.

2.4. Статичні калориметри

Статичні класичні калориметри можуть працювати в декількох режимах, однак основною їхньою умовою є стале, незмінне в часі значення температури зовнішньої оболонки $T_E(t) = \text{const}$. За допомогою термостату чи пічки температури калориметричного об'єму або допоміжної оболонки можуть як змінюватися, так і, навпаки, залишатися незмінними. До цієї групи калориметрів належать ізотермічні, адіабатні та ізоперибольні калориметри, а також калориметри з контрольованим тепловим потоком.

Найпростішими за конструкцією є ізотермічні калориметри (рис. 2.7, а). В цьому режимі підтримуються сталими та рівними температури калориметричного об'єму і зовнішньої оболонки $T_M = T_E = \text{const}$. Такий стан можна забезпечити тільки в тому випадку, якщо між обома частинами калориметра термічний опір R_{ME} нескінченно малий, а зовнішня оболонка володіє нескінченною теплоємністю. В реальних калориметрах зазначені умови не можуть бути реалізовані, тому в процесі ізотермічних вимірювань слід здійснювати компенсацію теплового потоку від калориметричного об'єму, в якому виділяється чи поглинається теплота. Така компенсація здійснюється за рахунок теплоти фазового переходу або термоелектричного ефекту робочої речовини зовнішньої оболонки калориметра, наприклад, за рахунок танення льоду (класичний калориметр Бунзена). Тоді мірою теплоти, виділеної взірцем, є кількість речовини зовнішньої оболонки, яка перейшла в інший фазовий стан (для наведеного прикладу – води). Ідеально ізотермічні умови $T_M = T_E = \text{const}$ насправді не забезпечують появу теплового потоку, тому всі реальні ізотермічні калориметри насправді працюють в квазіізотермічному режимі $T_E = \text{const}$, $T_M \approx T_E$.

Ізотермічні калориметри також будують за схемою, показаною на рис. 2.7, а, тобто з використанням допоміжної охоронної оболонки. В цьому разі температури калориметричного об'єму та допоміжної оболонки збігаються: $T_M = T_H = \text{const}$, а температура зовнішньої оболонки має інше значення, однак також стала: $T_E = \text{const}$, $T_E \neq T_H$. Для реалізації таких умов роботи калориметра слід використовувати теплоізолятор з високим тепловим опором R_{HE} між зовнішньою та допоміжною оболонками, а також забезпечити

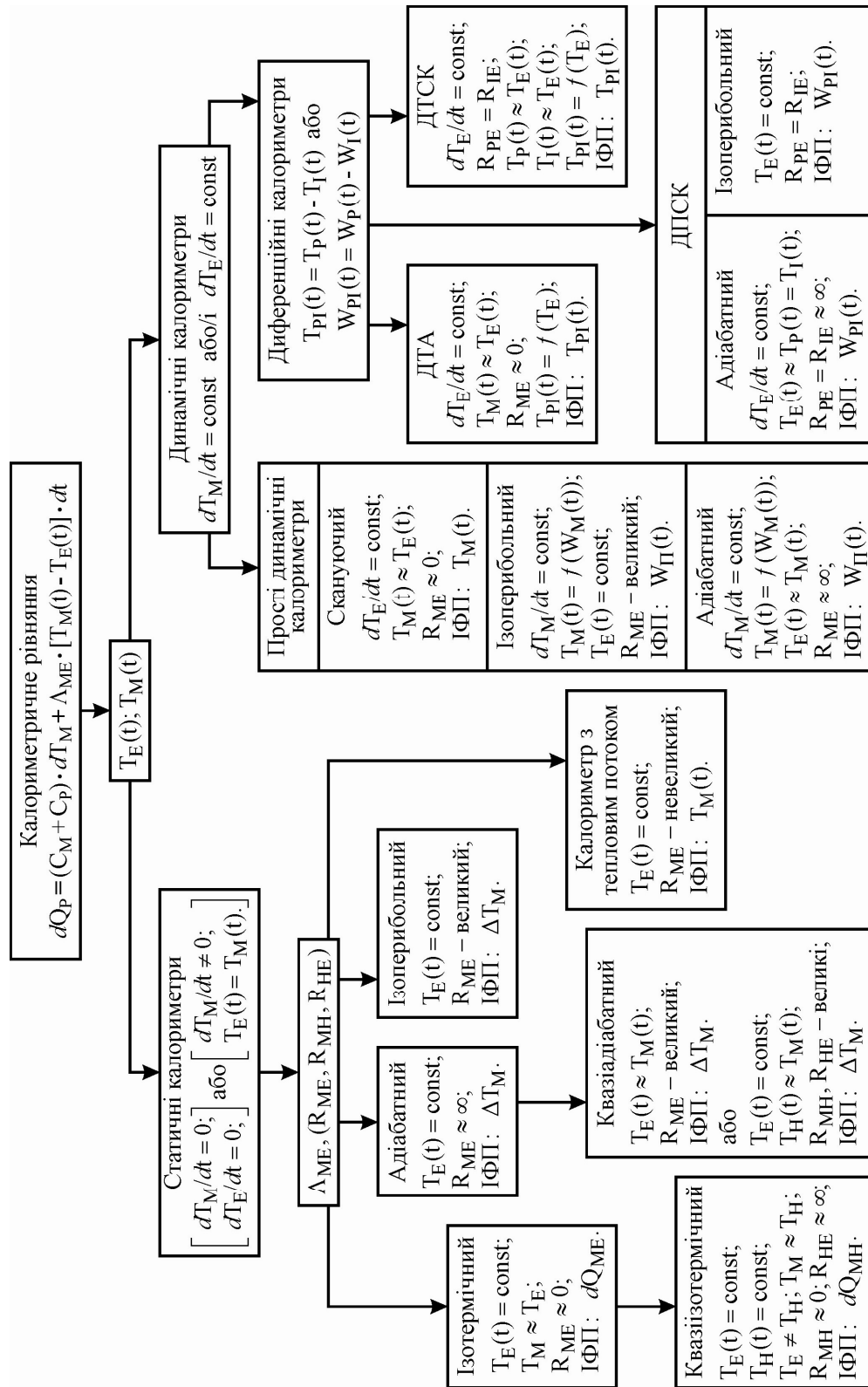


Рис. 2.8. Класифікація калориметрів за принципом дії та умовами поширення теплового потоку.
(ІФП – інформативна функція або параметр)

низьке значення теплового опору $R_{\text{МН}}$ (хороший тепловий контакт) між калориметричним об'ємом і допоміжною оболонкою. Такі калориметри використовують тоді, коли температура фазового переходу робочої речовини допоміжної оболонки значно відрізняється від температури оточуючого середовища.

Ізотермічні калориметри в технології ВІС застосовують для дослідження швидких термічних процесів, наприклад, швидкого фотонного відпаду імплантованих шарів з метою активації домішок.

В адіабатних калориметрах, на відміну від ізотермічних, повністю відсутній теплообмін між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою. Таких умов можна досягнути декількома способами: 1) реакцію з взірцем здійснюють настільки швидко, що за час вимірювання теплота ΔQ_p не встигає розсіюватися; 2) калориметричний об'єм ізолюють від зовнішньої оболонки речовиною з нескінченно високим термоопором (нульовою теплопровідністю); 3) температуру зовнішньої оболонки під час вимірювання підтримують на рівні температури калориметричного об'єму, тобто $T_{\text{М}}(t) = T_{\text{Е}}(t)$.

Практична реалізація перших двох способів передбачає використання схеми (а) на рис. 2.7. Однак ідеальний адіабатний процес можна реалізувати тільки за умови $1/R_{\text{МЕ}} = \Lambda_{\text{МЕ}} = 0$, забезпечити яку практично неможливо, оскільки реальна теплоізоляція завжди має деяку, відмінну від нуля теплопровідність. Крім того, у випадку високих температур, навіть незначна різниця температур $T_{\text{МЕ}} = T_{\text{М}} - T_{\text{Е}}$ може призводити до появи суттєвого теплового потоку, зумовленого тепловим випромінюванням, величина якого пропорційна $T_{\text{МЕ}} \cdot (T_{\text{М}})^3$. Перший спосіб також незастосовний для дослідження перебігу повільних теплових процесів.

У цьому випадку використовують третій спосіб, який передбачає однакові температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки. Для забезпечення таких умов за допомогою спеціальної системи відслідковують температуру $T_{\text{М}}(t)$ калориметричного об'єму, а температуру зовнішньої оболонки за допомогою нагрівача підтримують на рівні $T_{\text{Е}}(t) = T_{\text{М}}(t)$. Якщо навпаки, необхідно охолодити зовнішню оболонку, то таке охолодження можна здійснити за допомогою, наприклад, потоку холодної пари азоту.

В більшості калориметрів зовнішня оболонка має значну теплоємність, а отже, велику теплову інертність. Крім того, вона, зазвичай, практично не ізольована від оточуючого середовища, що також збільшує її теплову інертність. Якщо температура $T_{\text{М}}$ всередині калориметричного об'єму швидко змінюється, то забезпечити адіабатність процесу можна тільки шляхом використання допоміжної оболонки Н з низькою теплоємністю (рис. 2.7, б), яку розміщують між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою калориметра, а теплова ізоляція між всіма вказаними оболонками має великі теплові опори $R_{\text{МН}}$ і $R_{\text{НЕ}}$.

Оскільки в цьому випадку тепловий потік між калориметричним об'ємом і допоміжною оболонкою практично відсутній, то тепло ΔQ_p , яке обмінюється в системі вимірювання, повністю проявляється у вигляді зміни

температури $\Delta T_M = T_M(t_2) - T_M(t_1)$. Тоді, відповідно до (2.21) - (2.23), можна легко розрахувати як ΔQ_P , так і C_P . Адіабатний режим калориметра забезпечують за допомогою спеціальних електронних схем, які неперервно контролюють різницю температур між калориметричним об'ємом та допоміжною оболонкою і формують різницевий сигнал для керування нагріванням електричної пічки допоміжної оболонки. В зв'язку з цим та внаслідок теплової інерційності такої системи, температури калориметричного об'єму і допоміжної оболонки відрізнятимуться на деяку величину $\Delta T_{MH}(t) = T_H(t) - T_M(t) \neq 0$. Саме тому такий режим роботи калориметра називається квазіадіабатним. Термокінетична діаграма такого калориметра зображена на рис. 2.9.

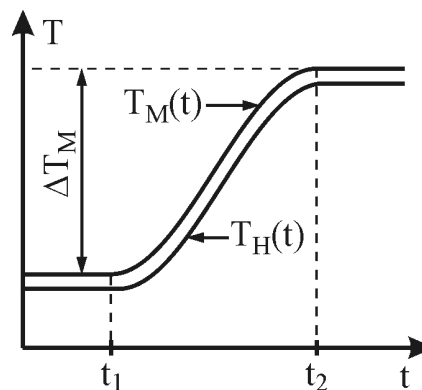


Рис. 2.9. Термокінетична діаграма квазіадіабатного калориметра

Ізоперібольні калориметри є найпростішими за принципом дії, оскільки не вимагають допоміжних чи керуючих систем, а незначний теплообмін калориметричного об'єму із зовнішньою оболонкою доволі просто враховується шляхом деякої корекції ΔT_M . В цьому режимі температура зовнішньої оболонки підтримується сталою $T_E = \text{const}$ упродовж всього експерименту (саме тому режим називається ізоперібольним), в той час, як температура калориметричного об'єму змінюється, сягаючи максимального значення $(T_M)_{\text{max}}$. Завдяки достатньо великому, однак сталому значенню теплового опору R_{ME} між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою, теплообмін між ними залежить тільки від різниці температур $T_M(t) - T_E$ і фактично є функцією $T_M(t)$. Такий теплообмін можна врахувати попереднім калібруванням калориметра (визначивши R_{ME}).

Типову термокінетичну діаграму $T_M(t)$ ізоперібольного калориметра демонструє рис. 2.10. До початку експерименту температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки однакові $T_M = T_E$. В момент часу t_1 починається виділення тепла ΔQ_P в системі взірця, яке триває деякий скінчений час. Тут слід розрізняти три типи теплових імпульсів, які можуть виділятися взірцем у калориметричному об'ємі: короткочасний імпульсний, тривалий скінченний та тривалий нескінченний. В останньому випадку

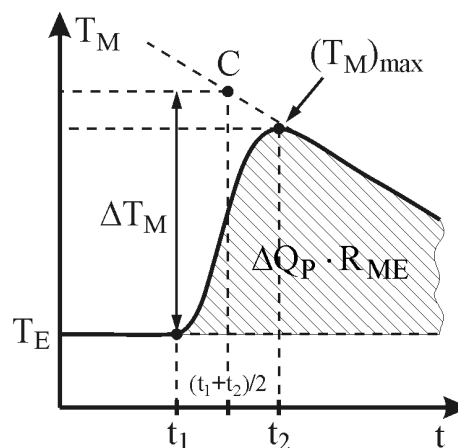


Рис. 2.10. Термокінетична діаграма ізоперібольного калориметра

маємо варіант калориметра з тепловим потоком, у перших двох слід враховувати сумарну теплову інерційність калориметричного об'єму, системи взірця та системи вимірювання температури. Така інерційність призводить до того, що температура калориметра $T_M(t)$ зростає з початку імпульсу t_1 не тільки до тих пір, поки імпульс триває, а ще деякий час (до t_2), упродовж якого процеси теплообміну як всередині калориметричного об'єму, так і між цим об'ємом та зовнішньою оболонкою не вирівнюються.

Подальша зміна температури системи вимірювання (після t_2) визначається різницею температур $T_M(t) - T_E$ та тепловим опором R_{ME} . Внаслідок спаду $T_M(t)$ процес теплообміну із зовнішньою оболонкою дедалі зменшується, тому температура T_M дуже повільно наближається до T_E . Виділена упродовж імпульсу теплота ΔQ_P пропорційна сумарній площі під кривою $T_M(t) - T_E$:

$$\Delta Q_P = (1/R_{ME}) \int_{t_1}^{\infty} (T_M(t) - T_E) dt. \quad (2.24)$$

На практиці здебільшого визначають максимальну зміну температури ΔT_M шляхом екстраполяції кривої $T_M(t) - T_E$ назад до моменту часу $(t_2 - t_1)/2$ (точка С). Далі, згідно з (2.18) - (2.21), можна розрахувати шукані параметри ΔQ_P чи C_P . Точність такого обчислення не є надто висока, тому з метою її підвищення слід скористатися виразом (2.23).

Практична реалізація ізоперифольного калориметра передбачає схему, показану на рис. 2.7, а. Сучасні ізоперифольні калориметри обладнані мікроконтролерними системами контролю температури та програмним забезпеченням, яке дозволяє враховувати всі особливості зміни температури $T_M(t)$, здійснювати калібрування та обчислення шуканих параметрів взірців з високою точністю та експресністю.

Калориметри з тепловим потоком передбачають визначення теплоти досліджуваного процесу за величиною зміни різниці температур $\Delta T_{ME}(t)$ між двома точками калориметричного простору упродовж експерименту. Від ізоперифольних калориметрів вони відрізняються тим, що тепловий опір R_{ME} між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою має невелике, однак фіксоване значення. Така величина опору забезпечується за допомогою окремого теплового каналу з матеріалу відомої теплопровідності $\Lambda_{ME} = 1/R_{ME}$ та геометричних розмірів у той час, як весь залишковий простір між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою заповнюється матеріалом з низькою теплопровідністю. Завдяки цьому теплота ΔQ_P , яка виділяється (поглинається) взірцем, обмінюється із зовнішньою оболонкою винятково вздовж вказаного теплового каналу та за доволі незначний (порівняно з ізоперифольним калориметром) час.

Термокінетична діаграма калориметра з тепловим потоком показана на рис. 2.11. До початку експерименту температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки рівні між собою ($T_M = T_E$). В момент часу t_1 взірець виділяє тепловий імпульс, що призводить до зростання температури калориметричного об'єму $T_M(t)$ та появи теплообміну, зумовленого різницею

температур $T_M(t) - T_E$. Оскільки теплопровідність каналу висока, то через деякий час після закінчення теплового імпульсу вся теплота цього імпульсу ΔQ_P проходить уздовж теплового каналу, в результаті чого температура $T_M(t)$ знову стає рівною T_E . Таким чином, величина dT_M в рівнянні (2.23) рівна нулю, а значення $\Delta Q_P = \Delta Q_{ME}$ визначається інтегруванням енергетичного потоку $\Lambda_{ME} \cdot [T_M(t) - T_E] \cdot dt$ в межах $[t_1, t_2]$ і фактично пропорційне площі, заштрихованій на рис. 2.11. Сучасні калориметри здійснюють таке інтегрування за допомогою вбудованих мікроконтролерів із використанням чисельних методів, що забезпечує високу точність результату обчислень.

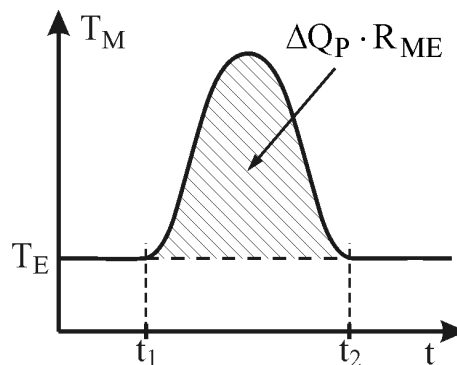


Рис. 2.11. Термокінетична діаграма калориметра з тепловим потоком

Калориметри з тепловим потоком використовують для дослідження всіх видів перетворення речовини і застосовні для повільно змінних процесів у діапазоні температур $100 \div 2000$ К. Система взірців для такого класу калориметрів має об'єм $1 \div 100$ см³.

2.5. Динамічні (скануючі) калориметри

Скануючими називають такі калориметри, в яких температура зовнішньої оболонки або (і) калориметричного об'єму змінюється з деякою сталою швидкістю (зазвичай в межах $10^{-2} \div 10^2$ К/хв). Тому такі калориметри використовують для дослідження процесів перетворення речовини, які відбуваються зі зміною температури. Використання високих швидкостей зміни температури дозволяє досліджувати взірці невеликої маси (від 1 мг до 1 г), що особливо важливо з огляду на експресність методу. Зазвичай використовують сканування зі збільшенням температури в часі (нагрівання), оскільки зворотне сканування (охолодження) забезпечити набагато складніше. Розрізняють три способи сканування:

1. Сканування температури зовнішньої оболонки. В деякому відношенні такий режим є модифікацією ізотермічного калориметра. В цьому режимі температура зовнішньої оболонки змінюється лінійно за законом $T_E(t) = (T_E)_0 + \alpha \cdot t$, де $(T_E)_0$ — початкова температура, α — швидкість нагрівання. Термічний опір між зовнішньою оболонкою та калориметричним об'ємом має мале скінченне значення, тому температура калориметричного об'єму $T_M(t)$ також буде змінюватися в часі, однак з деяким запізненням відносно температури зовнішньої оболонки. Залежність $T_M(t)$ є інформативною функцією такого режиму дослідження.

2. В адіабатному скануючому режимі температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки змінюються з деякою сталою швидкістю α і залишаються однаковими упродовж усього експерименту. Термічний опір R_{ME} між цими частинами калориметра має дуже високе значення. За таких

умов кількість теплоти $W_{\text{п}}(t)$ (потужність нагрівника), яка витрачається на нагрівання внутрішнього об'єму калориметра з метою забезпечення рівності температур $T_{\text{м}}(t) = T_{\text{е}}(t)$, залежить від додаткового поглинання чи виділення тепла взірцем і може використовуватися в якості інформативної функції.

3. В ізоперибольному скануючому режимі температура зовнішньої оболонки залишається сталою $T_{\text{е}} = \text{const}$, а температура калориметричного об'єму змінюється зі сталою швидкістю $T_{\text{м}}(t) = (T_{\text{м}})_0 + \alpha \cdot t$. Термічний опір $R_{\text{МЕ}}$ має високе фіксоване значення. В цьому режимі інформативною функцією також є часова залежність потужності нагрівника $W_{\text{п}}(t)$, як і для адіабатного скануючого режиму.

Дослідження за допомогою скануючих калориметрів, калориметричний об'єм яких містить тільки один взірець і які побудовані за схемами, показаними на рис. 2.7, а, б, називають простим термічним аналізом (ПТА). У цьому випадку для отримання інформації щодо термодинамічних параметрів взірця слід дослідити першу чи вищі похідні їхніх інформативних функцій ($T_{\text{м}}(t)$ чи $W_{\text{п}}(t)$). Однак значно простішими та точнішими є скануючі калориметри, побудовані за диференційною схемою (рис. 2.7, в), в калориметричному об'ємі яких за однакових термодинамічних умов містяться як взірець, так і еталон порівняння. В таких калориметрах інформативним параметром є різниця сигналів, отриманих від взірця та еталона. Саме такі калориметри використовують для досліджень матеріалів та процесів у сучасній технології ВІС.

2.6. Диференційні скануючі калориметри

Диференційна скануюча калориметрія виникла в результаті розвитку методу диференційного термічного аналізу (ДТА, англ.: Differential Thermal Analysis), який уперше був застосований в калориметрі Сайкса та пірометрі Курнакова.

