



### MASARYKOVA UNIVERZITA

### Přírodovědecká fakulta

Pavel KLANG

# Rtg studium strukturních defektů v monokrystalech křemíku

Disertační práce

Školitel: prof. RNDr. Václav Holý, CSc.

Brno, 2006

### Bibliografická identifikace

#### Jméno a příjmení autora: Pavel Klang

Název disertační práce: Rtg studium strukturních defektů v monokrystalech křemíku

Název disertační práce anglicky: X-ray study of structural defects in silicon monocrystals

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Fyzika pevných látek

Školitel: prof. RNDr. Václav Holý, CSc.

Rok obhajoby: 2006

**Klíčová slova v češtině:** rentgenová difrakce s vysokým rozlišením, difúzní rozptyl, defekty, křemík, Czochralskiho metoda

 ${\bf Klíčová \ slova \ v \ angličtině: } high resolution x-ray diffraction, diffuse scattering, defects, silicon, Czochralski method$ 

© Pavel Klang, Masarykova univerzita, Brno, 2006

Děkuji svému školiteli prof. RNDr. Václavu Holému, CSc. za laskavé vedení mé práce a cenné konzultace během celé doby studia. Děkuji také ostatním kolegům na Ústavu fyziky kondenzovaných látek Masarykovy univerzity v Brně za veškerou pomoc a podporu, především Mgr. Richardu Štoudkovi, doc. RNDr. Josefu Kuběnovi, CSc., Mgr. Mojmíru Meduňovi, PhD. a Mgr. Petru Mikulíkovi, PhD. Dále bych chtěl poděkovat pracovníkům oddělení Výzkumu a vývoje společnosti ON Semiconductor Czech Republic, s.r.o. za spolupráci a dodání křemíkových desek. Poděkování za podporu patří též rodině, přátelům a především manželce Markétě.

### Abstrakt

V rámci této disertační práce jsem se zaměřil na studium strukturních defektů v monokrystalech křemíku. Křemík je nejběžněji používaným materiálem v polovodičovém průmyslu. Se zvyšujícími nároky na kvalitu tohoto polovodičového materiálu je stále důležitější se věnovat studiu přítomných defektů. Zaměřil jsem se na charakterizaci defektů v tepelně zpracovaných deskách, které pocházely z křemíkového monokrystalu vyrobeného metodou Czochralskiho tažení, která má v současnosti 95% podíl na celkové světové výrobě monokrystalického křemíku.

Hlavní metodou použitou k analýze vzorků je rentgenová difrakce s vysokým rozlišením. Zaměřili jsme se na difúzní rozptyl na defektech v okolí uzlu reciproké mříže v symetrické difrakci.

V naměřených reciprokých mapách rozložení intenzity difraktované na krystalu obsahujícím defekty můžeme rozlišit čtyři základní typy difúzního rozptylu: bez rozptylu, s kruhově symetrickým a asymetrickým difúzním rozptylem a rozptyl soustředěný do pásů (streaků) ve význačných směrech. V této práci jsme nejprve provedli analýzu těchto čtyř typů map a ukázali, kterým defektům tyto mapy odpovídají a také jaké parametry těchto defektů můžeme z příslušných map získat.

Abychom mohli naměřená data správně interpretovat, bylo nutné zkompletovat poznatky teorie difúzního rozptylu s výpočty pole posunutí v okolí defektů vycházející z teorie elasticity. Na základě Krivoglazovy teorie rozpylu rtg záření na krystalech s defekty, s využitím výpočtu pole posunutí v jejich okolí na základě Dederichsových a Burgersových výsledků, jsme nasimulovali rentgenový difúzní rozptyl na bodových defektech, jejich shlucích, dislokačních smyčkách a vrstevných chybách.

Porovnáním experimentu se simulací jsme určili dominantní typ defektu. Mapy bez difúzního rozptylu odpovídají krystalu bez defektů a kruhově symetrický rozptyl odpovídá rozptylu na kulových defektech nedeformujících okolní mřížku. V případě asymetrie naměřené mapy dochází k deformaci okolí defektu a v tom případě můžeme určit, zda se jedná o intersticiální či vakantní defekt (stlačující či rozpínající okolní mřížku). Jsme také schopni určit sílu defektů (udávající jak moc defekt deformuje své okolí) a jejich koncentraci. V případě mapy se streaky se v našem případě jednalo o Frankovy vrstevné chyby. Ze šířky streaků jsme určili jejich poloměr.