ДТА реалізують за допомогою простого калориметра зі скануванням температури зовнішньої оболонки (рис. 2.12). При цьому одночасно реєс-

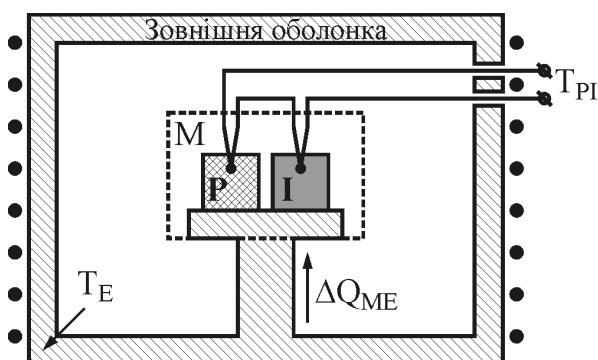


Рис. 2.12. Схема калориметра за принципом ДТА

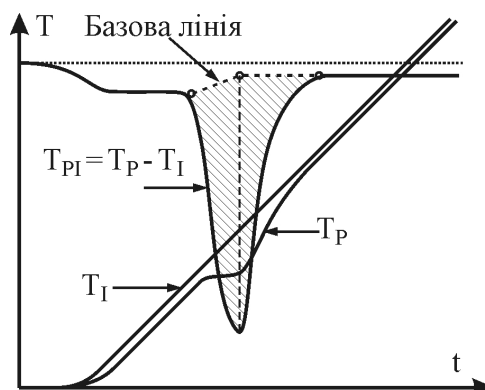


Рис. 2.13. Типова термокінетична діаграма, отримана методом ДТА

трують температуру досліджуваного взірця і різницю температур взірця Р та еталону І, які перебувають за однакових термодинамічних умов у єдиному калориметричному об'ємі. Це означає, що між взірцем та еталоном існує деякий теплообмін, а будь-які фазові переходи речовини взірця проявляються у вигляді різниці температур $T_{PI}(t) = T_P(t) - T_I(t)$. Очевидно, що матеріал еталону вибирають таким чином, щоби ця речовина в досліджуваному діапазоні температур не зазнавала жодних фазових переходів.

Для вимірювання різниці температур використовують диференційну термопару, яка являє собою дві ідентичні термопари, з'єднані послідовно таким чином, що напруги на виводах цих термопар взаємно компенсують одна одну. Однією з термопар реєструють температуру взірця, другою – температуру еталона. Результируюча напруга диференційної термопари пропорційна різниці цих температур (T_{PI}).

Завдяки достатньо високій теплопровідності між зовнішньою оболонкою і калориметричним об'ємом, температура еталона змінюється з тією ж швидкістю, що і температура зовнішньої оболонки $T_E(t)$, однак з деяким запізненням. Зміна ентальпії ΔH внаслідок процесу перетворення речовини взірця і наступний теплообмін між взірцем та еталоном або різниця теплоємностей $C_{PI} = C_P - C_I$ між ними призводять до появи різниці температур $T_{PI} \neq 0$. Загалом $T_{PI} = f(T_P)$, однак через те, що різниця температур T_{PI} незначна порівняно з температурою взірця, вважатимемо $T_{PI} = f(T_I)$. На практиці, зазвичай, вимірюють $T_{PI} = f(T_E)$, оскільки T_I мало відрізняється від T_E , яку задають за допомогою електронної схеми сканування температури зовнішньої оболонки. Аналіз отриманої діаграми $T_{PI} = f(T_E)$ полягає у встановленні температур фазових переходів речовини взірця та кількості теплоти, яка обмінюється в системі взірць-еталон за характером виявлених піків та їхньою площею відносно базової лінії. Типова термодинамічна діаграма, отримана методом ДТА, має вигляд, показаний на рис. 2.13.

За допомогою методу ДТА можна визначати температури фазових переходів 1-го роду (плавлення, кристалізації, кипіння тощо), теплофізичних характеристик речовин (ентальпії, ентропії, теплоємності) та вивчати теплові ефекти хімічної взаємодії (окиснення, відновлення і т.і.) конденсованих речовин між собою або з газовою фазою в широкому діапазоні температур від 100 до 2700 К.

Недоліком ДТА є те, що для забезпечення однакових термодинамічних умов взірця та еталону вони обмінюються теплотою один з одним, тобто перебувають у тепловому контакті та не є термодинамічно ізольованими. Це призводить до виникнення похибок обчислень кількості питомої теплоти, яка виділяється (поглинається) взірцем у процесі фазового переходу чи фізико-хімічного перетворення речовини.

Диференційна термоскануюча калориметрія (ДТСК, англ.: Differential Thermal Scanning Calorimeter) позбавлена недоліків ДТА завдяки тому, що взірць та еталон термодинамічно ізольовані, тобто вони розміщуються в різних комірках, які фактично являють собою окремі калориметричні об'єми (рис. 2.7, в та 2.14), зв'язані із зовнішньою оболонкою калориметра власними

тепловими каналами R_{PE} та R_{IE} . За умови ідентичності комірок та рівності теплових опорів цих каналів $R_{PE} = R_{IE}$ кількість теплоти, яка передається від зовнішньої оболонки відповідній комірці для забезпечення термосканування, визначається за формулами:

$$\Delta Q_{PE} = (T_E - T_P)/R_{PE} \text{ та } \Delta Q_{IE} = (T_E - T_I)/R_{IE}. \quad (2.25)$$

Різниця цих теплових потоків пропорційна T_{PI} і фактично рівна кількості теплоти ΔQ_P , яку додатково виділяє (поглинає) речовина взірця в процесі фізико-хімічного перетворення чи фазового переходу, тобто

$$\Delta Q_P = \Delta Q_{PE} - \Delta Q_{IE} = (T_I - T_P)/R_{PE} = T_{PI}/R_{PE}. \quad (2.26)$$

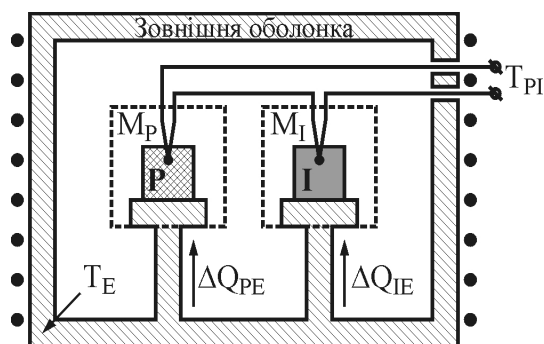


Рис. 2.14. Схема диференційного термоскануючого калориметра

Термокінетичні діаграми, отримані методом ДТА та ДТСК, подібні між собою та реєструються подібним чином. Як і у випадку ДТА, інформативною є функція $T_{PI} = f(T_E)$. Однак у випадку ДТСК аналіз отриманих залежностей значно спрощується, а похибка обчислення суттєво зменшується. ДТСК використовують для дослідження фізичних перетворень речовини, зв'язаних зі зміною ентальпії ΔH , кінетики фазових переходів, а також для вимірювання теплоємності $C(T)$ у широкому діапазоні температур.

ДТА та ДТСК належать до методів динамічної теплопровідної калориметрії. Це означає, що незначну кількість досліджуваної теплоти ΔQ_P на загальному тлі теплового потоку ΔQ_{PE} , який забезпечує термосканування взірця, часто важко зафіксувати, незважаючи навіть на високу чутливість методу ДТСК. Крім того, вимірювання теплоємності взірця завжди вимагає

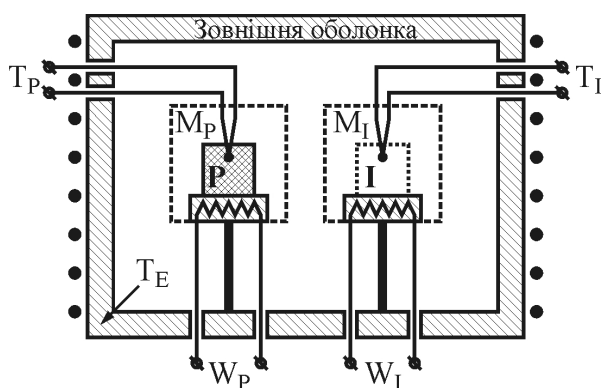


Рис. 2.15. Схема диференційного скануючого калориметра з компенсацією різниці потужностей

точно табульованого значення теплоємності еталону в досліджуваному діапазоні температур. Більш чутливим, порівняно з методом ДТСК, є диференційний скануючий калориметр з компенсацією різниці потужностей (ДПСК, англ.: Differential Power Scanning Calorimeter).

ДПСК (рис. 2.15), як і ДТСК, будується за схемою, показаною на рис. 2.7, в, однак між цими типами калориметрів є ряд суттєвих відмінностей. Перша з них полягає в тому, що

кожна з комірок Р та І містить власний електронагрівник (пічку). Струми нагрівників регулюють таким чином, щоби температури комірок зростали із заданою швидкістю та збігалися між собою ($T_P(t) = T_I(t)$).

Друга відмінність ДПСК від ДТСК полягає в тому, що експериментальна крива для ДПСК являє собою часову залежність не різниці температур між двома калориметричними комірками ($T_{PI} = 0$), а різниці між потужностями електричних струмів, які нагрівають кожну з комірок.

Третьою відмінністю є те, що метод ДПСК не потребує еталону, який взагалі може бути відсутній (на рис. 2.15 така ситуація відображена у вигляді контуру уявного еталону). Завдяки цьому інформація, отримана за допомогою такого калориметра, не вимагає перерахунку відносно параметрів еталонної речовини, що є суттєвою перевагою методу.

Таким чином, ДПСК реєструє тільки різницю теплових потоків, які нагрівають дві ідентичні калориметричні системи, одна з яких додатково містить досліджуваний взірець.

ДПСК, на відміну від ДТА чи ДТСК, дозволяє реалізувати різні режими роботи приладу: адіабатний ($T_P(t) = T_I(t) = T_E(t)$) та ізопериметричний ($T_P(t) = T_I(t)$; $T_E(t) = \text{const}$). Зокрема ізопериметричний режим дозволяє температурне сканування як в прямому, так і зворотному напрямках, що може бути корисним для вивчення зворотних та незворотних процесів.

Досягнутий рівень розвитку мікроелектроніки дає можливість конструювати нагрівники та теплопровідники надзвичайно малих розмірів. У сучасних ДПСК комірка для взірця, яка містить нагрівник, термометр, тепловий канал та сам взірець, має масу всього $0,05 \div 3$ г. Завдяки цьому теплова інерційність комірки доволі мала, а експериментальні криві отримують за короткий проміжок часу, що підвищує експресність методу.

Широке та зростаюче використання диференціальних скануючих калориметрів для вимірювання різноманітних фізико-хімічних параметрів пояснюється насамперед зручністю роботи з ними та швидкістю отримання результатів. Сучасні скануючі калориметри зазвичай комплектуються ЕОМ, тому контроль температури та опрацювання результатів вимірювань здійснюються автоматично. Однак слід пам'ятати, що методи скануючої калориметрії є динамічними, тому за умови неперервної зміни температури всі значення T_P взірця, в тій чи іншій мірі відстають від значень, які відповідають умовам термодинамічної рівноваги. Вплив такого чинника на результат вимірювання можна оцінити за допомогою ряду вимірювань з декількома різними швидкостями нагрівання (охолодження).

2.7. Завдання калориметрії в сучасній технології ВІС

Розглянуті в цьому розділі принципи і методи калориметрії можуть успішно застосовуватись для досліджень широкого кола завдань у субмікронній та нанотехнологіях формування структур ВІС. До них зокрема належать завдання оптимізації технологічних процесів, що супроводжуються:

1) Хімічними реакціями:

– газофазного епітаксійного осадження моношарів кремнію шляхом

піролізу тетрахлориду кремнію чи моносилану в атмосфері водню у вертикальних реакторах устаткувань на кшталт "Епіввар-150";

- газофазного епітаксійного нарощування як нелегованих, так і легованих моношарів GaAs з використанням металоорганічних сполук триметилгалію $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ та триметиларсену $\text{As}(\text{CH}_3)_3$;

- газофазного епітаксійного осадження моношарів германій-кремній на кремнієвих підкладках з використанням тетрахлоридів кремнію та германію або дисилану та моногерману;

- формування латеральної та вертикальної ізоляції елементів прооксидованим пористим кремнієм;

- локального осадження золотого покриття на вивідні рамки зі сплаву FeNi.

2) Фізико-хімічними реакціями:

- плазмохімічного осадження діелектричних та провідних шарів в НВЧ-реакторах електронно-циклотронного резонансу;

- плазмохімічного анізотропного травлення діелектричних і провідних шарів у ВЧ та НВЧ-реакторах;

- газофазного осадження силіцидів (поліцидів) в реакторах пониженого тиску;

- піролітичного розкладу пентакарбонілу заліза на скляні підкладки амплітудно-фазозсувних фотошаблонів проекційної літографії.

3) Фізичними реакціями (процесами):

- багатозарядної імплантації та швидкого фотонного відпалу для кремнієвих та арсенідгалієвих структур;

- гетерування домішок та дефектів в структурах ВІС імплантаційними, кисневими, текстурованими, оксинітридними та борофосфоросилікатними гетерними шарами;

- формування капсулюючих покриттів нітриду кремнію, нітриду алюмінію, оксинітриду кремнію;

- виготовлення сплавів Al-Si-Ge-1-1 та AuGe-12 для контактів у кремнієвій та арсенідгалієвій технологіях;

- плакування стрічки Fe-Ni алюмінієм та золотом для виготовлення вивідних рамок.

Зменшення топологічних розмірів робочих елементів інтегральних схем, кардинальне зниження дефектності функціональних шарів структур за умов складних технологічних процесів із використанням кластерного обладнання вимагають вже 3-вимірного моделювання процесів тепло- і масоперенесення, кристалізації, дефектоутворення.

Збільшення щільності елементів у схемах призводить до зростання протяжності та ускладнення архітектури традиційних міжз'єднань, що перетворюється в одну з перепон на шляху подальшого підвищення швидкодії схем та зниження їхньої вартості. Альтернативою традиційним міжз'єднанням є оптоелектронні системи, які забезпечують генерування, модулювання, підсилення та детектування світлових потоків. Проблема кремнієвої оптоелектроніки полягає у створенні ефективного джерела

випромінювання. Кремній належить до непрямозонних напівпровідників, тому ефективність міжзонної випромінювальної рекомбінації в ньому доволі низька. Певні надії на вирішення цієї проблеми покладаються на використання рідкоземельних металів ербію (Er), гольмію (Ho), домішки яких формують в кремнії ефективні центри випромінювальної рекомбінації з участю 4f-електронів. Генероване випромінювання з довжиною хвилі 1,54 мкм практично не поглинається кремнієм і відповідає вікну максимальної прозорості оптичних хвилеводів з кварцового скла. Для збільшення вмісту ербію в ґратці моно-Si використовують нерівноважні методи отримання сильнолегованих шарів: багатозарядна іонна імплантація, молекулярно-променева епітаксія, іонно-променеве та магнетронне напилення. Крім ербію, перспективним матеріалом для домішок є гольмій (генероване випромінювання 1,96 мкм), що підтверджується рядом експериментальних досліджень.

З вище викладеного можна зробити висновки щодо необхідності розроблення нових, сучасних методик калориметричного (термодинамічного) дослідження матеріалів і процесів субмікронної та нанотехнологій з використанням тестових елементів, як об'єктів таких експериментальних досліджень. Також доцільно використовувати мікрокалориметричні дослідження для оптимізації ряду технологічних процесів, зокрема:

- газофазного епітаксійного осадження шарів Si та GaAs;
- плазмохімічного осадження діелектричних і провідних шарів у НВЧ реакторах електронно-циклотронного резонансу.

Ще одним напрямком використання мікрокалориметричних методів повинно стати електрофізичне дослідження надійності структур ВІС/НВІС.

Розділ 4. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ ТА РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКЦІЙНА ТОПОГРАФІЯ

Рентгеноструктурним аналізом називають дослідження явища дифракції рентгенівських променів на об'єктах, які мають кристалічну або частково кристалічну будову. Цей метод, який характеризується широким діапазоном варіантів, використовують для проведення якісного і кількісного фазового аналізу, в тому числі визначення товщини шарів, визначення виду структури, текстури і розмірів зерна, дослідження типу, кількості та розподілу дефектів структури, а також для виявлення напружень. Метод дозволяє досліджувати будь-які тверді тіла, як компактні, так і у вигляді порошків.

На перших порах рентгеноструктурний аналіз застосовували здебільшого для визначення структури кристалічних твердих тіл, а саме – розміру елементарних комірок і розміщення атомів в них. Сучасний рентгеноструктурний аналіз дає можливість отримувати характеристики структури технічних матеріалів, вирішуючи три комплекси завдань:

- а) визначення виду і кількості фаз, які утворюють цей матеріал;
- б) визначення розмірів, розподілу за розмірами і розміщення окремих кристалів у полікристалічній структурі;
- в) характеристики типу, кількості та розміщення дефектів ґратки в кристалі.

4.1. Основні параметри рентгенівського випромінювання, яке використовують у рентгеноструктурному аналізі

Рентгенівські промені являють собою електромагнітні хвилі, які математично описуються рівнянням Максвелла. Як будь-яке хвильове випромінювання, вони характеризуються амплітудою, частотою (довжиною хвилі) і фазою. Під час проходження рентгенівського випромінювання через кристал, внаслідок періодичного розміщення атомів, відбувається як дифракція, так і інтерференція рентгенівських променів. Дослідження та вимірювання цих дифракційних явищ і є предметом рентгеноструктурного аналізу. Крім того, явища дифракції в кристалі спостерігаються не тільки для рентгенівських променів, але і для інших елементарних частинок, зокрема електронів, протонів та нейтронів. Дифракційні явища, пов'язані з елементарними частинками, доволі просто пояснюються, оскільки, згідно з де-Бройлем, будь-якій частинці, що має масу m та імпульс p , відповідає електромагнітна хвиля з характерною довжиною хвилі λ , яка визначається співвідношенням: $\lambda = h/p = h/mv$. Це дозволяє розглядати дифракцію чи інтерференцію частинок, як аналогічне явище відповідних частинкам електромагнітних хвиль.

З іншого боку, взаємодія рентгенівського випромінювання з матрицею кристала призводить до явищ фотоэффекту чи ефекту Комптона, для пояснення яких слід розглядати рентгенівські промені як потік рентгенівських фотонів або квантів, що мають уже дискретну (корпускулярну) природу, причому енергія такої корпускули становить $E = h\nu$. Такий підхід до опису взаємодії частинок та електромагнітних хвиль з речовиною є доволі зручним

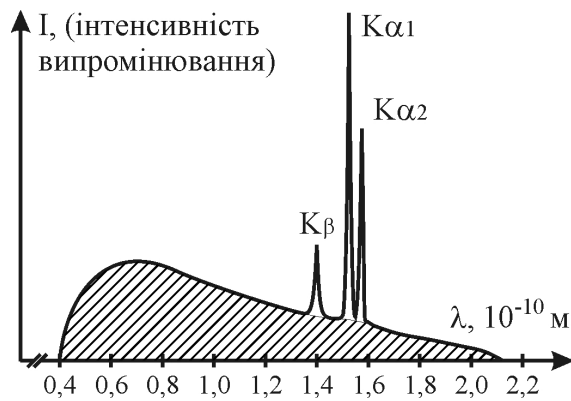


Рис. 4.1. Спектр промислової рентгенівської трубки

док удару електронів об анод та їхньої взаємодії з атомами матеріалу анода кінетична енергія електронів перетворюється в енергію рентгенівського випромінювання. Явища та процеси, що зумовлюють випромінювання, детальніше розглянуті в розділі 6. Тут слід зауважити тільки те, що в рентгенівських трубках внаслідок гальмування електронів виникає поліхроматичне випромінювання, типовий спектр якого має вигляд, показаний на рис. 4.1.

Випромінювання з довжинами хвиль $\lambda_{K\alpha_1}$, $\lambda_{K\alpha_2}$, $\lambda_{K\beta}$ називається характеристичним, оскільки ці довжини хвиль, відповідно до закону Мозлі, визначаються атомним номером матеріалу анода. Заштрихована площа на рис. 4.1 представляє собою неперервний спектр так званого гальмівного (поліхроматичного) випромінювання.

Отримати рентгенограми дифракції можна за допомогою будь-якого з рентгенівських випромінювань, однак за допомогою поліхроматичного випромінювання отримують тільки так звані лауєграми. Для створення широкого спектра випромінювання напругу рентгенівської трубки необхідно підтримувати на рівні 50 ÷ 60 кВ. Така умова слідує із закону Дуана-Ханта: $\lambda_{\min} \approx 1,24/U$ (λ_{\min} – мінімальна довжина хвилі в нм, U – напруга в вольтах). Для досягнення високої інтенсивності випромінювання, яка забезпечує малий час експозицій, використовують рентгенівські трубки з високим термічним навантаженням аноду, оскільки 99% кінетичної енергії електронів перетворюється в тепло, а тільки 1% енергії витрачається на створення рентгенівського випромінювання. Для досліджень, зазвичай, використовують трубки з вольфрамовими, молібденовими та мідними анодами.

Більшість методів передбачають використання монохроматичного (характеристичного) випромінювання. З усіх ліній характеристичного рентгенівського випромінювання здебільшого вибирають високоінтенсивну лінію $K\alpha$. Довжина хвилі характеристичного випромінювання залежить від матеріалу анода, наприклад:

без огляду на філософську інтерпретацію суті корпускулярно-хвильового дуалізму.

Розглянемо тепер будову та спектр рентгенівської трубки. В такій трубці розжарений вольфрамовий катод випромінює електрони, які внаслідок прикладеної високої додатної напруги до аноду (20 ÷ 60 кВ) прискорюються сильним електричним полем. Для того, щоби довжина вільного пробігу електронів була достатньо високою, рентгенівські трубки відкачують до вакууму $< 10^{-3}$ Па. Внаслідок

Анод	Ag	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
$\lambda_{K\alpha}, 10^{-10} \text{ м}$	0.5609	0.7107	1.5418	1.6591	1.7902	1.9373	2.2909
$\lambda_{K\beta}, 10^{-10} \text{ м}$	0.4970	0.6323	1.3922	1.5001	1.6207	1.7565	2.0848

Оскільки трубка одночасно випромінює як характеристичне, так і широкий спектр поліхроматичних випромінювань, були розроблені відповідні методи фільтрації небажаних компонентів випромінювання. Вони базуються на застосуванні поглинаючих фільтрів, кристалічних монохроматорів і енергодисперсних детекторів.

Чим коротша довжина хвилі випромінювання, тим глибше воно проникає у взірець. Для дослідження структури приповерхневих шарів доцільно використовувати довгохвильове випромінювання та навпаки, короткохвильове випромінювання, головним чином, використовують для дослідження об'єму. Однак слід враховувати те, що зі зростанням довжини хвилі також зменшується кількість можливих порядків інтерференції рентгенівських променів (кількість ліній на рентгенограмі).

Довжину хвилі рентгенівського випромінювання вибирають таким чином, щоби повністю усунути флуоресцентне випромінювання. Явище флуоресценції веде до значного підсилення розсіяного випромінювання та затруднює виявлення інтерференційних максимумів. Флуоресцентне випромінювання виникає в тому випадку, коли атомний номер (порядковий номер у періодичній системі) матеріалу анода лише ненабагато перевищує атомний номер матеріалу взірця. Тому вибирають такі рентгенівські трубки, матеріал яких має атомний номер менший, рівний або набагато більший порівняно з атомним номером матеріалу взірця.

Для реєстрування рентгенівських променів використовують різноманітні детектори, дія яких базується на певній взаємодії між рентгенівськими

Таблиця 4.1. Характеристики детекторів

Детектор		Особливості
1)	Люмінесцентний екран	Застосовується лише для юстування; ефективність майже 100%; використовується для довжин хвиль $\leq 0,15 \text{ мкм}$; має місце дисперсія за енергією
2)	Сцинтиляційний лічильник	
3)	Рентгенівська плівка	Довга експозиція (години); великі затрати на оброблення плівки; одночасне спостереження кутового та азимутального розподілу інтенсивності
4)	Іонізаційна камера	Непридатна для рентгеноструктурних досліджень
5)	Лічильник Гейгера	Придатний для дослідження з невисокою точністю
6)	Пропорційний лічильник	Ефективність $60 \div 80\%$
7)	Напівпровідникові детектори	Дисперсія за енергією; необхідно охолодження рідким азотом; ефективність наближається до 100%

променями та речовиною. Характеристики типових детекторів рентгенівських променів наведено в табл. 4.1. З цієї таблиці видно, що перевагу мають напівпровідникові детектори.

4.2. Дифракція рентгенівських променів на кристалічній ґратці напівпровідникових структур

Дифракція рентгенівських променів, нейтронів та електронів зумовлена пружним розсіюванням іонами чи атомами кристалічної ґратки проникаючого в матеріал випромінювання. Залежно від виду випромінювання його взаємодія з елементом ґратки має різний характер. Розрізняють пружне та непружне розсіювання рентгенівських променів, нейтронів чи електронів.

Пружне розсіювання відбувається у випадку:

- рентгенівського опромінювання електронних оболонок елементів ґратки в результаті взаємодії електромагнітного поля випромінювання з від'ємно зарядженими електронами;
- електронного опромінювання внаслідок руху електронів у потенціальному полі атомних остовів ґратки і завдяки кулонівській взаємодії від'ємно заряджених електронів з позитивно зарядженим атомним остовом;
- нейтронного опромінювання внаслідок взаємодії нейтронів з атомними ядрами або магнітного моменту нейтрона з магнітним моментом електронної оболонки.

У результаті такої взаємодії змінюється напрям поширення електромагнітної хвилі, що проявляється в відхиленні від законів геометричної оптики, тобто електромагнітна хвиля здатна огинати перешкоди. Таке явище називається дифракцією. Періодичне розміщення елементів кристалічної ґратки призводить до того, що в певних напрямках поширення дифрагованої хвилі появляється різниця фаз, кратна довжині хвилі. В результаті цього інтенсивність розсіяного випромінювання в таких напрямках підсилюється, в той час як в інших напрямках – послаблюється. Таке явище називається інтерференцією. Обидва явища, зазвичай, проявляються нероздільно; більше того, явище дифракції часто трактують, як випадок інтерференції обмежених у просторі хвиль. Саме тому під явищем дифракції рентгенівських хвиль слід розуміти також і їхню інтерференцію.

Під час проникнення рентгенівського, електронного чи нейтронного випромінювання в тверде тіло відбувається не тільки пружне, але і непружне розсіювання. Воно пов'язано з втратою енергії випромінювання і не сприяє дифракції. Інтенсивність процесу непружної взаємодії визначає проникаючу здатність випромінювання для даної речовини. Крім того, глибина проникнення випромінювання в речовину сильно залежить від виду цього випромінювання. Так, наприклад, за допомогою сильного, винятково непружного розсіювання електронів можна досліджувати приповерхневі шари, тонші від 1 мкм. Для рентгенівського випромінювання глибина проникнення становить декілька десятків мікрон, а нейтронне випромінювання здатне проникати у взірєць на глибину до декількох сантиметрів.

Тому для завдань структурного аналізу важливе значення має вибір виду

випромінювання. Для дослідження тонких шарів і таких невеликих об'єктів, як наприклад, сегрегації або включення, необхідно застосовувати електрони, глибина проникнення яких у взірець незначна і які легко піддаються фокусуванню. Нейтронне опромінення слід застосовувати з метою отримання усереднених значень параметрів взірців великого об'єму або у разі дослідження центрів розсіювання з майже однаковими атомними номерами. У всіх інших випадках перевагу має рентгенівське випромінювання.

Опишемо дифракцію та інтерференцію рентгенівських променів у твердому тілі через індекси Міллера, які є основними параметрами площин кристалічної ґратки. Оскільки дифракція рентгенівських променів, як було показано вище, відбувається на площинах кристалічної ґратки, то для проведення рентгеноструктурного аналізу необхідно знати та розуміти системи позначень цих площин і відповідних їм величин.

На рис. 4.2 показана площина ґратки в ортогональній кристалічній системі, яка перетинає кристалографічні осі на відстанях $m \cdot a$, $n \cdot b$ та $p \cdot c$ від початку координат (a , b , c – сталі ґратки). Положення площини відносно кристалографічних осей характеризується направляючими косинусами до цієї площини:

$$\begin{cases} \cos \alpha = d/(m \cdot a); \\ \cos \beta = d/(n \cdot b); \\ \cos \gamma = d/(p \cdot c). \end{cases} \quad (4.1)$$

Це означає, що добутки направляючих косинусів на відповідну сталу ґратки є пропорційні оберненим величинам відрізків на осях, тобто

$$\frac{a \cdot \cos \alpha}{d} : \frac{b \cdot \cos \beta}{d} : \frac{c \cdot \cos \gamma}{d} = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}.$$

Оскільки величини m , n та p – цілі числа, то користуватися оберненими їм величинам не завжди зручно, тому використовують кратні значення, які отримують в такий спосіб:

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{m \cdot n \cdot p}{m} : \frac{m \cdot n \cdot p}{n} : \frac{m \cdot n \cdot p}{p} = (n \cdot p) : (m \cdot p) : (m \cdot n) = h : k : l.$$

Величини h , k , l називаються індексами Міллера і завжди набувають цілочисельних значень. Однак слід пам'ятати, що індекси h , k , l не є

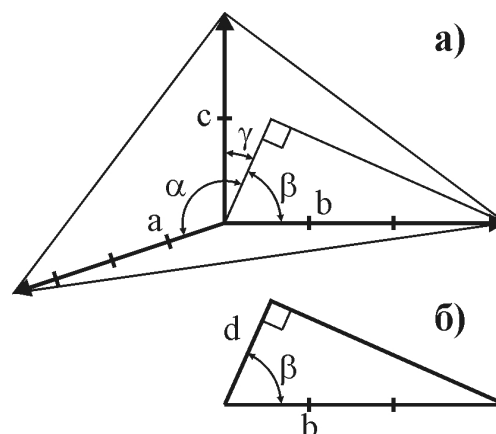


Рис. 4.2. Площина кристалічної ґратки твердого тіла: а) зв'язок між положенням площини, сталими ґратки a , b , c і кутами α , β , γ між нормаллю до площини та кристалографічними осями; б) розрахунок міжплощинної відстані d

відповідними добутками $n \cdot p$, $m \cdot p$ та $m \cdot n$, а тільки пропорційні їм. Правильним є таке визначення: індекси Міллера – цілочисельні, такі, що не містять загального дільника, величини, обернено пропорційні відстаням, які площина кристалічної ґратки відтинає від кристалографічних осей. Якщо площина перетинає кристалографічну вісь у нескінченності, то відповідний цій осі індекс Міллера рівний нулю.

Введення індексів Міллера означає, що тепер сімейство всіх паралельних площин ґратки характеризується однією сукупністю координат, тобто єдиним прототипом цих площин. Координати (m', n', p') цього прототипу обернено пропорційні індексам Міллера: $m'=1/h$, $n'=1/k$, $p'=1/l$ і не обов'язково цілочисельні. Відстань між будь-якими двома суміжними паралельними площинами ґратки дорівнює відстані прототипу від початку кристалографічних осей. Для обчислення відстані d використаємо відоме співвідношення тригонометрії між кутами α , β та γ (рис. 4.2):

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1. \quad (4.2)$$

Якщо тепер підставити в (4.2) значення косинусів кутів з рівняння (4.1), то отримаємо рівняння:

$$d^2 \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = 1 \quad \text{або} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.3)$$

яке пов'язує індекси Міллера і міжплощинну відстань в ортогональній ґратці.

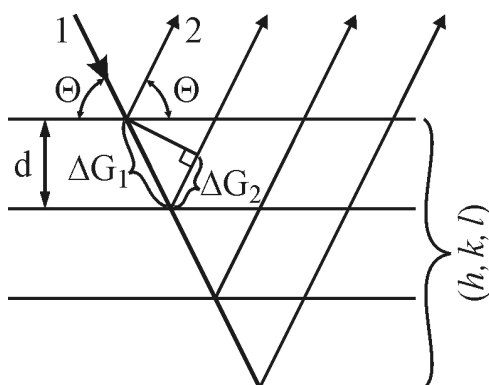


Рис. 4.3. Бреггівське відбивання на площинах кристалічної ґратки. Первинний (1) та відбитий (2) промені.

Для пояснення явища дифракції використаємо підхід Бреггів (Генрі та Лоуренса Бреггів), який полягає в тому, що дифракцію можна розглядати як результат інтерференції рентгенівських променів, відбитих від площин кристалічної ґратки. Ці площини являють собою паралельні поверхні, які розташовані на однакових відстанях одна від одної та пронизують кристалічну ґратку в різних напрямках. Відбиті від паралельних площин вторинні хвилі інтерферують між собою, тому що вони мають сталу різницю фаз ΔG , як видно з рис. 4.3.

Максимум інтерференції можливий тільки в тому випадку, якщо різниця фаз між двома вторинними хвилями, відбитими від сусідніх паралельних площин, буде кратна довжині хвилі λ рентгенівського випромінювання. З рис. 4.3 випливає, що така різниця фаз

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2, \quad (4.4)$$

де $\Delta G_1 = d/\sin \Theta$, $\Delta G_2 = \Delta G_1 \cdot \cos(180 - 2\Theta)$. Підставивши значення ΔG_2 і ΔG_1 в рівняння (4.4), отримаємо:

$$\Delta G = \frac{d}{\sin\Theta} [1 + \cos(180^\circ - 2\Theta)], \Rightarrow \Delta G = \frac{d}{\sin\Theta} [1 - \cos 2\Theta] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G = \frac{d}{\sin\Theta} [1 - \cos^2 \Theta + \sin^2 \Theta], \Rightarrow \Delta G = 2d \sin \Theta. \quad (4.5)$$

Враховуючи умови інтерференції $\Delta G = n \cdot \lambda$, запишемо рівняння Бреггів у такому вигляді:

$$2d \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad (4.6)$$

яке є фундаментальним рівнянням рентгеноструктурного аналізу (В російськомовній літературі воно називається рівнянням Вульфа-Брегга).

Рівняння Бреггів пояснює процес дифракції лише з точки зору геометрії та не дає можливості зробити висновки щодо поширення рентгенівського випромінювання в кристалі. Умовою отримання бреггівського відбивання є наявність у кристалі достатньо великих когерентних ділянок, під якими розуміють такі ділянки, в яких атоми розміщені точно періодично. Порушення періодичності одночасно порушує когерентність. Чітко виражені дифракційні явища можна спостерігати тільки на кристалах із ділянками когерентності, більшими від 10 нм.

На противагу оптичному, бреггівське відбивання має місце тільки тоді, коли виконується умова (4.6). Тому для бреггівського відбивання часто використовують термін "локальне відбивання". Це означає, що монохроматичне випромінювання з довжиною хвилі λ відібив'ється під кутом Θ (кутом падіння) тільки тоді, коли міжплощинна відстань в кристалі буде задовільняти умову

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \Theta}. \quad (4.7)$$

Таким чином, згідно з (4.7) з поліхроматичного пучка променів під кутом Θ відібив'ються промені тільки з певною довжиною хвилі. З іншого боку, оптичне відбивання здійснюється лишень від зовнішньої площини, тоді як у випадку бреггівського (рис. 4.3) в процесі відбивання бере участь уже весь об'єм кристала. Тому тут можна говорити про об'ємне відбивання. Товщина відбиваючого шару залежить від поглинаючих властивостей матеріалу, а також від типу та довжини хвилі.

Із рівняння Бреггів можна визначити тільки величину міжплощинної відстані. Для визначення положення відбиваючих площин у кристалі та кутів між ними слід розглянути додаткові співвідношення. З метою опису величини міжплощинної відстані та напряму нормалі до площини з кожним сімейством площин (h, k, l) кристала співставляють вектор \vec{h}_{hkl} (\vec{h}), який має такі властивості:

- вектор \vec{h} перпендикулярний відповідним площинам;
- абсолютна величина вектора \vec{h} рівна або кратна $1/d$, (d – міжплощинна відстань);
- вектор $\lambda \cdot \vec{h}$ являє собою зміну хвильового вектора падаючого променя в результаті дифракції на ґратці кристала (рис. 4.4):

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \lambda \cdot \vec{h}, \quad (4.8)$$

де \vec{S}_0 – падаючий, а \vec{S} – розсіяний промені. Якщо розсіювання абсолютно пружне, тобто $|\vec{S}| = |\vec{S}_0|$, то очевидно (рис. 4.4), що вектор \vec{h} перпендикулярний відбиваючим площинам (h, k, l) . Якщо вважати $|\vec{S}| = |\vec{S}_0| = 1$, то рівняння Бреггів записується у такому вигляді:

$$\lambda |\vec{h}| = 2 \cdot \sin \Theta = \frac{n \cdot \lambda}{d} \quad \text{або} \quad |\vec{h}| = \frac{n}{d} = \frac{1}{d_n}. \quad (4.9)$$

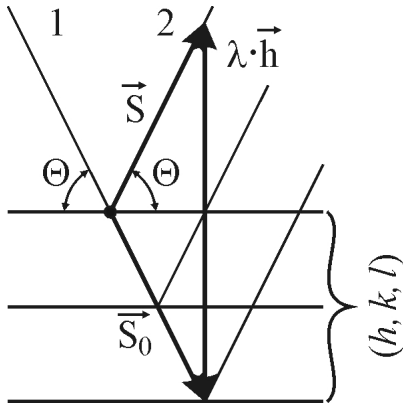


Рис. 4.4. Векторне рівняння Бреггів: 1) падаючий промінь; 2) відбитий промінь

Таким чином, рівняння (4.8) визначає як міжплощинну відстань, так і розміщення площин, оскільки зміна хвильового вектора променя внаслідок дифракції повністю визначається будовою кристалічної ґратки. Тому для визначення розміщення відбиваючих площин достатньо реєструвати значення кута Θ , який задовільняє умову (4.9). Це дозволяє визначити, зокрема, взаємне розміщення відбиваючих площин та зовнішньої поверхні кристала.

Тепер всім можливим сімействам площин $(h, k, l)_i$ кристала поставимо у відповідність

сукупність векторів \vec{h}_i , виберемо загальний початок і розглянемо тільки положення кінця цих векторів. В результаті кожному сімейству площин кристала буде поставлена у відповідність одна точка (один вузол), сукупність яких утворює обернену ґратку кристала. Обернена ґратка кристала в загальному вигляді не збігається з реальною просторовою ґраткою; зберігається тільки її симетрія. Елементарні комірки прямої та оберненої ґратки також відрізняються. Елементарна комірка оберненої ґратки будується на одиничних базових векторах \vec{b}_1 , \vec{b}_2 та \vec{b}_3 , які залежать від значень одиничних векторів \vec{a}_1 , \vec{a}_2 та \vec{a}_3 елементарної комірки просторової ґратки та визначаються такими співвідношеннями:

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (4.10)$$

Можна зауважити, що $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 0$, якщо $i \neq j$ та $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 1$, якщо $i = j$, тобто кожний базовий вектор елементарної комірки оберненої ґратки перпендикулярний до двох інших аналогічних векторів просторової ґратки. Тоді вектор \vec{h} може бути записаний через одиничні вектори оберненої ґратки:

$$\vec{h} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (4.11)$$

де коефіцієнти пропорційності h, k, l є індексами Міллера.

Крім індексів Міллера (h, k, l), у рентгеноструктурному аналізі часто використовують так звані індекси Лауе h_1, h_2, h_3 . Вони пропорційні індексам Міллера: $h_1 = n \cdot h$, $h_2 = n \cdot k$, $h_3 = n \cdot l$, де n – ціле число, яке характеризує порядок інтерференції. Наприклад, відбивання з індексами інтерференції (Лауе) (200) і (300) відповідають інтерференції 2-ого і 3-ого порядку на площинах ґратки з індексами Міллера (h, k, l) = (100).

Для опрацювання дифракційних рентгенограм можна використовувати як індекси інтерференції (Лауе), так і індекси Міллера. Кожен із видів індексів має свої переваги для розв'язування певних конкретних рентгеноструктурних завдань. У разі використання індексів інтерференції рівняння Бреггів набуває простішого вигляду:

$$2d_n \cdot \sin\Theta = \lambda. \quad (4.12)$$

Якщо порівняти (4.12) і (4.7), то можна побачити, що $d_{hkl} = n \cdot d_{h_1 h_2 h_3}$.

Перевага застосування індексів інтерференції полягає в тому, що порядок інтерференції не потрібно визначати окремо за допомогою спеціального розрахунку. З іншого боку, перехід до індексів Міллера необхідний тільки тоді, коли потрібно отримати інформацію щодо симетрії ґратки.

Для прикладу, розглянемо просту кубічну ґратку, стала якої $a = |a_1| = |a_2| = |a_3| = 0,5 \text{ нм}$. (рис. 4.5). Для оберненої ґратки визначимо $\vec{b}_1 = [(0,5 \text{ нм} \cdot \vec{j}) \times (0,5 \text{ нм} \cdot \vec{k})] / (0,125 \text{ нм}^3) = 2 \text{ нм}^{-1} \cdot \vec{i}$, в аналогічний спосіб

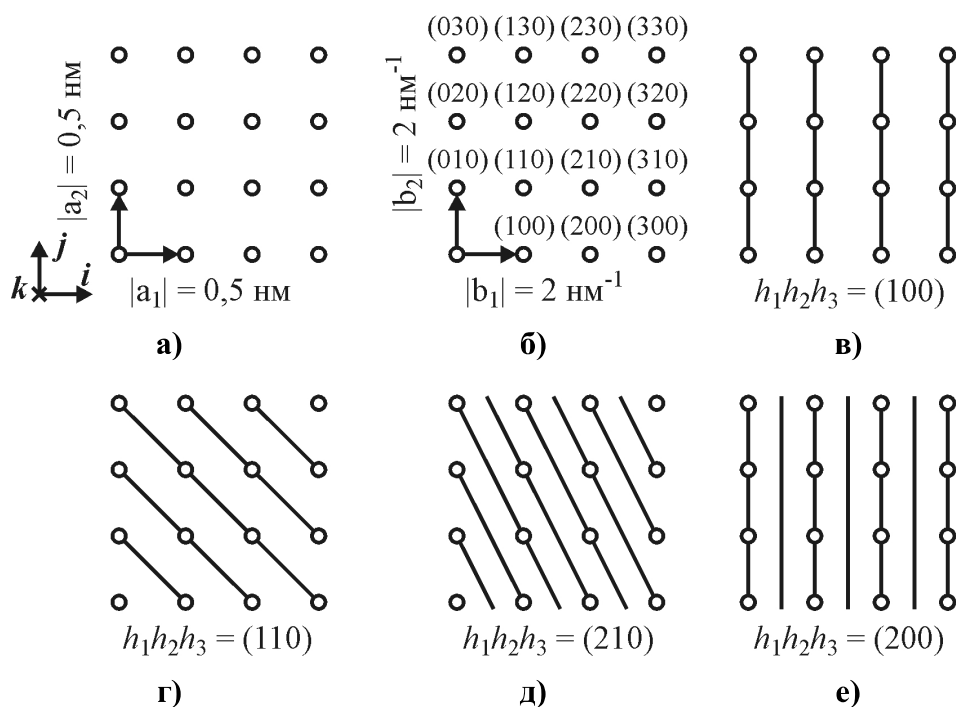


Рис. 4.5. Взаємозв'язок між просторовою (а) і оберненою (б) ґратками. Площини в просторовій ґратці: в) (100), г) (110), д) (210), е) (200) та відповідні їм вузли в оберненій ґратці (б)

$\vec{b}_2 = 2 \text{ нм}^{-1} \cdot \vec{j}$ та $\vec{b}_3 = 2 \text{ нм}^{-1} \cdot \vec{k}$. Вектори оберненої ґратки паралельні векторному добутку відповідних двох векторів прямої ґратки. Оскільки в прямій кубічній ґратці одиничні вектори \vec{a}_i перпендикулярні між собою, то очевидно, що одиничні вектори \vec{b}_i оберненої ґратки також перпендикулярні між собою та паралельні відповідним векторам \vec{a}_i . Сукупності відбиваючих площин просторової ґратки та відповідні їм вузли оберненої ґратки позначені за допомогою індексів інтерференції (Лауе), як показано на рис. 4.5.