Tyto poznatky jsme aplikovali na jednotlivé mapy naměřené na vzorcích ze tří sérií, které jsme zkoumali. Úkolem zkoumání vzorků z první série bylo zjistit vliv dopování dusíkem na parametry defektů v křemíkové desce. Druhá série se zabývala zařazením nukleačního předžíhání jako výchozího kroku v následném technologickém zpracování desky a jeho vlivem na chování desky. Třetí série byla zaměřena na efekt dvoustupňového nukleačního žíhání s následným vysokoteplotním zpracováním.

Výsledky této práce nám poskytly možnost určit ze symetrie naměřené mapy difúzního rozptylu typ defektů přítomných v krystalu a podle typu mapy pak stanovit další parametry defektů. Díky této analýze jsme byli schopni potvrdit příznivý vliv dusíku stejně jako zařazení nukleačního předžíhání desek na vznik defektů v křemíkových deskách, které slouží k zachycování především kovových nečistot.

### Abstract

In this dissertation I focus on the study of structural defects in silicon monocrystals. Silicon is the most common material used in the semiconductor industry. Due to the increasing requirements on the quality of this semiconducting material the study of the defects is gradually growing in importance. I focus on the characterization of defects in annealed wafers, which come from silicon monocrystals grown by Czochralski method. This method has a 95% share in the world production of monocrystalline silicon at present.

The main method used in the analysis of the samples is a high-resolution x-ray diffraction. We focused on the diffuse scattering in the defects close to the reciprocal lattice point in the symmetric diffraction.

It is possible to discern four basic types of diffuse scattering in measured reciprocal maps indicating the distribution of intensity diffracted on the crystal containing defects: without diffuse scattering, with circular symmetric and asymmetric one and the scattering concentrated into streaks in distinctive directions. In this dissertation we first made an analysis of these four types of maps and then we demonstrated which defects these maps correspond to and which parameters of the defects can be gained from the maps in question.

To interpret the measured data correctly it was necessary to complete the results of the theory of x-ray diffuse scattering with calculations on the displacement field in the locality of the defects based on the theory of elasticity. We used the Krivoglaz theory of x-ray scattering on crystals with defects and the calculation of the displacement field around defects based on results of Dederichs and Burgers to simulate x-ray diffuse scattering on point defects, their clusters, dislocation loops and stacking faults.

The dominant type of defects was determined by comparing the experiment with simulation. Maps without diffuse scattering correspond to a crystal without defects and circularly symmetric scattering correspond to the scattering on spherical defects which do not deform the surrounding matrix. In case of asymmetry of measured maps the surrounding of the defect is deformed and we can determine that the defect is either interstitial- or vacancy-type (stressing or expanding the lattice). We are also able to determine the defect strength (indicative of how much the defect deforms the lattice) and their concentration. In the case of the map with the streaks the defects were Frank's stacking faults. Their radius was determined from the width of the streaks.

We applied these results to the corresponding maps measured on the samples from three series we had analyzed. The aim of the analysis of the samples of the first series was to determine the influence of nitrogen doping on parameters of defects in silicon wafers. The second series was concerned with the inclusion of the nucleation preannealing as the starting procedure in the technological wafer processing and its influence on the behavior of the wafer. The third series focused on the effect of two-step nucleation annealing with the subsequent high temperature processing.

The results of this research enabled us to determine the type of defects in the crystal using the symmetry of the measured map of diffuse scattering. The determination of the other properties of the defects depends on the type of the experimental map. Thanks to this analysis we confirmed the favourable effects of nitrogen doping and nucleation preannealing on the defect formation in silicon wafers. These defects serve as traps for gettering metal contaminants in particular.