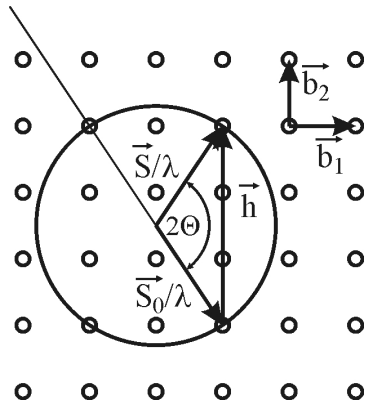


Рис. 4.6. Сфера Евальда

Векторному рівнянню Бреггів $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda = \vec{h}$ можна надати просту геометричну інтерпретацію, яка називається побудовою Евальда. Вона еквівалентна побудові, показаній на рис. 4.4, однак здійснюється в просторі оберненої ґратки. Розглянемо інтерференційну картину, створювану кристалом, на який падає монохроматичний паралельний пучок рентгенівських променів (рис. 4.6). Напрямок падіння первинного променя задає вектор \vec{S}_0/λ , який має абсолютну величину рівну $1/\lambda$. Вектор \vec{S}_0/λ закінчується на деякому вузлі оберненої ґратки, а вектор \vec{h} починається з цього вузла (в просторовій ґратці це відповідає умові падіння променя \vec{S}_0 на сімейство кристалографічних площин). Як і на рис. 4.4, обидва вектори \vec{S}/λ та \vec{S}_0/λ на рис. 4.6 мають загальну початкову точку, а кут між ними становить 2Θ , причому $0 \leq 2\Theta \leq 180^\circ$. Проведемо коло з центром у початковій точці векторів \vec{S}/λ і \vec{S}_0/λ з радіусом $R = \vec{S}/\lambda$. Це коло є геометричним місцем усіх можливих кінцевих точок вектора \vec{S}/λ . Якщо перейти до об'ємного зображення, то коло перетвориться в поверхню (сферу) Евальда, яка буде геометричним місцем усіх можливих кінцевих точок вектора \vec{S}/λ .

Оскільки, відповідно до (4.8), різниця векторів \vec{S}/λ і \vec{S}_0/λ дорівнює вектору \vec{h} , а сукупність векторів \vec{h}_i утворює обернену ґратку, то сфера Евальда тим самим визначає умови дифракції рентгенівських променів. Якщо тепер сумістити початок оберненої ґратки (000) з кінцем вектора \vec{S}_0/λ , який лежить на сфері Евальда, то умова дифракції виконується тоді, коли через вузол оберненої ґратки, що відповідає вектору \vec{h} , також проходить поверхня сфери Евальда.

За допомогою сфери Евальда можна також класифікувати методи проведення рентгеноструктурних досліджень. Якщо для дослідження монокристалів змінити деякі елементи побудови сфери Евальда, то в кожному

Таблиця 4.2. Методи дослідження монокристалів

№ п/п	Змінні параметри	Вид випромінювання	Особливості досліджуваного об'єкту	Методи	Призначення
1	-	Монохроматичний паралельний пучок	Рухомий або нерухомий монокристал	Рентгенівська топографія	Недосконаlostі будови кристала
2	Довжина хвилі	Поліхроматичний паралельний пучок	Нерухомий монокристал або монокристалічні ділянки ($\varnothing_{\min} = 100$ мкм)	Метод Лауе	Симетрія кристалів, орієнтація і недосконаlostі будови
3	Напрямок випромінювання	Монохроматичний розбіжний пучок	Монокристалічні ділянки ($5 \div 100$ мкм), нерухомий монокристал	Метод Косселя і ширококутова техніка	Параметри ґратки кристалів
4	Положення кристала	Монохроматичний паралельний пучок	Монокристал у вигляді стовпчика $\varnothing = 1$ мм, монокристал, що обертається	Методи обертання кристала, Вайсенберга, гоніометра	Параметри ґратки, орієнтації, дефекти

конкретному випадку можна отримати певний ряд інформативних інтерференційних максимумів. В табл. 4.2 наведена класифікація таких методів дослідження, які є основою сучасного рентгеноструктурного діагностування структур ВІС.

Більшість матеріалів, які використовують у технології ВІС – полікристали. Це означає, що для дослідження таких матеріалів слід розробити методи, відмінні від методів дослідження монокристалів. Тому постає завдання розроблення моделі інтерференції в полікристалі. Тут необхідно вирішити два важливі питання:

- 1) Яка геометрія дифракції в полікристалах?
- 2) Які кристаліти полікристала беруть участь у відбиванні?

Для вирішення поставленого завдання скористаємось векторним рівнянням Бреггів (4.8). Розглянемо конкретний вектор $\overrightarrow{h_{hkl}}$, який належить усім кристалітам взірця. Оскільки кожний кристаліт має свою орієнтацію відносно об'єму полікристала, то у відповідних кристалітах векторів $(\overrightarrow{h_{hkl}})_i$ результуючі напрями відрізнятимуться. Тут можна виділити такі два загальні випадки:

- а) довжини всіх векторів $(\overrightarrow{h_{hkl}})_i$ однакові;
- б) всі вектори $(\overrightarrow{h_{hkl}})_i$ виходять з однієї точки.

Розглянемо ідеальний полікристал, в якому кристаліти розподілені статистично рівномірно. Вважатимемо також, що в об'ємі взірця, який

збуджений первинним випромінюванням, є багато кристалітів. Тоді сукупність усіх векторів $(\vec{h}_{hkl})_i$ дає сферу. Якщо в побудові сфери Евальда положення сімейства площин монокристала характеризувалось лише однією точкою, то в ідеальному полікристалі цим площинам відповідатиме деяка сфера. Така сфера полярного комплексу називається сферою оберненої ґратки; іншими словами, вузлом оберненої ґратки полікристала є сфера радіуса $1/d_n = |h_i|$, а її поверхня у випадку ідеального полікристала буде рівномірно покрита відповідними точками.

Будуючи сферу Евальда полікристала (на відміну від монокристала) розглядають не точки оберненої ґратки, які лежать на сфері Евальда (1), а її перетин зі сферою вузла оберненої ґратки (2), який являє собою коло (4), що називається колом відбивання (дебаєвське кільце) (див. рис. 4.7). Якщо з'єднати точки цього кола з центрами сфери Евальда і вузла оберненої ґратки, то отримаємо деякий конус (3), про який можна зробити такі висновки:

1. Лінії (3), що з'єднують центр сфери Евальда з точками дебаєвського кільця (4), являють собою суму променів, відбитих від площин (h, k, l) усіх кристалітів, і складають бічну поверхню конуса. Віссю дебаєвського конуса є первинний промінь, а кут при його вершині становить 4Θ .

2. Лінії (5), що з'єднують центр сфери вузла оберненої ґратки полікристала і точки дебаєвського кільця (4), характеризують нормалі до відбиваючих площин (h, k, l) ґраток усіх кристалітів. Вони також описуються бічною поверхню конуса. Віссю цього конуса також є первинний промінь, а кут при вершині становить $\pi - 2\cdot\Theta$ (див. рис. 4.8, а). Рис 4.8, б демонструє, що кут між первинним променем та відбиваючою площиною повинен завжди бути рівним Θ . Таким чином, можна зв'язати між собою модель сферичних вузлів оберненої ґратки полікристала та векторне рівняння Бреггів.

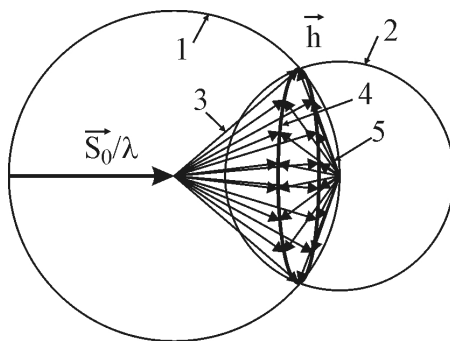


Рис. 4.7. Модель полярного комплексу полікристала

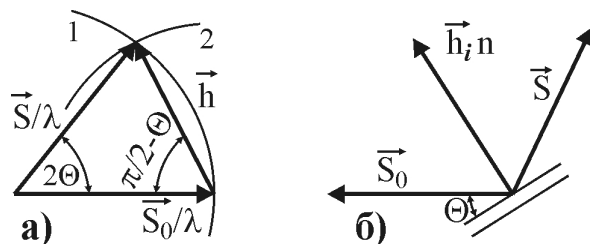


Рис 4.8. Взаємозв'язок між сферою вузла оберненої ґратки полікристала і рівнянням Бреггів. а) перетин сфер на рис. 4.7; б) умови дифракції. 1) сфера Евальда; 2) сфера вузла оберненої ґратки

Якщо необхідно поширити модель на всі можливі площини від (h_1, k_1, l_1) до (h_n, k_n, l_n) , то для кожного виду площин (h_i, k_i, l_i) слід побудувати сферу радіуса $|h_i|$ (рис 4.8, б). Тоді отримуємо систему концентричних сфер, які, перетинаючись зі сферою Евальда, утворюють систему концентричних кіл.

4.3. Дослідження полікристалічних взірців

Вже зазначалося вище (п. 4.2), що більшість технічних матеріалів являють собою полікристали. Як і у випадку монокристалів, структура окремих кристалітів полікристала становить значний інтерес. Однак щодо технічних матеріалів, на перший план постають питання реальної структури – розподіл точкових дефектів, густин дислокацій та стан напружень, особливо у шаруватих структурах, оскільки саме недосконалості кристалічної ґратки змінюють властивості цих матеріалів у широких межах. Іншим важливим чинником, який впливає на властивості монокристалічних матеріалів, є їхня структура. Розглянемо тепер, яку інформацію щодо полікристала можна отримати, якщо рентгенівське або інше високоенергетичне випромінювання дифрагує на полікристалічному взірці.

Згідно з рівнянням Бреггів (4.7) на площинах різних типів (h_n, k_n, l_n) виникають відбивання різної інтенсивності під відповідними кутами Θ_n ($n = 1, 2, \dots$). Тоді функція

$$I_n = f(\Theta_n) \quad (4.13)$$

визначає радіальний (кутовий) розподіл інтенсивності. Вона дозволяє ідентифікувати всі фази, що входять до складу структури. За допомогою сферичної моделі вузлів оберненої ґратки описується геометрія всіх променів \vec{S} , дифрагованих на площинах полікристала. Внаслідок різноманітних орієнтацій окремих кристалітів (зерен) дифраговані промені утворюють поверхню конуса. Віссю цього конуса є первинний промінь \vec{S}_0 , вершина конуса збігається зі збудженою первинним променем ділянкою взірця, а кут при вершині конуса (4Θ) в чотири рази більший від кута відбивання Θ . Якщо тепер цей дебаєвський конус зареєструвати на плоскій плівці, розміщеній перпендикулярно первинному променю, то отримаємо дифракційне дебаєвське кільце (рис. 4.9). Інтенсивність уздовж інтерференційного кільця

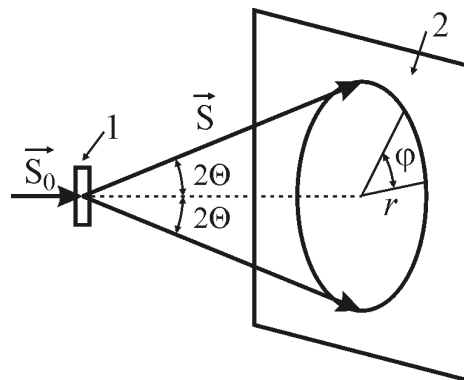


Рис. 4.9. Азимутальний розподіл інтенсивності падаючого рентгенівського променя: 1) взірець, 2) плоска плівка

$$I = I(\varphi, r = \text{const}) = I(\varphi), \quad (4.14)$$

де φ і r – полярні координати, будемо називати азимутальною інтенсивністю.

Розподіл азимутальної інтенсивності дає інформацію щодо розподілу зерен за розмірами, текстури та орієнтаційних співвідношень між окремими зернами. Азимутальний розподіл за кутом φ та розподіл інтенсивності за кутом Θ є функціями, які визначають структуру полікристала. Реальна структура зерна на такі розподіли фактично не впливає.

Якщо необхідно отримати інформацію щодо реальної будови кристалітів, то слід аналізувати всю підструктуру в цілому. Детальний аналіз

рефлексів показує, що їхня інтенсивність не обмежується певним кутом Θ_0 , відбивання спостерігаються також у діапазоні кутів $\Theta_0 \pm \Delta\Theta$, $\Delta\Theta \ll \Theta_0$. Така ситуація враховується шляхом введення функції розподілу інтенсивності рефлексу:

$$I(\Theta_0 \pm |\Delta\Theta|) = f(\Theta_0 \pm |\Delta\Theta|), \quad 0 < |\Delta\Theta| \ll \Theta. \quad (4.15)$$

Знання положення максимуму цієї функції є необхідним для прецизійного визначення сталої ґратки. Оскільки на величину сталої ґратки можуть впливати точкові дефекти кристалів (атоми заміщення та вакансії), то виникає необхідність дослідження цих точкових дефектів. Якщо положення максимуму за різних кутів падіння Θ первинного кута на поверхню взірця змінюється, то можна визначити величину напружень у взірці (оскільки дефекти спотворюють ґратку і є причиною виникнення напружень). Профіль функції розподілу інтенсивності рефлексів у взірці також є важливим параметром, оскільки дозволяє визначити густину дислокацій. Значне зменшення розмірів ділянок когерентного розсіювання в кристалах і наявність неоднорідностей у твердому розчині призводить до збільшення ширини (профілю) рентгеновської лінії. До того ж інтегральна інтенсивність $I_{\text{заг}}$, яка являє собою інтеграл функції розподілу інтенсивності рефлексу (4.14) у вигляді

$$I_{\text{заг}} = \int_{\Theta - \Delta\Theta}^{\Theta + \Delta\Theta} I(\Theta \pm |\Delta\Theta|) d\Theta \quad (4.16)$$

дає вже нам параметр, що характеризує структуру та дозволяє проводити якісний і кількісний фазовий аналіз.

Розглянемо тепер техніку отримання рентгенограм. У табл. 4.3 наведено

Таблиця 4.3. Методи дослідження полікристалів

№ п/п	Метод	Реєстрований розподіл інтенсивностей	Вимоги до взірця
1	Плоска плівка на просвіт	Азимутальний розподіл	Компактний взірець
2	Плоска плівка на відбивання	Азимутальний розподіл	Компактний взірець, особливих вимог до геометрії взірця немає, можливе дослідження великих взірців
3	Метод Дебая-Шеррера	Кутовий розподіл інтенсивності, частковий азимутальний розподіл	Порошкова проба, компактні взірці, дріт діаметром до 1 мм
4	Дифрактометричний метод з лічильником	Кутовий розподіл інтенсивності, розподіл інтенсивностей відбивання	Компактні взірці з плоскою поверхнею (шліфованою або нешліфованою), порошкові проби

огляд найпоширеніших методів рентгеноструктурного аналізу полікристалів. За способом реєстрування дифрагованого випромінювання розрізняють методи, де в якості детектора використовують фотоплівку або лічильник рентгенівських фотонів. Якщо не існує жодних обмежень, зумовлених характером матеріалу взірця чи характером необхідної інформації щодо нього, то перевагу віддають дифрактометричному методу з лічильником. Причиною цього є простіша процедура опрацювання рентгенограм, отриманих на дифрактометрі. Згідно з нею, одночасно реєструють значення інтенсивності дифрагованого випромінювання та відповідного кута дифракції, а отриману інформацію безпосередньо опрацьовують за допомогою відповідного апаратного обладнання та програмного забезпечення методу.

Аналізуючи найважливіші методи реєстрування дифрактограм, наведені в табл. 4.3, можемо зробити висновок, що не існує способу, який би мав перевагу над іншими.

На рис. 4.10 схематично показані окремі методи дослідження та вигляд відповідних рентгенограм і дифрактограм. Отримані на рентгенограмах і дифрактограмах ділянки взірців виділені на сфері проекцій жирними лініями. З рис. 4.10 можна зробити два важливі висновки:

1. Не існує методу, який дозволяв би одночасно реєструвати як азимутальний (за кутом ϕ), так і за кутом Θ розподіли інтенсивностей.

2. Недоліком дифрактометричного методу є те, що тільки незначна доля всіх зерен взірця бере участь у формуванні дифракції. Якщо в результаті вимірювань треба отримати кількісні висновки, то необхідною умовою є рівномірний розподіл орієнтацій великої кількості кристалітів по всій сфері вузла оберненої ґратки.

Рентгенівський дифрактометр вимагає детального опису, оскільки переважна кількість рентгенодифракційних досліджень здійснюється саме дифрактометричним методом. В якості детекторів випромінювання використовують пропорційні лічильники Гейгера-Мюллера, а також сцинтиляційні лічильники. Геометрія випромінювання відповідає принципу фокусування Бреґга-Брентано. Рис. 4.11 демонструє хід променів, розміщення фокуса трубки, взірця та детектора випромінювання для схеми Бреґга-Брентано.

У цій схемі для обмеження розходження рентгенівського променя використовують горизонтальні та вертикальні діафрагми. Основна особливість конструкції дифрактометра полягає в тому, що взірець розміщується в центрі круга гоніометра, а детектор, який реєструє дифраговане рентгенівське випромінювання – на крузі гоніометра. На відміну від фотопластинки, реєстрування відбивання рентгенівських променів здійснюється не одночасно для всіх можливих інтерференційних кутів Θ , а послідовно. Під час реєстрування взірець повертається з кутовою швидкістю, вдвічі меншою, ніж кутова швидкість детектора. Завдяки цьому, нормалі до взірця завжди утворюють кут $(90^\circ - \Theta)$ з первинним і відбитим променями. Відбивання здійснюється від тих площин кристалічної ґратки, які розміщені паралельно поверхні взірця (рис. 4.10, г).

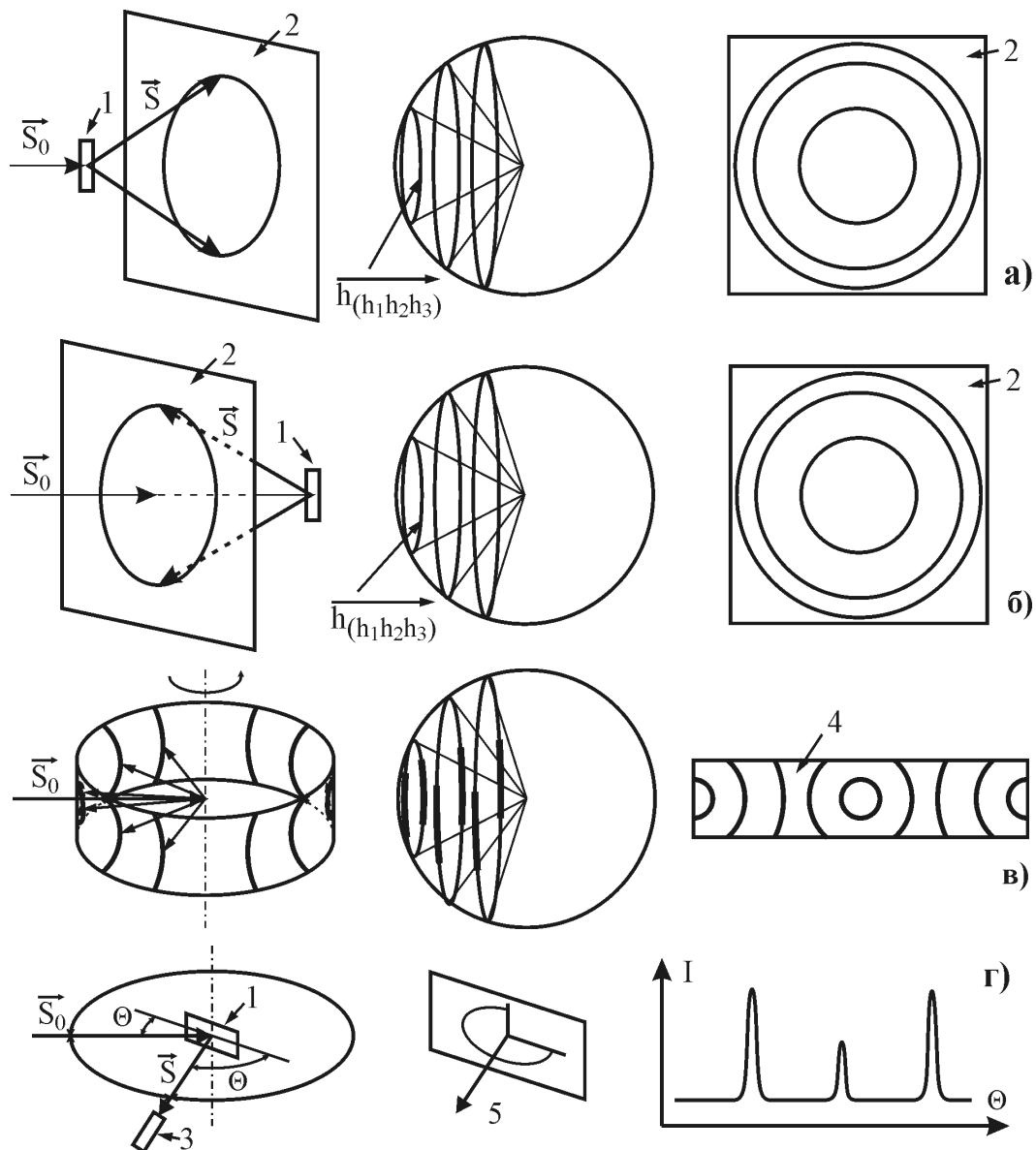


Рис. 4.10. Схеми реєстрування дифрактограм для полікристалів: а) на плоску плівку на просвіт; б) на плоску плівку відбитими променями; в) метод Дебая-Шеррера; г) дифрактометричний метод. 1) взірець; 2) плівка; 3) детектор; 4) дебаєграма; 5) відбиваючі площини, паралельні поверхні взірця

Особливість фокусування за принципом Брегга-Брентано полягає в тому, що фокус трубки, взірець та щілина детектора є точками кола фокусування, до того ж поверхня взірця дотична до цього кола, радіус якого $r_f = R / \sin \Theta$, де R – радіус круга гоніометра. Використання такої схеми фокусування променя дає велику перевагу – на взірець падає абсолютно розбіжний пучок променів, які після відбиття знову сходяться в одну точку – вікно детектора (рис. 4.11). Така схема працює за правилами геометричної оптики і не вимагає

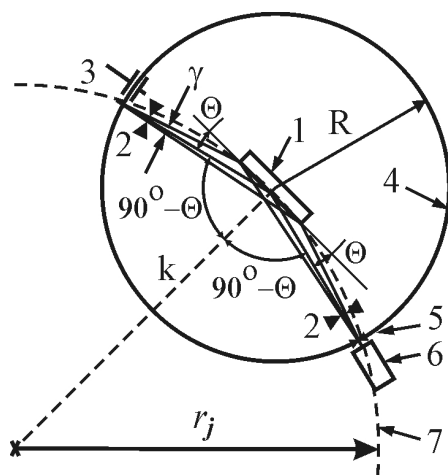


Рис. 4.11. Хід променів в схемі дифрактометричного методу Брегга-Брентано: 1) взірець; 2) щілини; 3) фокус трубки; 4) круг гоніометра; 5) щілина детектора; 6) детектор; 7) коло фокусування

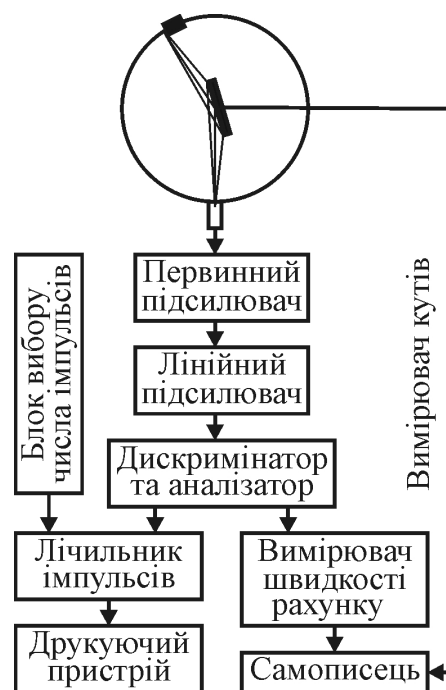


Рис. 4.12. Блок-схема сучасного дифрактометра

додаткових пристроїв фокусування. Крім того, результати вимірювань не залежать від випадкових змін структури взірця завдяки його значній відбиваючій поверхні. Блок-схему сучасного дифрактометра демонструє рис. 4.12, з якого видно, що для реєстрування рентгенівських квантів можливі два способи вимірювань:

1. Вимірювання кількості імпульсів за секунду з одночасним реєструванням кута дифракції. Для цього детектор і взірець безперервно обертаються з різними, але сталими швидкостями (швидкість обертання взірця вдвічі менша). Дифрактометр має передавальний механізм, за допомогою якого можна встановлювати кутову швидкість обертання в межах від 2° до $(1/30)^\circ$ за 1 хв.

2. Вимірювання кількості імпульсів за заданий проміжок часу або визначення часу досягнення певної (заданої) кількості імпульсів для фіксованих значень кутів повороту, які задають за допомогою покрокового обертання детектора та взірця.

4.4. Нові методи рентгенівської дифрактометрії та топографії для дослідження приповерхневих шарів структур ВІС і надґраток

Рентгенівська дифрактометрія та топографія є високоефективними методами аналізу структурних порушень у кристалах високого ступеня чистоти. Такі методи використовують для вимірювання нанотовщин плівок оксиду на поверхні напівпровідника чи параметрів перехідного шару плівка-

підкладка, визначення топографії оксидного шару, а також для дослідження надграток на кшталт GaAs-AlAs.

Порівняно з іншими способами дослідження структури кристалів названі методи мають ряд переваг, серед яких слід відмітити високу точність визначення параметрів ґратки кристала ($\Delta d/d \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$), неруйнівний характер та експресність вимірювань, особливо за умови використання потужних рентгенівських генераторів або синхротронного випромінювання.

У випадку звичайної бреггівської дифракції мінімальна глибина проникнення рентгенівських променів у кристал, яка називається довжиною екстинкції, становить, залежно від речовини, кута падіння, порядку відбивання та довжини хвилі випромінювання, величину $1 \div 10$ мкм. В зв'язку з цим ще недавно вважалось, що рентгенівські промені не є оптимальним засобом для вивчення приповерхневих шарів субмікронних структур ВІС. Однак останнім часом було досягнуто значного прогресу у підвищенні роздільної здатності рентгенівського експерименту завдяки так званій ковзній схемі дифракції в геометрії Бреґга-Лауе та методу асимптотичної бреггівської дифракції (АБД).

В ковзній схемі дифракції рентгенівських променів у геометрії Бреґга-Лауе використовують відбиваючі площини кристала, які майже перпендикулярні до його поверхні. За такої умови кути падіння Φ_0 і виходу Φ_h рентгенівських променів до поверхні кристала є дуже малими. Це означає, що різко зменшується глибина проникнення рентгенівських променів у кристал перпендикулярно до його поверхні (довжина екстинкції), завдяки чому досліджують тільки приповерхневі шари взірця.

В методі АБД ресстрування дифракційного розсіювання здійснюється в діапазоні кутів, далекому від точного значення бреггівського кута, тому непорушені ділянки монокристалу (об'єм) не дають внеску у вимірюваний сигнал. Натомість порушені приповерхневі шари завдяки ефектам інтерференції формують сигнал, який містить інформацію про характер порушень та межу розділу. Для прикладу розглянемо декілька методів практичного використання рентгенівської дифрактометрії в суб- і наномікронній технологіях.

4.4.1. Однокристальний метод асимптотичної бреггівської дифракції

Оскільки в методі АБД вимірюють дифракційне розсіювання, зумовлене надзвичайно тонким (порівняно з об'ємом) порушенням приповерхневим шаром, то інтенсивність такого розсіяного випромінювання на декілька порядків нижча, ніж інтенсивність відповідного бреггівського піку. Саме тому головною умовою застосування методу АБД є усунення фонових випромінювань різної природи, зокрема дифузійного розсіювання робочим об'ємом вимірювальної камери та тримачем взірця. Для цього зазвичай використовують трикристальний рентгенівський спектрометр-дифрактометр, який дозволяє ефективно відділити дифракційно розсіяне досліджуванним взірцем випромінювання від фонового (дифузійного) випромінювання, а також забезпечує високу роздільну здатність методу порядку декількох кутових секунд. У випадку ковзної геометрії Бреґга-Лауе метод АБД легко

реалізують без третього кристала-аналізатора, який замінюють скануванням із щілиною. Така реалізація методу можлива завдяки тому, що малі зміни бреггівського кута Θ_B призводять до набагато більших змін кута виходу променя Φ_h , оскільки цей кут зв'язаний з кутом Бреггів співвідношенням:

$$\Phi_h^2 = (\Phi_0 - \Psi)^2 + 2(\Theta - \Theta_B) \cdot \sin(2\Theta_B), \quad (4.17)$$

де Φ_0 – кут падіння променя на кристал, $\Psi = 2\varphi \cdot \sin \Theta_B$ – ефективний кут, φ – реальний кут скосу дифракційних площин (рис. 4.13).

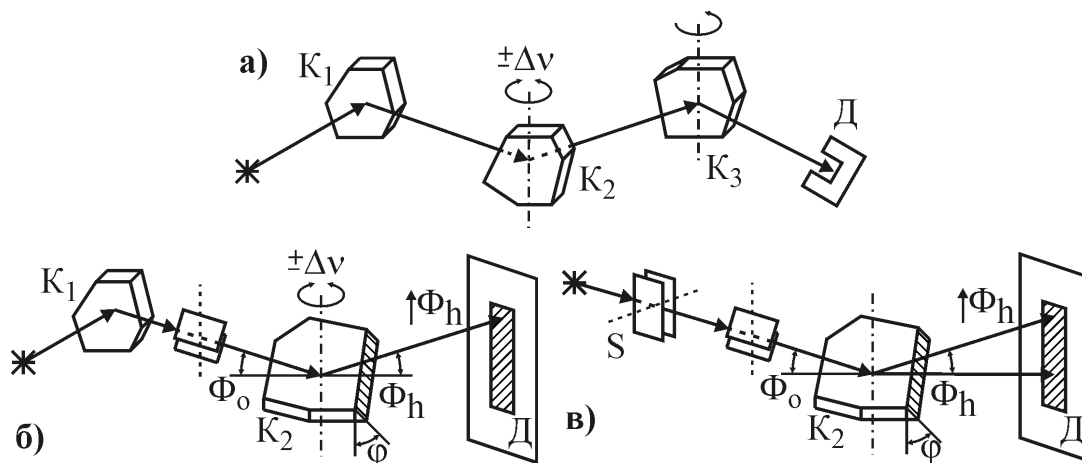


Рис. 4.13. Принципові схеми рентгенівської дифрактометрії на базі асимптотичної бреггівської дифракції: а) з використанням трикристального спектрометра ($K_1K_2K_3$) (K_1 – кристал-монокроматор; K_2 – досліджуваній кристал; K_3 – кристал-аналізатор; D – сцинтиляційний лічильник); б) у ковзній геометрії Брегга-Лауе (Φ_0 , Φ_h – кути падаючого ковзного та дифрагованого випромінювання з поверхні взірця відповідно); φ – кут відхилення дифракційних площин від нормалі до поверхні; D – детектор); в) однокристална дифрактометрія

З формули (4.17) слідує, що зміна кута Θ_B приблизно на $1''$ викликає зміну Φ_h на $1'$ (для цього слід скористатися відомим співвідношенням $\Delta\Phi_h \approx (d\Phi_h/d\Theta_B) \cdot \Delta\Theta_B$). Тому скануюча за кутом Φ_h щілина з приймальним вікном розміром в $1'$ еквівалентна третьому кристалу-аналізатору з роздільною здатністю порядку однієї кутової секунди ($1''$). При цьому кути фонового розсіювання за шкалою кутів виходу Φ_h не залежать від кута Θ_B і збігаються з основним бреггівським максимумом. Це означає, що якщо на кристал падає неколімоване за кутом Θ_B випромінювання, то побічні механізми розсіювання дають випромінювання, яке гарантовано попадає в межі основного бреггівського піку. При цьому так звані "хвости" кривої відбивання формуються тільки за рахунок дифракційного розсіювання від досліджуваного кристала.

Таким чином, проблема очищення дифракційного розсіювання від фонового випромінювання, для вирішення якої необхідно було би перейти від

двокристальної дифрактометрії до трикристальної з додатковим кристалом-аналізатором, у цьому випадку вирішується автоматично. Крім того, відпадає потреба в колімації падаючого пучка кристалом-монохроматором. Прецизійні вимірювання "хвостів" кривої дифракційного розсіювання можна здійснювати також за допомогою однокристалного варіанту схеми (рис. 4.13, в).

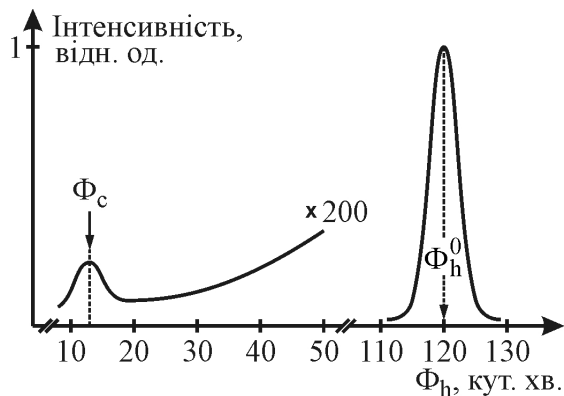


Рис. 4.14. Крива дифракційного відбивання від еталонного зразка кремнію в геометрії Брегга-Лауе, отримана з використанням однокристалної схеми

Розглянемо результати дослідження розсіювання рентгенівських променів на пластинах монокремнію (КДБ-10(111)-4°) діаметром 100 мм, які розорієнтовані відносно площини (111) на кут $\varphi = 4^\circ$ та відрізняються ступенем окисненої поверхні. Такі пластини зазвичай використовують для підкладок кремнієвих епітаксійних структур біполярних ВІС. В якості відбиваючих використовували площини (220) з ефективним кутом скосу $\varphi = 3,5^\circ$ ($\Psi = -167'$). Вимірювання здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-1А, обладнаного типовою мідною рентгенівською трубкою потужністю 0,8 кВт, та

лінійного рентгенівського координатного детектора РКД-1, який одночасно реєстрував інтенсивність дифракційного розсіювання для 800 значень вихідного кута Φ_h . Незважаючи на те, що під час експерименту вірєць не обертався, одночасно фіксували як основний бреггівський пік (максимум при куті $\Phi_h^0 = |\Phi_0 + \Psi|$), так і пік, що відповідає куту виходу $\Phi_h = \Phi_c = \sqrt{\chi_0}$ (де $\Phi_c = 13,34'$ – критичний кут дзеркального відбивання, χ_0 – поляризованість вірєця), а також випромінювання у всьому діапазоні кутів між ними (рис. 4.14).

Отримані результати дали можливість з високою точністю визначити структуру зруйнованого шару після оброблення та газового травлення в хлористому водні. Модель такої структури передбачає, що на поверхні оброблених пластин є аморфний шар товщиною $L_{ам}$, а під ним – граничний шар товщиною $L_{гр}$ з частковою аморфизацією, яка може бути описана через статичний чинник (фактор) Дебая-Валлера. Чутливість методу у визначенні товщини аморфного шару $L_{ам}$ сягала величини 0,1 нм. У результаті експерименту було встановлено, що для вірєця з шаром природного оксиду на поверхні $L_{ам} = 1,2 \pm 0,2$ нм, $L_{гр} = 1,1 \pm 0,2$ нм, а для вірєця з шаром сформованого термічного оксиду товщиною 5 нм значення $L_{ам} = 4,2 \pm 0,3$ нм і $L_{гр} = 0,6 \pm 0,2$ нм. Ці величини зменшуються майже вдвічі, якщо пластини перед епітаксією обробити (травити) в хлористому водні (суміш $HCl + 4\% H_2$).

4.4.2. Метод одночасного реєстрування основного бреггівського піку та "хвостів" дифракційного відбивання від монокристала кремнію в різко асиметричній геометрії Бреґга

Схема ковзної дифракції в геометрії Бреґга-Лауе ставить спеціальні вимоги до досліджуваних взірців. Крім того, вона має порівняно низьку просторову роздільну здатність. Цей недолік можна легко усунути, якщо використати різку асиметрію компланарної дифракції, схему якої демонструє рис. 4.15. Пучок рентгенівського випромінювання, пройшовши через β -фільтр і коліматор, що обмежує розмір пучка до $0,1 \times 0,1$ мм, попадає на кристал, який забезпечує асиметричне бреггівське відбивання таким чином, що кут входу Φ_0 більший від кута виходу Φ_h . Експериментальні вимірювання інтенсивності дифракційного розсіювання зручно проводити за умов, коли випромінювання, яке відповідає точному бреггівському піку (максимуму), становить з поверхнею монокристала Si кут $\Phi_B = 1 \div 2^\circ$.

Як приклад розглянемо вимірювання дифракційного розсіювання, зумовленого наявністю на поверхні пластин Si природного та термічного оксидів. Для експерименту було вибрано монокремнієві пластини кремнію КДБ-10(111)-4°. З метою утворення природного оксиду поверхня пластин піддавалась хіміко-механічному поліруванню з наступним хімічним обробленням у перекисно-аміачній та соляній сумішах (така процедура передуює епітаксійному нарощуванню). Ряд пластин було піддано термічному обробленню, в результаті чого на їхніх поверхнях було сформовано термічний оксид товщиною 5 та 20 нм.

Криві дифракційного відбивання від взірців з природним та термічним оксидом демонструє рис. 4.16. Тут дифракційні площини (311) розташовані під кутом $\varphi = 27,1^\circ$ до поверхні взірців, а відповідний їм бреггівський кут для рентгенівського випромінювання $\text{CuK}\alpha$ становить $\Theta_B = 28,1^\circ$ ($\Phi_B = 1^\circ$).

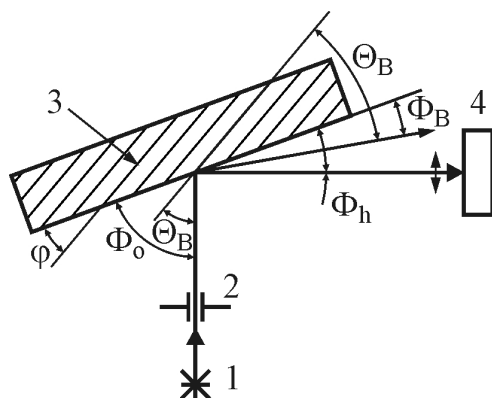


Рис. 4.15. Схема дифракції в різко асиметричній геометрії Бреґга: 1) джерело випромінювання; 2) щілина коліматора; 3) досліджуваний монокристал; 4) детектор

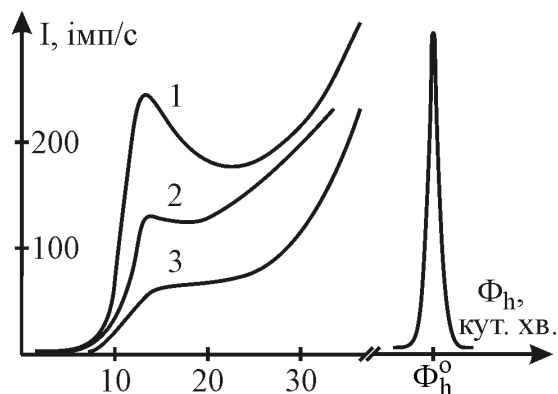


Рис. 4.16. Криві дифракційного відбивання в різко асиметричній геометрії Бреґга від пластини моно-Si з природним (1) та термічним оксидом, товщиною 5 нм (2) і 20 нм (3)

Вимірювання проводились за допомогою рентгенівського координатного детектора. З графіків видно, що положення основного бреггівського піка є незмінним, в той час як інтенсивність та форма "хвостів" дифракційних кривих відрізняються між собою. Максимум поверхневого бреггівського піку, який виникає за умови $\Phi_h = \Phi_c$, чітко виділяється для взірців з тоншим природним оксидом на поверхні Si-пластини та суттєво деформується (зменшується) за наявності на пластині моно-Si термічного оксиду, а зі збільшенням його товщини до 20 нм майже повністю зникає.

Таким чином, завдяки великому куту падіння та малому куту дифракційного випромінювання забезпечується висока чутливість до тонких (1 ÷ 20 нм) приповерхневих шарів моно-Si, що є важливим для контролю процесу формування надграток з різкими межами.