### Obsah

1	Úvod											
<b>2</b>	Kře	Křemík a defekty										
	2.1	Křemí	<sup>.</sup> k									
		2.1.1	Zonální tavba									
		2.1.2	Czochralskiho metoda									
	2.2	Defekt	ty v křemíku									
		2.2.1	Typy defektů v křemíkovém krystalu									
		2.2.2	Dopanty									
		2.2.3	Intersticiální a vakantní typ defektů									
		2.2.4	Vliv žíhání na formování defektů 13									
		2.2.5	Historie výzkumu difúzního rozptylu 13									
3	Teo	rie rtg	rozptylu na defektech 15									
	3.1	Pole p	$\operatorname{posunut}$ í									
		3.1.1	Bodový defekt									
		3.1.2	Shluk defektů									
		3.1.3	Dislokační smyčky a vrstevné chyby									
	3.2	Kinen	natická teorie rozptylu									
		3.2.1	Rozptyl na ideálním krystalu									
		3.2.2	Rozptyl na deformovaném krystalu									
		3.2.3	Rozptyl na krystalu obsahujícím defekty									
	3.3	Difúzr	ní rozptyl									
		3.3.1	Typy difúzního rozptylu									
		3.3.2	Rozptyl na jádře defektu									
		3.3.3	Huangův rozptyl									
		3.3.4	Termální difúzní rozptyl									
		3.3.5	Rychlost poklesu difúzního rozptylu									
	3.4	Simula	ace rozložení intenzity v reciprokém prostoru									
		3.4.1	Mapy reciprokého prostoru (RSM) 34									
		3.4.2	RSM pro bodové defekty									
		3.4.3	RSM pro shluky defektů									
		3.4.4	RSM pro dislokační smyčky a vrstevné chyby									

#### OBSAH

<b>4</b>	Experimentální metody 4					
	4.1 Rtg difrakce s vysokým rozlišením					
		4.1.1 Rozlišovací funkce HRXRD zařízení	43			
		4.1.2 Analýza map reciprokého prostoru (RSM)	51			
		4.1.3 RSM bez difúzního rozptylu	51			
		4.1.4 RSM s radiální symetrií	52			
		4.1.5 RSM se streaky	56			
	4.2	Leptání	58			
	4.3	3 Infračervená spektroskopie				
<b>5</b>	Výs	ledky	61			
	5.1	Vzorky první série – legování dusíkem	61			
		5.1.1 Výsledky získané z rentgenového měření	63			
		5.1.2 Selektivní leptání	65			
		5.1.3 Infračervená spektroskopie	66			
		5.1.4 Srovnání metod	66			
	5.2	Vzorky druhé série – nukleační předžíhání	68			
		5.2.1 Naměřené RSM	69			
		5.2.2 Analýza RSM	71			
		5.2.3 Závislost na sleptané tloušťce	73			
	5.3	Vzorky třetí série – dvoustupňová nukleace	74			
		5.3.1 Naměřené mapy	75			
6	Disł	kuze	78			
	6.1	První série	78			
	6.2	Druhá série	79			
	6.3	Třetí série	80			
	6.4	Shrnutí	81			
	6.5	Perspektiva	82			
7	Záv	ěr	84			

2

# Kapitola 1 Úvod

Dnešní doba, kdy nás technika, zvláště elektronika, provází na každém kroku, by se dala bez nadsázky nazvat dobou křemíkovou. Křemík (Si) je základní surovinou polovodičového průmyslu, který vyrábí veškeré integrované obvody. První procesor firmy Intel byl vyroben v roce 1971 na křemíkové desce o průměru 50 mm technologií s minimálním detailem  $10 \,\mu$ m. Počátkem roku 2006 již byly vyrobeny čipy na deskách o průměru 300 mm s minimálním detailem 45 nm. To znamená, že se plocha desky za těchto 35 let zvětšila 36krát a minimální detail se zmenšil více než 200krát. Je zřejmé, že tento rychlý vývoj naráží na různé problémy. Mezi ně patří i přítomnost defektů a čistota materiálu. Do popředí zájmu se také dostávají moderní polovodičové materiály – například SiGe, GaN, GaAs a další. Těmito materiály se však v této práci zabývat nebudeme.

Cílem této disertační práce je studium defektů v monokrystalech křemíku po různém stupni tepelného zpracování. Tyto defekty mají vliv nejen na elektrické vlastnosti krystalů, ale jsou také důležité pro getrační schopnosti desek – schopnost zastavit difúzi kovových kontaminantů, které mohou poškodit integrovaný obvod.

Defekty v CZ Si budeme zkoumat pomocí rentgenové (rtg) difrakce s vysokým rozlišením (High Resolution X-Ray Diffraction – HRXRD). Pro doplnění rtg měření použijeme metodu selektivního leptání a infračervenou (IR) spektroskopii [1]. Existují i jiné moderní metody používané k analýze defektů v křemíku: TEM (Transmission Electron Microscopy – transmisní elektronová mikroskopie), SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy – hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů), měření doby života, ...