4.4.3. Рентгенівська дифракційна топографія приповерхневих шарів монокристалів при ковзних кутах падіння променя

Гранично асиметричне відбивання в геометрії Брега також використовують в дифракційній топографії. Рентгенооптичну схему такого методу демонструє рис. 4.17. Випромінювання від джерела, проходячи через систему щілин, попадає на взірець під малим кутом $\Phi_0 = \Phi_c$. В якості дифракційних вибирають такі площини, які утворюють з поверхнею монокристала кут $\varphi \leq \Theta_B$. Відбите від монокристала випромінювання реєструють за допомогою фотопластинки. Оскільки кути падіння випромінювання на поверхню кристала становлять у цьому випадку декілька кутових хвилин, метод має такі переваги:

- за рахунок повного зовнішнього відбивання проявляється чутливість до рентгеноаморфних плівок товщиною < 10 нм на поверхні монокристала;
- завдяки малій глибині екстинкції забезпечується висока чутливість до спотворень структури в шарах субмікронної товщини;
- одночасно опромінюється велика ділянка досліджуваного взірця, що у

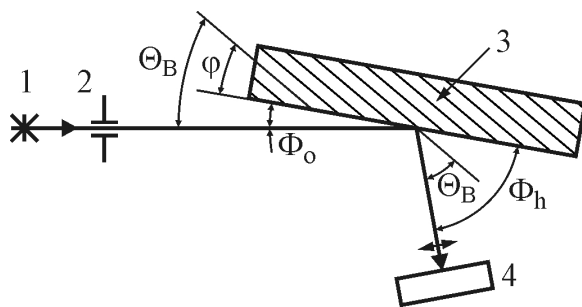


Рис. 4.17. Принципова схема методу рентгенооптичної топографії в гранично асиметричній геометрії Брега: 1) джерело рентгенівського випромінювання; 2) щілина коліматора; 3) досліджуваний монокристал; 4) фотопластинка

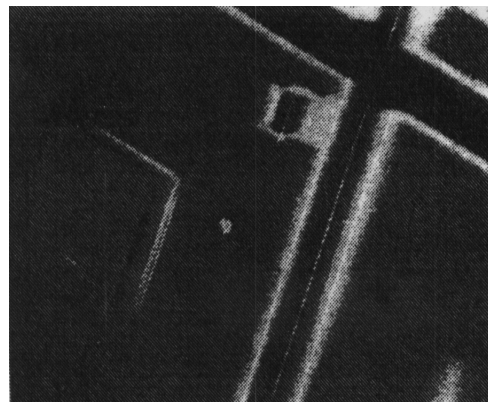


Рис. 4.18. Топограма структури субмікронної ВІС зі складним оксидним профілем

разі отримання топограм дозволяє відмовитися від сканування чи використання багатокристальних схем;

— завдяки плоско-паралельному відбитому пучку рентгенівського випромінювання з великими кутами виходу знижуються вимоги до відстані між взірцем та фотопластиною.

На рис. 4.18 показано топограму взірця топології ВІС зі структурою оксиду товщиною 0,3 мкм на поверхні кремнієвої пластини КЕФ-4,5. Можна побачити, наскільки виразно проявляється малюнок оксиду на поверхні кристала. Топограми, отримані під різними кутами, дозволяють визначити напруження, які виникають на краях оксиду, що є важливим для встановлення генераційно-рекомбінаційних областей та відповідного їм зарядового стану.

4.4.4. Рентгенівські методи контролю фазового й елементного складу тонких плівок і приповерхневих шарів субмікронних структур ВІС

Завдання підвищення ступеня інтеграції ВІС, розроблення та впровадження нових електронних компонентів чи покращення характеристик уже існуючих вимагають широкої гами спеціалізованих методів вивчення структурного, елементного і фазового складу тонких плівок та приповерхневих шарів, які відповідають за термостійкість зарядового стану межі розділу функціональних структур ВІС. Серед поширених методів аналізу поверхні, які використовують для таких досліджень — мас-спектрометрії вторинних іонів чи Оже-спектроскопії, важливу роль відіграють також рентгенівські методи. Тут насамперед слід відмітити ті їхні модифікації, в яких використовують уже розглянуте нами ковзне падіння рентгенівських пучків, завдяки якому зменшується глибина проникнення від десятків чи одиниць мікрон до десятих і сотих долей мікрона.

Застосування таких методів за умов повного зовнішнього відбивання (ПЗВ) рентгенівських променів дає змогу отримувати дані, що відносяться до приповерхневих шарів товщиною порядку одиниць нанометрів. Завдяки цьому, вказані рентгенівські методи є потужним неруйнівним засобом контролю тонких плівок шаруватих структур та дослідження властивостей поверхні. В цьому підрозділі розглянемо методи контролю елементного складу на базі рентгенівського флуоресцентного аналізу зі збудженням за умов повного зовнішнього відбивання (РФА-ПЗВ, англ. Total Reflection X-ray Fluorescence — TXRF) і аналізу елементного складу на основі рентгенівської дифрактометрії в схемі ковзного падіння пучка.

Явище ПЗВ рентгенівських променів аналогічне повному внутрішньому відбиванню оптичних променів і спостерігається у випадку падіння електромагнітної хвилі на межу розділу середовищ з різними показниками заломлення (для вибраної довжини хвилі), причому на межі розділу в напрямі поширення хвилі показник заломлення зменшується. Якщо для електромагнітних хвиль оптичного діапазону показник будь-якого оптичного середовища завжди більший від показника заломлення вакууму (рівного одиниці), то для рентгенівських променів навпаки: показник заломлення довільного середовища становить $n = 1 - \delta$, що завжди менше, ніж для

вакууму. Величина δ має значення порядку $10^{-6} \div 10^{-5}$ і залежить як від довжини хвилі, так і виду речовини. Терміни "внутрішнє" та "зовнішнє" доволі умовні; вони відображають тільки загальноприйняті схеми спостереження одного і того ж явища – повного відбивання.

Другою умовою ПЗВ є падіння колімованого пучка рентгенівських променів на поверхню візріця під кутом, меншим критичного значення φ_c . За таких умов падаючий рентгенівський пучок зазнає 100%-го відбивання. Значення φ_c (в радіанах) для матеріалів, які складаються з одного виду атомів, описується виразом

$$\varphi_c = \lambda \cdot \sqrt{5,4 \cdot 10^{10} \cdot Z \cdot \rho / A}, \quad (4.18)$$

де Z – атомний номер, A – атомна маса, ρ – густина матеріалу (г/см^3), λ – довжина хвилі випромінювання (см). З (4.18) слідує, що значення φ_c зростає зі збільшенням густини матеріалу та довжини хвилі (відношення Z/A для більшості матеріалів має значення в межах $0,4 \div 0,5$). Наприклад, якщо для SiO_2 з використанням лінії випромінювання $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,071 \text{ нм}$) $\varphi_c = 0,1^\circ$, то для вольфраму (з використанням $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 0,178 \text{ нм}$) кут ПЗВ збільшується вже до $\varphi_c = 0,67^\circ$. Сучасні гоніометричні пристрої мають точність налаштування $(1 \div 5) \cdot 10^{-3}$ град, що дозволяє якісно реалізувати ефект ПЗВ.

Важливою особливістю ефекту ПЗВ є мала глибина проникнення (d) рентгенівського випромінювання у візріць:

$$d = 0,5 \cdot \sqrt{\lambda / (\pi \cdot \mu)}, \quad (4.19)$$

де λ – довжина хвилі випромінювання (см), μ – лінійний коефіцієнт поглинання середовища (см^{-1}). На рис. 4.19 показано залежність глибини проникнення в кремній від довжини хвилі рентгенівського випромінювання, розраховану за відомим спектральним поглинанням $\mu(\lambda)$.

Таку властивість ефекту ПЗВ використовують в методі рентгенівського флуоресцентного аналізу (РФА), за допомогою якого можна вивчати елементний склад речовини за умов, коли глибина досліджуваного шару

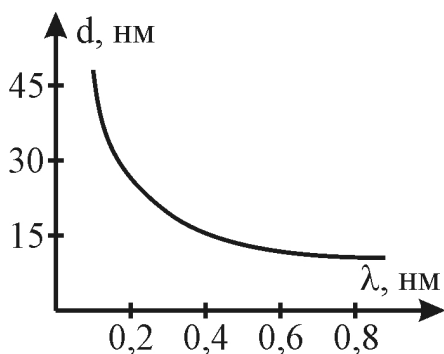


Рис. 4.19. Залежність глибини проникнення від довжини хвилі λ рентгенівського променя в умовах ПЗВ для Si

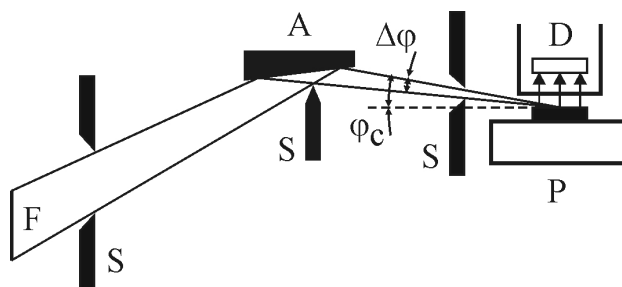


Рис. 4.20. Схема методу рентгенівського флуоресцентного аналізу на ефекті ПЗВ з використанням асиметричного рефлектора: F – фокус джерела; A – рефлектор; D – детектор; P – тримач візріця, S – діафрагми

співрозмірна з глибиною проникнення рентгенівського променя. Власне це явище використовують в спектрометрах "Екстра 2", які забезпечують чутливість виявлення елемента на рівні $5 \cdot 10^{-12}$ г.

Особливістю схеми спектрометра РФА-ПЗВ "Екстра 2" є застосування асиметричного рефлектора ПЗВ (рис. 4.20). Цей рефлектор являє собою відполіровану поверхню, яка встановлена таким чином, що випромінювання від протяжного джерела рентгенівських променів, розміщеного в фокальній площині F , фокусується на досліджуваному взірці. Завдяки такому розміщенню рефлектора первинний пучок рентгенівських променів падає на взірець у вузькому діапазоні ($\Delta\varphi$) кутів, які не перевищують φ_c . Це означає, що практично вся потужність джерела використовується для збудження флуоресценції приповерхневих шарів взірця, що забезпечує високу чутливість спектрометра.

Існує ряд модифікацій методу РФА-ПЗВ. Так, зокрема, асиметричний рефлектор може бути виготовлений у вигляді ввігнутого сферичного дзеркала, що поліпшує фокусування рентгенівських променів. У деяких схемах замість рефлектора використовують багатошаровий монохроматор рентгенівських променів, як, наприклад, в рентгенофлуоресцентному аналізаторі-спектрометрі S2 PICOFOX фірми Bruker (ФРН). Для формування пучка рентгенівських променів часто використовують так звані безшпарові коліматори, які утворені двома плоскими полірованими кварцевими (чи з іншого матеріалу) пластинами, щільно притиснутими одна до одної (рис. 4.21). Однак між пластинами все ж існує шпара, величина якої визначається розмірами мікро- та макронеоднорідностей поверхні пластин. Зазвичай, такі неоднорідності не перевищують 10 нм. Безшпаровий коліматор дозволяє спрямовувати на взірець пучок рентгенівських променів, який падає на коліматор під кутами від $-\varphi_c$ до $+\varphi_c$. Весь цей пучок зазнає повного внутрішнього відбивання як всередині коліматора, так і від взірця, бере участь у збудженні флуоресценції, а його сумарна інтенсивність приблизно на два порядки перевищує інтенсивність падаючого випромінювання, яке формують за допомогою багатошарового монохроматора чи рефлектора.

За допомогою методу РФА-ПЗВ можна здійснювати як кількісний, так і якісний багатоелементний аналіз. Перевагою методу, порівняно з класичним методом РФА, є високе відношення сигнал/шум, мала глибина аналізованих приповерхневих шарів (< 10 нм), низькі рівні виявлення, незначна кількість речовини, необхідної для аналізу (від мкг до нг), а також висока відтворюваність результатів (похибка не перевищує $1 \div 2\%$). Методом РФА-ПЗВ

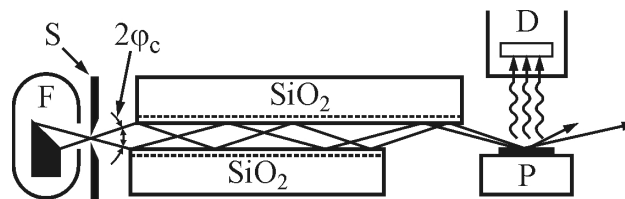


Рис. 4.21. Схема формування пучка рентгенівських променів за допомогою безшпарового коліматора. F – рентгенівська трубка, D – детектор, P – підкладка (тримач взірця), S – діафрагма

можна аналізувати різноманітні об'єкти: осади та забруднення на поверхні підкладки (тримача взірця), тонкі плівки та поверхневі шари, а також багат шарові структури. Цей метод також ефективний для контролю забруднень поверхні Si-пластин, які виникають після проведення плазмохімічних процесів травлення субмікронних структур.

Останнім часом метод РФА-ПЗВ ефективно застосовують для дослідження поверхні твердого тіла, зокрема для контролю якості поверхневих шарів напівпровідникових пластин, визначення профілів розподілу іонно-імплантованих домішок та аналізу тонких плівок на підкладках. Наприклад, домішки матеріалів можна вимірювати на рівні $10^7 \div 10^{10}$ ат/см². Існує три основні способи такого контролю: прямий неруйнівний аналіз пластин, неруйнівне визначення профілів розподілу домішок та комбінований спосіб, який передбачає попереднє концентрування домішок за допомогою розкладу підкладки в газовій фазі.

Методом РФА-ПЗВ можна з високою точністю визначати склад, товщину та щільність тонких плівок на підкладках. У цьому випадку, як і у випадку аналізу приповерхневих шарів напівпровідникових пластин здійснюють вимірювання кутової залежності інтенсивності рентгенівської флуоресценції. Завдяки своїм унікальним можливостям аналітичного контролю цей метод займає одне з перших місць серед перспективних методів спектрального аналізу поверхні твердого тіла.

Метод РФА-ПЗВ також високоефективний для дослідження плівок, за допомогою яких формують амплітудно-фазозсувні фотошаблони проекційної літографії з використанням плівок хромових сплавів чи плівок оксиду заліза, і може використовуватись для оцінювання просвітлюючих плівок у технології формування структур сонячних елементів як на основі моно-Si чи полі-Si, так і гетеропереходів та шаруватих структур.

4.4.5. Рентгенівська дифрактометрія надграток

Твердотілі надгратки (НГ) напівпровідникових матеріалів вважають найперспективнішими матеріалами сучасної мікроелектроніки. Під НГ розуміють періодичну структуру, вирощену на підкладці з кристалічного напівпровідникового матеріалу, кожний період якої складається з декількох (зазвичай двох) тонких напівпровідникових шарів. Сумарна товщина шарів, що відповідають одному періоду НГ, значно більша, ніж стала кристалічної ґратки напівпровідникових матеріалів, які є складовими НГ, і становить від одиниць до декількох десятків нанометрів. Кількість періодів НГ, розміщеної на підкладці, може сягати декількох сотень. Періодичність НГ проявляється, зазвичай, тільки в одному напрямі, здебільшого перпендикулярно поверхні підкладки.

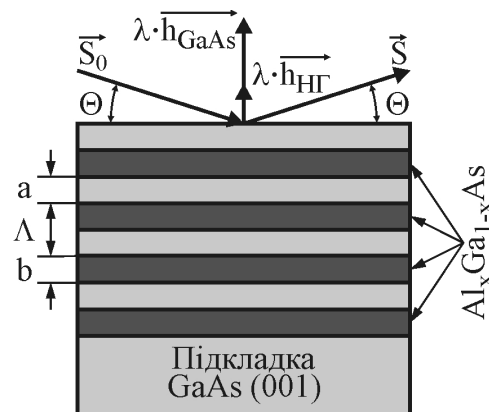
Наявність додатково створеного періодичного потенціалу суттєвим чином змінює енергетичний спектр електронів НГ порівняно з матеріалом її складових шарів, що зумовлює появу нових електричних, оптичних та інших властивостей НГ, які використовують для створення напівпровідникових інжекційних лазерів, світлодіодів, фотосенсорів, пристроїв із від'ємним

диференційним опором тощо.

Основною проблемою технології НГ є завдання вирощування великої кількості напівпровідникових шарів заданого складу, товщини та структурної досконалості, в зв'язку з чим постає питання контролю параметрів вирощуваних НГ. Серед ряду методів, за допомогою яких досліджують НГ, універсальним методом неруйнівного контролю є власне рентгенівська дифрактометрія, яка дає можливість визначати не тільки кількість шарів і середнє значення періоду НГ, але й параметри кожного окремого шару та досконалість меж розділу між ними.

Напівпровідникові шари НГ повинні задовільняти ряд вимог, які визначаються як заданими електричними чи оптичними параметрами структури, так і її механічною стійкістю. Останнє означає, що коефіцієнти термічного розширення та розміри елементарних комірок напівпровідників, з яких складаються шари НГ, повинні збігатися або бути приблизно однаковими. У зв'язку з цим, напівпровідники, що є складовими НГ, зазвичай розміщені поруч в рядах аналогів, наприклад пари $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ та $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. У свою чергу підкладка НГ часто є одним з її складових напівпровідників (для вказаних пар такою підкладкою є GaAs). Це зумовлено зазначеними вище вимогами механічної стійкості структури НГ та технологічною простотою отримання матеріалу підкладки. На рис. 4.22 показана структура НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, яку широко використовують для створення напівпровідникових лазерів волоконно-оптичних ліній зв'язку.

Рис. 4.22. Схематичне зображення надгратки $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ на підкладці GaAs (001), що містить N шарів. Показано вектори падаючого \vec{S}_0 і відбитого \vec{S} променя та вектори оберненої усередненої ґратки \vec{h}_{GaAs} і оберненої НГ $\vec{h}_{\text{НГ}}$



Така структура НГ-підкладка визначає певні особливості дифракції рентгенівських променів. Слід розглядати два випадки: дифракцію поблизу бреггівського кута Θ_B та малокутову дифракцію рентгенівських променів.

Дифракція рентгенівських променів поблизу бреггівського піку. Для структури, зображеної на рис. 4.22, відбиваючі атомні площини в напівпровідникових атомних шарах розміщені паралельно поверхні взірця (підкладки), тому вектори обернених ґраток GaAs-підкладки, GaAs- та $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -шарів перпендикулярні поверхні взірця. Їхні величини, відповідно до (4.9), визначаються сталими d їхніх кристалічних ґраток. Наприклад, для

GaAs величина вектора оберненої ґратки становить $|\vec{h}_{\text{GaAs}}| = n/d$. Оскільки сталі ґраток GaAs та $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ практично збігаються ($d_{\text{GaAs}} = 5,653 \text{ \AA}$, $d_{\text{AlAs}} = 5,661 \text{ \AA}$), то майже збігаються і вектори їхніх обернених ґраток. У цьому випадку під \vec{h}_{GaAs} розуміють вектор оберненої ґратки, усереднений по всьому об'єму НГ. Це означає, що в області бреггівського кута Θ_B , який відповідає монокристалічному GaAs (001), для НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ також буде спостерігатися максимум бреггівського відбивання. Оскільки НГ можна розглядати як різновид одновимірної ґратки, то аналогічно можна ввести вектор оберненої НГ $\vec{h}_{\text{НГ}}$, величина якого визначається періодом НГ: $|\vec{h}_{\text{НГ}}| = n/\Lambda = n/(a + b)$.

Наявність періодичної структури НГ призводить до того, що по обидва боки бреггівського піку появляються так звані сателітарні піки, зумовлені додатковим дифракційним відбиванням від шарів НГ. Положення сателітів визначаються умовою:

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \lambda \cdot \vec{h}_{\text{GaAs}} \pm m \cdot \lambda \cdot \vec{h}_{\text{НГ}}, \quad (4.20)$$

де $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$. Поява сателітів є характерною особливістю спектрів дифракційного відбивання від періодично модульованих структур і НГ. Кутове положення (розміщення) сателіту описується виразом:

$$\Theta_m = \Theta_B + m \cdot \lambda / [2\Lambda \cdot \cos(\Theta_B)] - (b/\Lambda) \cdot [K \cdot x \cdot \varepsilon_0 \cdot \text{tg}(\Theta_B)], \quad (4.21)$$

де ε_0 – деформація кристалічної ґратки, K – множник, який враховує тетрагональне спотворення кристалічної ґратки та пружні напружки, що виникають у шарах твердого розчину, наприклад, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

Всі сателіти мають однакову півширину $\Delta\Theta = \lambda / [2N \cdot \Lambda \cdot \cos(\Theta_B)]$, де N – кількість періодів НГ. З (4.21) випливає, що кутова відстань між сусідніми сателітами з номерами m та $m + 1$ становить

$$\Theta_{m+1} - \Theta_m = \lambda / [2\Lambda \cos(\Theta_B)] \quad (4.22)$$

та не залежить від номера m . Крім того, всі сателіти розміщені симетрично відносно основного піку з номером $m = 0$. Використовуючи формули (4.21) та (4.22) можна розрахувати період НГ та кількість шарів N .

На рис. 4.23 показано теоретичний спектр дифракції рентгенівського випромінювання $\text{CuK}\alpha$ на НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, що містить 10 періодів товщиною 28 нм (8 нм GaAs + 20 нм $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$). Цифрами 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ... позначені сателіти, а символом S – бреггівський пік, що відповідає підкладці GaAs. Можна зауважити, що між сателітарними піками на дифрактограмах є додаткові піки або осциляції, які називаються кесінговими. Вони свідчать про інтерференцію на межах розділу періодів НГ. Кількість осциляцій між двома сусідніми сателітами завжди становить $N - 2$, що також можна використати для підрахунку кількості періодів НГ. В реальних експериментах чітке розділення кесінгових осциляцій є значною проблемою, пов'язаною з недостатньою роздільною здатністю рентгенівського обладнання.

Малокутова дифракція рентгенівських променів на НГ аналогічна бреггівській дифракції на звичайній ґратці, якщо розглядати НГ як деяку

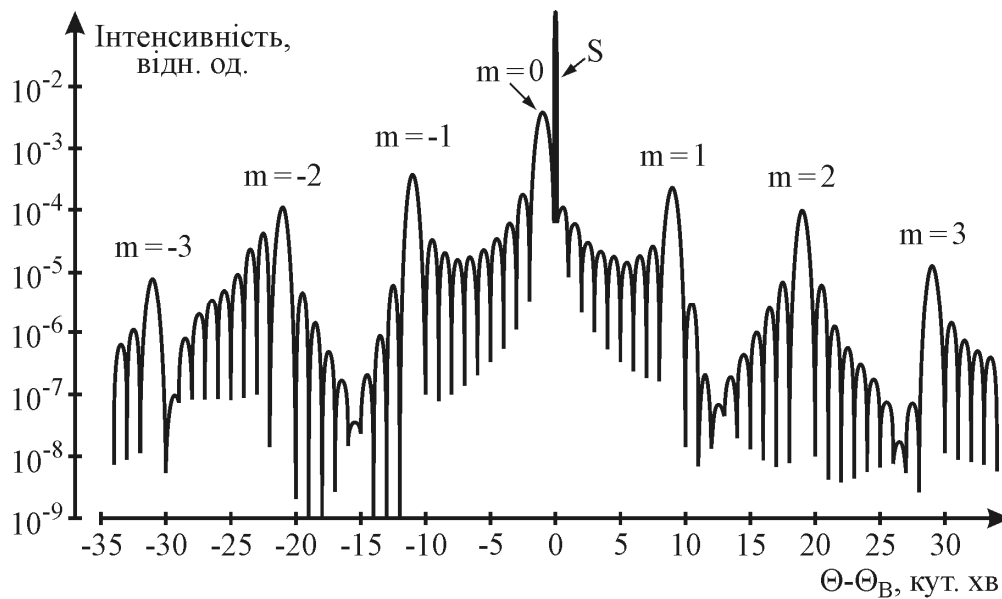


Рис. 4.23. Теоретично розрахований спектр дифракційного відбивання НГ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, яка містить 10 періодів. Нуль відповідає куту $\Theta_B = 15,813^\circ$

одномірну ґратку зі сталою Λ (рівною періоду НГ). Оскільки період НГ значно більший, ніж усередненої сталої звичайної ґратки, то умова Бреггів (4.6) буде задовільнятися для кутів Θ , які значно менші від бреггівського кута Θ_B звичайної (усередненої) ґратки. З урахуванням середнього показника заломлення речовини $1 - \delta$, що суттєво для кутів падіння рентгенівських променів близьких до кута ПЗВ, рівняння (4.6) для НГ матиме вигляд:

$$\sin^2 \Theta = \left(\frac{n \cdot \lambda}{2\Lambda} \right)^2 + 2\bar{\delta}. \quad (4.23)$$

Між піками, які відповідають (4.23), також спостерігаються кесінгові осциляції, як, наприклад, на рис. 4.24, що демонструє спектр малокутової дифракції рентгенівських променів на НГ AlAs/GaAs , яка містить 6 періодів. Тут осциляції пронумеровані цифрами, а дифракційні піки позначені порядковим номером n .

Отже, спостерігаючи малокутову дифракцію рентгенівських променів можемо визначити як величину періоду НГ, так і кількість її періодів. Дослідження малокутової дифракції проводять, зазвичай, за стандартною схемою $(\Theta - 2\Theta)$ в діапазоні кутів

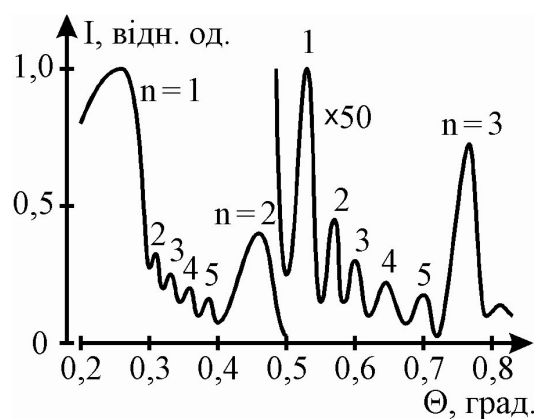


Рис. 4.24. Спектр малокутової дифракції рентгенівських променів на НГ AlAs/GaAs , що містить 6 періодів

$2\Theta = 1 \div 12^\circ$ із монохроматором на первинному промені (пучку). Оскільки існують певні труднощі, пов'язані з формуванням вузького нерозбіжного первинного рентгенівського променя, а інтенсивність дифракційних піків та їхня півширина залежить від кількості N періодів НГ (чи більше періодів шарів, тим вужчі та чіткіші піки), то піки малокутової дифракції часто важко розрізнити на тлі розсіяного рентгенівського випромінювання первинного променя. Чим менший кут Θ і відповідно більший період Λ , тим чіткіша дифракційна картина та вища імовірність реєстрування піків вищих порядків, однак складніше враховувати розсіяне рентгенівське випромінювання первинного променя.

Таким чином, методи рентгенівської дифрактометрії є надзвичайно потужним неруйнівним засобом дослідження не тільки моно- чи полікристалів, але й структур на їх основі, зокрема тонких плівок чи надграток, що дає можливість контролювати параметри та ступінь досконалості матеріалів, які використовують для створення сучасних напівпровідникових приладів, у тому числі ВІС. Зокрема такі методи вкрай необхідні для електрофізичного дослідження тестових структур резонансно-тунельних діодів і транзисторів, а також швидкодіючих структур польових транзисторів із селективним легуванням.

Методи рентгенівської топографії можна з успіхом використовувати для контролю приповерхневих шарів, сформованих шляхом багатозарядної імплантації, які є основою створення арсенідгалієвих варізонних транзисторних структур.

Глава 1

Основы планарной технологии

§ 1.1. Введение

Технология изготовления интегральных микросхем представляет собой совокупность механических, физических, химических способов обработки различных материалов (полупроводников, диэлектриков, металлов), в результате которой создается ИС.

Повышение производительности труда во всех областях народного хозяйства обусловлено в первую очередь совершенствованием технологии, внедрением прогрессивных технологических методов, стандартизацией технологического оборудования и оснастки, механизацией ручного труда на основе автоматизации технологических процессов. Значимость технологии в производстве полупроводниковых приборов и ИС особенно велика. Именно постоянное совершенствование технологии полупроводниковых приборов привело на определенном этапе ее развития к созданию ИС, а в дальнейшем — к широкому их производству.

Производство ИС началось примерно с 1959 г. на основе предложенной к этому времени *планарной технологии*. Основой планарной технологии послужила разработка нескольких фундаментальных технологических методов. В 1957 г. показана возможность *локальной диффузии* донорных и акцепторных примесей в кремний с использованием в качестве защитной маски пленки двуокиси кремния, выращенной на поверхности кремния при высокотемпературной обработке в окислительной среде (*термическое окисление*). В 1958 г. разработан метод *фотолитографии*, позволивший создавать $p-n$ -переходы малых размеров и сложных конфигураций с помощью локальной диффузии. В 1959 г. на основе исследования поверхности полупроводников и методов стабилизации характеристик полупроводниковых приборов был разработан метод защиты $p-n$ -переходов от окружающей среды пленками двуокиси кремния.

Наряду с разработкой технологических методов развитие ИС включало исследования принципов работы, их элементов, изобретение новых элементов, совершенствование методов очистки полупроводниковых материалов, проведение их физико-химических исследований с целью установления таких важнейших характеристик, как предельные растворимости примесей, коэффициенты диффузии донорных и акцепторных примесей и др.

Быстрое развитие полупроводниковой электроники и отставание физико-химических исследований привели к тому, что технология полупроводниковых приборов и ИС в течение длительного времени носила эмпирический характер и до настоящего времени сохранился полуэмпирический подход к решению технологических задач. Несмотря на большие достижения микроэлектроники, глубокая теоретическая и экспериментальная проработка технологии и сейчас остается одним из основных вопросов в производстве ИС.

§ 1.2. Структура приборов и основные процессы планарной технологии

Методами термического окисления, фотолитографии и локальной диффузии были созданы p — n -переходы со структурой, представленной на рис. 1.1, получившие название планарных. В этой структуре p -область создается локальной диффузией акцепторной примеси на том участке поверхности, с которого методом фотолитографии удаляется пленка двуокиси кремния. Вследствие боковой диффузии образовавшийся p — n -переход в месте выхода на поверхность оказывается расположенным под пленкой двуокиси кремния, служившей маской при диффузии.

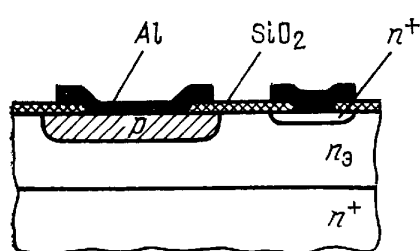


Рис. 1.1.

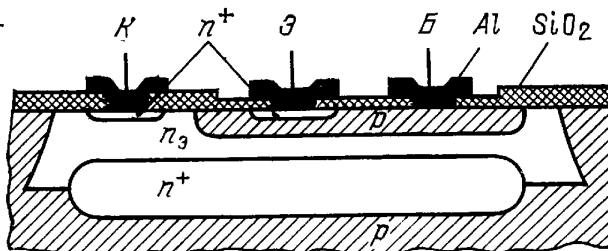


Рис. 1.2

Рис. 1.1. Структура планарного p — n -перехода

Рис. 1.2. Структура транзистора в ИС с изоляцией элементов p — n -переходом

В основном два свойства планарных p — n -переходов обусловили возможность создания на их основе ИС. Во-первых, резкое снижение обратных токов планарных p — n -переходов, защита которых от окружающей среды пленкой двуокиси кремния осуществляется непосредственно в процессе образования p — n -перехода. Во-вторых, одностороннее расположение контактов к составляющим p — n -переход областям и, как следствие этого, возможность соединения различных контактных площадок металлизированными дорожками.

Интегральные микросхемы изготавливаются в сочетании с еще одним технологическим методом — методом *эпитаксиального наращивания* кремния. Структуры элементов основных типов кремневых ИС представлены на рис. 1.2—1.5.

Для изготовления биполярных ИС с изоляцией элементов p — n -переходом (структура транзистора в таких схемах представлена на рис. 1.2) используется кремниевая пластина с эпитаксиальным слоем со структурой p — n_3 -типа (p —подложка, n_3 — эпитаксиальный слой). Для изготовления биполярных ИС с инжекционным питанием (рис. 1.3) применяют кремниевую пластину со

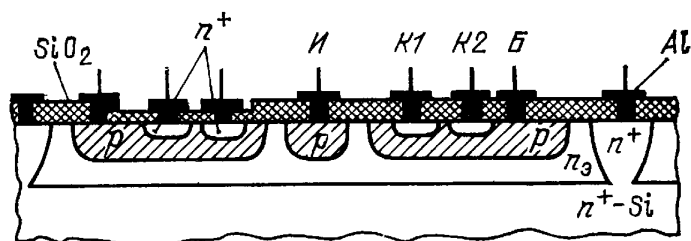


Рис. 1.3. Структура транзистора в ИС с инжекционным питанием

структурой n^+ — n_3 -типа. На пластинах кремния n -типа (рис. 1.4) изготавливаются МДП ИС, а для ИС на комплементарных МДП-транзисторах (КМОП ИС) используются пластины с эпитаксиальным слоем кремния n -типа, выращенным на сапфире (структура типа КНС). Структуры КМОП-транзисторов представлены на рис. 1.5.

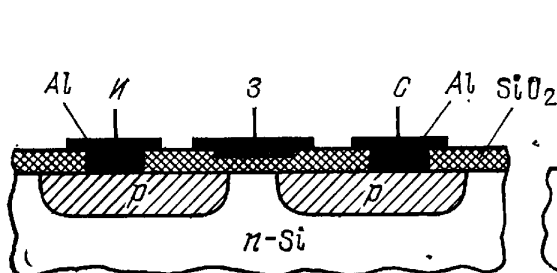


Рис. 1.4.

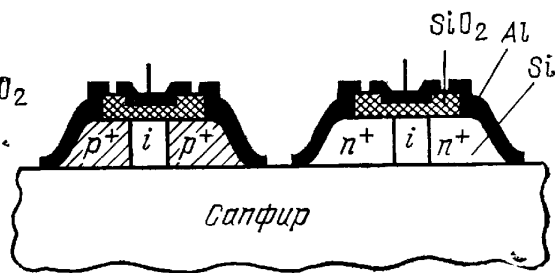


Рис. 1.5

Рис. 1.4. Структура транзистора в ИС на МДП-транзисторах

Рис. 1.5. Структура КМОП-транзистора

Несмотря на разнообразие типов ИС, технологические процессы их изготовления основаны на чередовании нескольких основных операций, которые являются общими для всех приборов. Это позволяет создать единую технологическую схему, которая одинаково приемлема для всех приборов, создаваемых по планарной технологии.

Таковыми операциями являются:

1. Резка слитков кремния на пластины и механическая обработка пластин кремния, состоящая из операций шлифовки и полировки для получения структуры поверхности, удовлетворяющей заданным требованиям.

2. Химическая обработка в разнообразных химических реактивах для очистки поверхности пластин.

3. Окисление пластин кремния для получения на поверхности пленки двуокиси кремния, маскирующей поверхность кремния при его локальном легировании.

4. Эпитаксиальное наращивание кремния на кремниевые или инородные (например, сапфировые) пластины.

5. Получение в кремнии слоев, легированных заданными примесями, методом диффузии или комбинацией методов диффузии и ионного внедрения.

6. Нанесение тонких металлических пленок на рабочую поверхность пластины для создания омических контактов к слоям, образующим структуры элементов ИС, и соединительных металлических полосок между элементами.

7. Фотолитография, проводимая с целью, во-первых, образования окон в пленке двуокиси кремния для проведения процессов локального легирования и, во-вторых, формирования металлических соединительных полосок.

8. Проверка параметров всех ИС, полученных на одной пластине, для отбраковки неработоспособных.

9. Разделение пластины на кристаллы и сборка годных ИС.

10. Технологические испытания на механическую прочность, устойчивость к циклическому воздействию температур, влагоустойчивость.

11. Окончательная проверка параметров ИС.

В течение технологического цикла изготовления ИС операции окисления, легирования и фотолитографии могут проводиться многократно. Их число зависит от типа ИС и структуры ее элементов.

Рассмотренные технологические операции входят в технологический процесс изготовления любой ИС. Для больших и сверхбольших интегральных микросхем (БИС и СБИС) разработана модифицированная планарная технология, получившая название *изопланарной*. Она включает дополнительные операции по получению рельефной поверхности на кремнии методом химического травления, нанесение на поверхность кремния пленки нитрида кремния, изготовление многоуровневой металлической разводки. При изготовлении БИС и СБИС для уменьшения размеров рисунков в пленке двуокиси кремния может применяться не фотолитография, а другие методы, основанные на использовании более коротковолнового излучения, — *рентгенолучевая литография* и *электронолитография*. Кроме того, для локального травления пленок двуокиси кремния и металлов начинают широко внедряться методы *ионно-плазменного травления* вместо обычного жидкостного травления в химических реактивах, что также способствует уменьшению размеров элементов.

§ 1.3. Особенности и преимущества планарной технологии

Особенностью планарной технологии является ее универсальность. Технологический процесс состоит из трех повторяющихся

операций (химическая обработка, термическая обработка и фотолитография). Самые разнообразные полупроводниковые приборы и ИС можно создавать изменением только комплекта фотошаблонов и режимов термических процессов.

Планарные $p-n$ -переходы защищаются от окружающей среды диэлектрической пленкой двуокиси кремния непосредственно в процессе их создания, и защитная пленка двуокиси кремния сохраняется на всех этапах дальнейшего формирования структуры элементов ИС. Эта особенность планарных $p-n$ -переходов обеспечивает высокую стабильность их параметров и надежность работы ИС.

Планарная технология характеризуется большим разнообразием геометрических конфигураций, высокой точностью взаимного расположения и линейных размеров $p-n$ -переходов. Минимальные линейные размеры областей в планарных структурах ИС составляют в настоящее время 1—3 мкм. Высокая стабилизация режимов при проведении термических процессов позволяет получить диффузионные слои толщиной до 0,1—0,2 мкм с разбросом $\pm 10\%$. Это обеспечивает высокие электрические параметры планарных приборов и микросхем, повышение плотности упаковки элементов в ИС, создание БИС и СБИС. В настоящее время уже разработаны ИС, содержащие десятки тысяч элементов на одном кристалле кремния, с плотностью упаковки до 1000 элементов/мм², а в ближайшем будущем число элементов на кристалле возрастет до 150 000. При этом достигнуто исключительно высокое быстродействие ИС, характеризуемое временем задержки 0,1—0,2 нс на один логический элемент.

Особенностью планарной технологии является также использование в ней *группового метода* изготовления ИС. На одной пластине кремния одновременно изготавливается много ИС. Их число зависит от диаметра пластины и размера площади, занимаемой ИС. После изготовления элементов структур, получения металлической разводки между элементами и металлических контактных площадок для присоединения внешних выводов корпуса ИС пластина кремния разрезается на отдельные кристаллы, содержащие уже только одну ИС. Дальнейшая обработка каждого кристалла (сборка в корпус, присоединение выводов) ведется индивидуально, что увеличивает стоимость процессов сборки ИС по сравнению с другими технологическими процессами. В результате, как показывают оценочные данные, затраты на сборочные операции составляют от 40 до 65% всех затрат на изготовление ИС в зависимости от степени интеграции. В настоящее время для снижения стоимости сборки стремятся использовать групповые методы в процессах сборки.

Групповой метод изготовления ИС — это своего рода *интеграция технологических процессов*, т. е. объединение в едином времени технологических процессов изготовления сотен и тысяч ИС. Появилась тенденция расширять интеграцию технологических процессов, объединяя их в непрерывный процесс, проходящий в еди-

ной реакционной камере или в замкнутой многокамерной системе.

Уникальные структурные параметры и электрические характеристики ИС достигнуты в производственных условиях, характеризующихся исключительно высокой технологической гигиеной, использованием сложного технологического оборудования, особо чистых химических реактивов.

Высокие требования предъявляются к чистоте производственных помещений. В 1 л воздуха должно содержаться не более трех пылинок размером 0,3 мкм и более^{*)}. При возрастании степени интеграции ИС требования к чистоте еще более повышаются. Для обеспечения этих условий создаются специальные системы фильтрации воздуха на основе мощных кондиционеров. Наиболее ответственные технологические участки располагаются в так называемых чистых комнатах, организуемых по принципу «комната в комнате», что улучшает герметизацию помещений. Из особых, нестирающихся, материалов должны изготавливаться стены, полы и потолки. Важное значение имеет спецодежда работающего персонала, которая должна быть изготовлена из материалов, не выделяющих пылевых частиц.

Требования к производственным условиям при использовании планарной технологии существенно выше тех, которые предъявляются при любом другом технологическом процессе. Учитывая эту особенность планарной технологии, можно отметить, что для повышения выхода годных приборов большое значение приобретает автоматизация технологических процессов, позволяющая минимально уменьшить численность персонала, снизить влияние субъективных качеств операторов, проводящих технологические процессы.

Глава 2

Обработка кремниевых подложек

§ 2.1. Введение

В производстве интегральных микросхем обычно используются полупроводниковые материалы в виде монокристаллических слитков, имеющих форму, близкую к цилиндрической. Размеры слитков зависят от метода их выращивания и типа полупроводникового материала.

В настоящее время наибольшее развитие получили ИС на основе монокристаллов кремния. Выбор кремния обусловлен высоким качеством пленки двуоксида кремния, получаемой относительно простым технологическим способом. Это облегчает в целом изготовление кремниевых ИС по планарной технологии. Кроме того,

^{*)} В обычных условиях число пылинок колеблется от 5000 до 1 000 000 в 1 л воздуха.

достаточно хорошо изучены методы легирования кремния различными примесями.

Пластины кремния, отрезанные от монокристаллического слитка и подвергнутые определенной механической и химической обработке, являются *подложками* для ИС.

§ 2.2. Механическая обработка кремния

В настоящее время при резке слитков кремния на пластины в качестве режущего инструмента применяют металлические диски с внутренней алмазной режущей кромкой (рис. 2.1). Инструмент представляет собой металлический диск с центральным отверстием, на кромку которого нанесена алмазная крошка. Толщина диска 0,1—0,15 мм, а диаметр отверстия обусловлен диаметром разрезаемого слитка. Схема установки для резки слитков представлена на рис. 2.2. Режущий инструмент (диск) растягивается и закрепляется в специальном барабане на головке шпинделя станка для резки. Слиток разрезается

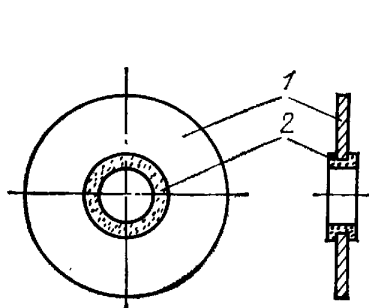


Рис. 2.1

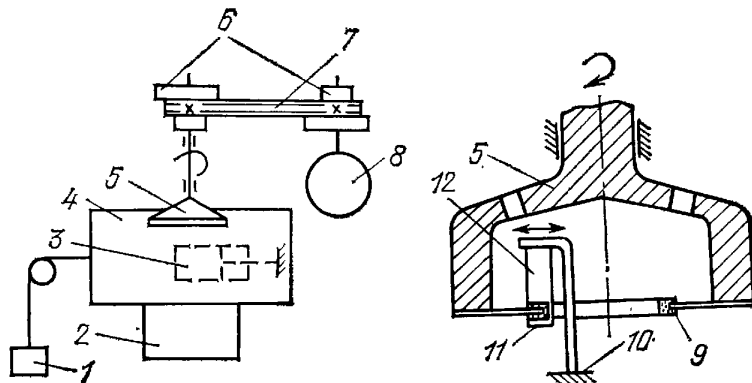


Рис. 2.2

Рис. 2.1. Металлический диск с внутренней алмазной режущей кромкой:
1 — металлический диск; 2 — алмазная крошка

Рис. 2.2. Схема установки для резки алмазным диском:
1 — груз; 2 — нижний суппорт; 3 — гидравлическое устройство; 4 — верхний суппорт; 5 — головка шпинделя; 6 — шкивы; 7 — клиновое ремни; 8 — мотор; 9 — алмазное покрытие; 10 — держатель; 11 — отрезаемая пластина; 12 — слиток

кромкой с алмазной крошкой при вращении шпинделя. Скорость вращения шпинделя 3000—5000 об./мин. Скорость движения слитка при его перемещении перпендикулярно оси режущего диска составляет 40—50 мм/мин (для слитков диаметром более 60 мм — не более 20—30 мм/мин). После отрезания очередной пластины с помощью автоматической системы происходит возврат слитка в исходное положение, а также перемещение его на заданный шаг. Устройство для закрепления слитка позволяет поворачивать слиток в горизонтальной и вертикальной плоскостях на требуемые углы по отношению к плоскости вращения алмазного диска и тем самым обеспечивает ориентированную резку. Станок снабжен системой подачи воды для охлаждения режущего диска и вымывания отходов резки (частишек выкрошенного кремния).

Поверхность пластин, получаемых после резки, не удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к качеству поверхности Si при планарной технологии. С помощью электронографа устанавливают наличие приповерхностных слоев, не имеющих моно-

кристаллической структуры. Это механически нарушенные слои, возникающие в результате воздействия абразивного материала, и лежащие под ними слои с большими механическими напряжениями. Толщина нарушенного слоя после резки диском 10—30 мкм в зависимости от скорости вращения диска. Поскольку в ИС глубина, на которой располагаются $p-n$ -переходы, составляет единицы и десятые доли микрона, наличие нарушенных слоев толщиной 10—30 мкм неприемлемо. Микронеровности на поверхности не должны превышать 0,02—0,1 мкм. Это выше требований 14-го класса чистоты обработки поверхности, в то время как чистота обработки поверхности пластин, отрезанных алмазным диском, соответствует только 7—8-му классам. Кроме того, для качественного проведения фотолитографии плоскопараллельность пластин следует поддерживать на уровне ± 1 мкм по диаметру пластины (вместо 10 мкм после резки).

Для обеспечения требуемого качества поверхности пластины должны быть подвергнуты дальнейшей обработке. Эта обработка состоит в *шлифовке* и последующей *полировке* пластин. Шлифовка и полировка пластин производятся на плоскошлифовальных прецизионных станках с использованием абразивных материалов — *микropорошков*.

В зависимости от типа микropорошка выбирается материал поверхности шлифовальника. При шлифовке пластин микropорошками М14-М5 применяют стеклянный шлифовальник, при полировке алмазными микropорошками АСМ — специальные шлифовальники с поверхностью из тканевых материалов. При обработке пластин на рабочий шлифовальник устанавливаются три головки с наклеенными пластинами. Головки удерживаются от перемещения по шлифовальнику специальными направляющими кронштейнами с опорными роликами (рис. 2.3). За счет силы трения, возникающей между соприкасающимися поверхностями рабочего шлифовальника и головок, последние вращаются вокруг своих осей. Это вращение головок создает условия для более равномерного шлифования или полирования.

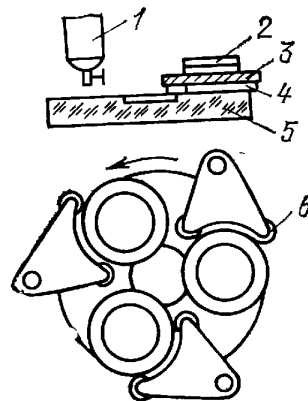


Рис. 2.3. Схема плоскошлифовального станка и расположение головок:

1 — дозирующее устройство с абразивной суспензией; 2 — грузы; 3 — головки; 4 — пластины; 5 — шлифовальник; 6 — направляющий ролик

При шлифовании микropорошками М14-М5 используют водные суспензии с соотношением воды к абразиву 3 : 1, при полировке пластин — специальные алмазные пасты.

В настоящее время принята определенная последовательность операций при механической обработке пластин (табл. 2.1). При этом учитывается, что толщина снимаемого слоя на каждой операции должна превышать толщину нарушенного слоя, который образовался на предыдущей операции. Пластины шлифуют с двух сторон, а полируют только рабочую сторону. В целом механическая обработка для получения пластин, удовлетворяющих

Т а б л и ц а 2.1. Последовательность операций шлифовки и полировки кремния

Тип микропо- рошка	Толщина нарушен- ного слоя, мкм	Скорость удаления материала, мкм/мин	Класс чи- сто- ты по- верхности	Тип микропо- рошка	Толщина нарушен- ного слоя, мкм	Скорость удаления материала, мкм/мин	Класс чи- сто- ты по- верхности
M14	20—30	3	7	АСМ 1/0,5	5—7	0,35	13
M10	15—25	1,5	8—9	АСМ 0,5/0,3	Менее 3	0,25	13—14
АСМ 3/2	9—11	0,5—1,0	12—13	АСМ 0,3/0,1	«	0,2	14

требованиям планарной технологии, приводит к большому расходу кремния (около 65%) и к большим затратам времени.

Резка кремния производится и на заключительных стадиях технологического процесса изготовления ИС. Резке подвергаются пластины кремния с целью разделения их на отдельные кристаллы. Ниже рассмотрены методы такого разделения.

Метод скрайбирования состоит в нанесении на поверхность пластины кремния алмазным резцом — скрайбером — риска в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Ширина риски, включая области сколов, не превышает 30—50 мкм. Под рисками образуются области с большими механическими напряжениями. При слабом механическом воздействии на такую пластину она разламывается по нанесенным рискам.

Алмазный резец может быть заменен лучом лазера. При воздействии мощного сфокусированного до 25 мкм лазерного излучения риски образуются не механическим воздействием, а испарением узкой полосы кремния. Преимущества использования лазерного луча состоят в повышении скорости образования риски (100—200 мм/с вместо 30—50 мм/с для алмазного резца), в отсутствии сколов и микротрещин, недостаток — в необходимости защищать поверхность от частиц распыляемого кремния. Разрезать пластины на кристаллы можно и алмазными дисками.

§ 2.3. Очистка поверхности кремния

Очистка поверхности кремниевых пластин проводится для удаления остатков абразивного материала, жировых и прочих загрязнений, оказавшихся на поверхности на предыдущих стадиях обработки, а также для устранения остатков травителей. Для очистки поверхности кремниевых пластин используются химические и физические методы. В первом случае эффект очистки достигается обработкой пластины в растворителях и кислотах. При этом происходит превращение металлических примесей, окислов и жиров в растворимые в воде соединения, которые промывкой в воде могут быть легко удалены с поверхности. Во втором случае разрыв связей между молекулами кремния и молекулами примесных загрязнений достигается сообщением последним достаточной энергии для испарения, например нагревом или ионной бомбардировкой в плазме тлеющего разряда.

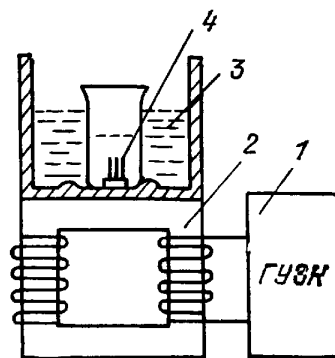
На предварительных этапах процесса очистки поверхности подложек ограничиваются только удалением загрязнений, при этом

подтравливание самого материала подложки исключается. В этом случае для очистки применяются материалы, удовлетворяющие следующим требованиям: они не должны вступать в химическую реакцию с кремнием, должны хорошо растворять жировые загрязнения и металлические примеси, по крайней мере один из них должен хорошо растворяться в воде. Материалы для очистки должны быть особо чистыми веществами^{*)}. Окончательным этапом очистки является стравливание приповерхностного слоя кремния с использованием газообразных травителей (*газовое травление*).

2.3.1. Последовательность технологических операций при очистке. В настоящее время разработаны и используются типовые технологические комплексы для очистки кремниевых пластин. Ниже приведена одна из возможных последовательностей технологических операций при очистке, проводимых после механической обработки и перед операцией термического окисления: многократная *ультразвуковая очистка* и кипячение в органических растворителях и серной кислоте; кипячение в азотной кислоте; промывка в проточной *деионизованной воде*; сушка на центрифуге; кипячение в смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3; промывка в деионизованной воде; промывка в плавиковой кислоте; промывка в деионизованной воде; кипячение в смеси аммиака, перекиси водорода и воды в соотношении 2 : 2 : 1; промывка в деионизованной воде с применением кистей; сушка на центрифуге.

Рис. 2.4. Схема установки для ультразвуковой очистки:

1 — генератор ультразвуковых колебаний; 2 — электромеханический преобразователь; 3 — ванна с водой; 4 — пластины кремния



Для повышения эффективности и скорости удаления загрязнений при химической очистке пластин кремния используются нагрев или ультразвуковое возбуждение очищающих материалов. Ультразвуковая очистка наиболее широко применяется при обработке в растворителях. Схема установки для ультразвуковой очистки представлена на рис. 2.4. Ее основными узлами являются генератор ультразвуковых колебаний (ГУЗК), электромеханический преобразователь (вибратор), действие которого основано на явлении магнитострикции, и ванна с водой, непосредственно связанная с вибратором. В эту ванну помещается сосуд с растворителем и пластинами. Механические вибрации воды передаются растворителю и пластинам. При этом вибрация способствует перемешиванию и тем самым ускоряет растворение загрязнений. Кроме того, в результате вибрации с поверхности пластин удаляются нерастворимые частички различных материалов. Эффективность

^{*)} В особо чистых веществах (ОСЧ) содержание примесей примерно на порядок меньше, чем в веществах марки ХЧ.

очистки зависит от частоты и мощности колебаний и типа растворителя. На ультразвуковых установках обычно проводят очистку от остатков абразивных материалов, используя в качестве растворителей трихлорэтилен, толуол, четыреххлористый углерод, ацетон.

Для очистки от остатков органических веществ используют кипячение в серной кислоте. Для удаления атомов металлов применяются кипячение в соляной и азотной кислотах, промывка во фтористоводородной (плавиковой) кислоте. Заключительной операцией является промывка в деионизованной воде.

После механической обработки и очистки поверхности пластины кремния могут храниться достаточно длительное время. В этом случае иногда поверхность пластины покрывают лаком, образующим при затвердевании тонкую пленку, способную легко, без разрушения, отрываться от поверхности. Пленка защищает поверхность при хранении от механических повреждений и пыли.

Контроль чистоты поверхности является обязательной операцией в технологическом процессе очистки. Есть несколько достаточно простых методов, позволяющих установить наличие загрязнений на поверхности кремниевых пластин.

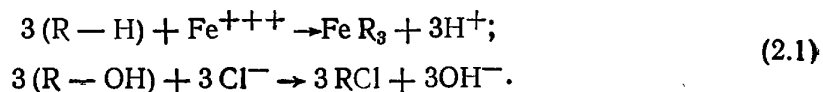
Один из них — микроскопическое исследование полированной поверхности пластины при косом освещении (исследование в темном поле). Луч света падает на поверхность пластины под малым углом, так что отраженные лучи не попадают в объектив. Чистая поверхность пластины — темная, видны только загрязнения в виде ярких точек, на которых рассеивается свет, проникая частично в объектив.

Другой метод — обнаружение масел и жиров при опрыскивании пластин водой. Чистая поверхность кремния обычно равномерно гидрофильна или равномерно гидрофобна, т. е. тонкая пленка воды покрывает полностью поверхность или собирается в одну-две капли. Загрязнение поверхности приводит к тому, что пленка воды разрывается на значительное число капель, не имеющих тенденции соединяться в сплошную пленку или собираться в одну-две большие капли.

2.3.2. Вода в технологических процессах очистки. На различных этапах очистки используется дистиллированная, бидистиллированная и деионизованная вода. *Дистиллированную* воду получают перегонкой обычной водопроводной воды. Ее удельное сопротивление составляет около 200 кОм·см. *Бидистиллированную* воду получают повторной перегонкой дистиллированной воды. Ее удельное сопротивление возрастает до 500 кОм·см, а при использовании для перегонки кварцевой системы — до 1—3 МОм·см. На окончательных этапах очистки используют *деионизованную* воду с удельным сопротивлением до 20 МОм·см.

Деионизованная вода получается при пропускании дистиллированной воды через ионно-обменные смолы, которые разделяются на два класса — катиониты (поглощают ионы металлов) и аниониты (поглощают ионы кислотных остатков).

Химическая формула катиона $R-H$, где R — органический радикал, химическая формула аниона $R-OH$. При очистке, например, от $FeCl_3$ происходят следующие реакции:

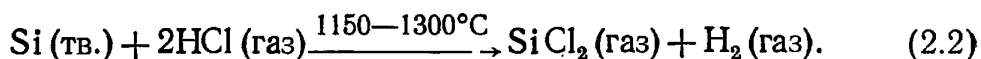


Ионы железа и хлора оказываются связанными с органическими радикалами, а вновь образовавшиеся ионы являются составляющими воды. Необходимо учитывать, что деионизованная вода содержит органические частицы, которые могут стать источником загрязнения поверхности подложки. Для их устранения деионизованная вода фильтруется мембранными фильтрами из тонких пленок нитроцеллюлозы, нейлона и других материалов, обеспечивающих размеры отверстий от долей до нескольких микрон.

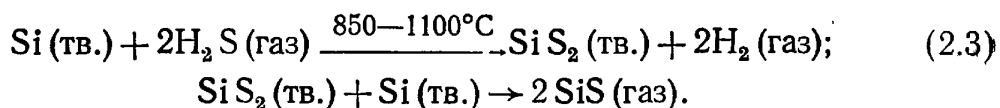
2.3.3. Очистка поверхности газовым травлением. В последнее время в планарной технологии широко используется газовое травление пластин кремния как метод окончательной очистки их поверхности. Помимо удаления загрязнений с поверхности происходит травление слоя кремния с механическими нарушениями.

Газовое травление обычно применяется в тех технологических процессах, в которых особо важную роль играет структура поверхностного слоя, например при эпитаксиальном наращивании или при получении подзатворного окисла в МДП-структурах.

В качестве травителей используют смеси водорода или гелия с галогенами (фтор, хлор, бром), галогеноводородами (HBr , HCl), сероводородом H_2S , гексафторидом серы SF_6 . Молярное содержание этих веществ в водороде или гелии может изменяться от десятых долей до единиц процентов. Обработка осуществляется при температурах $800-1300^\circ C$ либо в установках для окисления, либо непосредственно в реакторах для эпитаксиального наращивания. При травлении кремния в HCl происходит следующая реакция:



Аналогичная реакция происходит при травлении кремния в HBr . При травлении в сероводороде идут реакции:



Продуктами реакции при газовом травлении являются только газообразные вещества, чем и обусловлена высокая эффективность очистки поверхности. Прогрессивным методом очистки является ионно-плазменное травление. Этот метод будет рассмотрен в гл. 5.

§ 2.4. Травление кремния

Травление пластин кремния происходит на границе твердой и жидких сред и может рассматриваться как гетерогенная реакция. Процесс травления состоит из пяти стадий: диффузия реагента к

поверхности; адсорбция реагента; химическая реакция; десорбция продуктов реакции; диффузия продуктов реакции от поверхности. Скорость всего процесса определяется скоростью наиболее медленной (контролирующей) стадии. При травлении кремния контролирующими стадиями могут быть либо диффузия реагентов к поверхности, либо химическая реакция.

2.4.1. Скорость травления. Скорость диффузии реагента в соответствии с законом Фика

$$v_d = D(N_{об} - N_{пов})/\delta, \quad (2.4)$$

где $N_{об}$ и $N_{пов}$ — концентрация реагента соответственно в объеме и на поверхности; δ — толщина приповерхностного слоя травителя, в котором существует градиент концентрации.

Скорость химической реакции

$$v_p \propto (N_A)^a (N_B)^b e^{-\Delta W/RT}, \quad (2.5)$$

где N_A и N_B — концентрации реагирующих веществ; ΔW — энергия активации химической реакции; R — универсальная газовая постоянная. Показатели a и b для простых реакций равны численным коэффициентам, стоящим перед формулами веществ в уравнении химической реакции. Энергия активации — это избыточная энергия (по сравнению со средней), которой должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к химическому взаимодействию. При увеличении энергии активации влияние температуры на скорость реакции возрастает.

Энергия активации, определяющая скорость диффузии в жидкостях (ΔW_d), 1—4 ккал/моль. Энергия активации химических реакций для различных травителей может иметь порядок единиц, десятков и сотен килокалорий на моль. В зависимости от соотношения ΔW и ΔW_d контролирующей стадией является либо химическая реакция ($\Delta W > \Delta W_d$), либо диффузия ($\Delta W < \Delta W_d$).

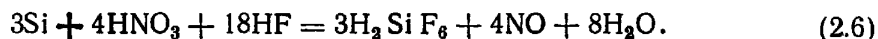
В первом случае скорость травления чувствительна к состоянию поверхности, поскольку энергия активации химической реакции в большой мере зависит от неоднородности поверхности. Так, шлифованная поверхность имеет меньшие значения энергии активации, чем полированная. Энергию активации снижают дислокации и другие дефекты кристалла. Поскольку различные кристаллографические плоскости имеют различные значения ΔW , скорость травления зависит от ориентации пластины, а также от температуры. Травители, для которых контролирующей стадией является химическая реакция, называют *селективными*.

Во втором случае (контролирующая стадия — диффузия) скорость травления нечувствительна к неоднородностям поверхности; слабо зависит от температуры и резко — от факторов, влияющих на скорость диффузии, например от перемешивания травителя, его вязкости. Травители, для которых контролирующей стадией является диффузия, называются *полирующими*.

2.4.2. Травление в полирующих травителях. Типичными полирующими травителями для кремния являются смеси азотной и

плавиковой кислот. Травление кремния происходит в соответствии с электрохимической теорией растворения кремния.

Согласно этой теории вся поверхность пластины, покрытая раствором травителя, состоит из большого числа микроэлектродов — катодов и анодов. На анодных участках происходит окисление кремния с последующими растворением окисла и образованием кремнийфтористоводородной кислоты, на катодных — восстановление азотной кислоты. Результирующее уравнение, описывающее растворение кремния в смеси азотной и плавиковой кислот, имеет вид



Скорость травления кремния в смеси кислот HF и HNO₃ определяется диффузией реагентов к поверхности кремния. При этом происходит сглаживание поверхностного рельефа (рис. 2.5). Выступы на поверхности травятся быстрее впадин вследствие более высокого градиента концентрации.

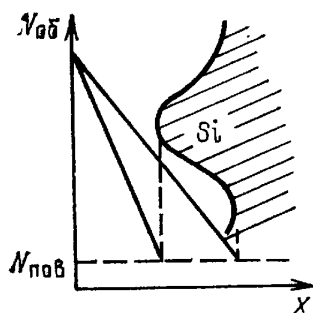


Рис. 2.5

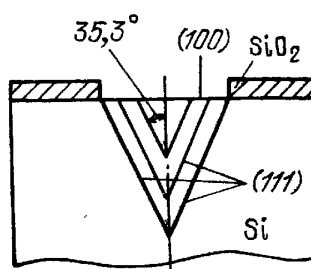


Рис. 2.6

Рис. 2.5. Градиент концентрации травителя вблизи впадин и выступов кремневой поверхности

Рис. 2.6. Получение V-образных областей при локальном анизотропном травлении кремния

2.4.3. Травление в селективных травителях. Селективными травителями для кремния являются водные растворы щелочей и гидразин гидрат (NH₂)₂·H₂O. Химические реакции для этих травителей имеют высокие энергии активации: 13 ккал/моль для 10%-ного раствора NaOH и 6—10 ккал/моль для гидразин гидрата. Для селективных травителей характерна большая разница в скоростях травления различных кристаллографических плоскостей. Так, в названных травителях плоскости (100) травятся в несколько десятков раз быстрее плоскостей (111). Поэтому травление в таких травителях иногда называют *анизотропным*.

Представленные на рис. 2.6 V-образные области получаются при локальном травлении пластин кремния, ориентированных по плоскости (100). Для маскирования используется пленка двуокиси кремния. Границы окон в пленке SiO₂ следует располагать по направлению пересечения плоскостей (111) с поверхностью, т. е. по направлению (110). Каждую плоскость (100) пересекает ряд плоскостей (111). Анизотропный травитель растворяет плоскость (100) до тех пор, пока не выявятся плоскости (111), начинающиеся у краев окна в пленке SiO₂. Точность углов между плоскостями (в данном случае угол, образованный плоскостями (111)