Pomocí HRXRD jsme naměřili směrové rozložení intenzity rtg záření rozptýleného na defektech v křemíkových krystalech. Porovnáním naměřených map reciprokého prostoru (Reciprocal Space Map – RSM) se simulacemi můžeme získat informace o defektech. Simulace rentgenového difúzního rozptylu byly provedeny na základě Krivoglazovy teorie [2]. Krystalovou mřížku jsme nahradili kontinuálním prostředím podle Dederichse [3] a vypočítali pole posunutí od bodových defektů a jejich shluků. Výsledky Burgersovy teorie elasticity [4] nám umožnily určit pole posunutí v okolí vrstevných chyb a dislokačních smyček. Pomocí vypočteného pole posunutí a kinematické teorie difrakce [5] jsme nasimulovali RSM rozložení intenzity difúzního rozptylu na krystalu obsahujícím defekty. Ze srovnání symetrie naměřených map s mapami nasimulovými pro různé druhy defektů (bodové defekty,

#### KAPITOLA 1. ÚVOD

shluky bodových defektů, dislokační smyčky či vrstevné chyby) můžeme usuzovat na typ defektů, analýzou radiálního řezu mapou pak na velikost defektů a jejich koncentraci.

#### Struktura práce

Po úvodní kapitole následuje kapitola věnovaná křemíku. Na jejím začátku pojednáme o způsobech přípravy monokrystalického křemíku. Podrobněji se budeme zabývat Czochralskiho metodou. Tato metoda byla použita i pro přípravu křemíkových krystalů, ze kterých pochází naše vzorky. V druhé části této kapitoly se budeme věnovat defektům v křemíku, a to jak defektům, které vznikají v krystalu přirozeně během výroby křemíkového krystalu, tak i defektům, které se objevují v křemíku později a souvisí např. se žíháním krystalického křemíku či kontaminací křemíku kovy. V závěrečné části je pak popsán vliv žíhání na formování defektů a krátce shrnuta historie zkoumaní defektů v krystalech z pohledu rentgenového difúzního rozptylu.

V třetí kapitole se seznámíme s teoretickými základy nutnými pro analýzu vzorků pomocí rentgenového záření. V její první podkapitole se budeme věnovat poli posunutí v okolí defektu. Okolní krystalovou mříž nahradíme kontinuálním prostředím. V tomto přiblížení pak spočítáme pole posunutí v okolí tří typů defektů, kterými se budeme i nadále v této práci zabývat. Jedná se o bodové defekty, shluky bodových defektů (clustery) a plošné defekty (vrstevné chyby a dislokační smyčky). V druhé podkapitole pojednáme o kinematické teorii rozpylu, kterou aplikujeme nejdříve na rozptyl na ideálním krystalu, dále na deformovaném krystalu a konečně na krystalu s defekty. Třetí podkapitola se věnuje nekoherentnímu, tedy difúznímu rozptylu na krystalu s defekty. Tento difúzní rozptyl se skládá ze tří části (Huangův rozptyl, rozptyl na jádře defektu a termální difúzní rozptyl), které si zde podrobněji popíšeme. K simulacím rozložení intenzity difúzního rozptylu v reciprokém prostoru, kterými se zabývá poslední podkapitola, použijeme výpočty z celé předchozí části této kapitoly. Budeme demonstrovat odlišnost reciprokých map rozložení intenzity difúzně rozpýlené na již zmiňovaných třech typech defektů.

S experimentálními metodami, které jsme využili při zkoumání našich vzorků, se seznámíme ve čtvrté kapitole. V její první podkapitole se zaměříme na rentgenovou difrakci s vysokým rozlišením. Je zde popsáno experimentální zařízení využívající parabolické rentgenové zrcadlo a Bartelsův monochromátor pro vymezení parametrů primárního svazku. Znalost experimentálního uspořádání je nutná pro výpočet přístrojové rozlišovací funkce.

Následně přistoupíme k analýze naměřených reciprokých map. Představíme typické naměřené reciproké mapy a postup, kterým z těchto map získáme informace o defektech. Zejména nás zajímá typ defektu, dále velikost a koncentrace těchto defektů v našem vzorku. Druhá a třetí podkapitola se budou věnovat dalším použitým metodám – selektivnímu leptání a infračervené spektroskopii.

Pátá kapitola nás seznámí s výsledky měření provedenými na různě žíhaných vzorcích ze tří sérií. V první sérii budeme zkoumat, jak se mění vlastnosti defektů v křemíkovém krystalu, který je dopován bórem, vlivem přítomnosti dusíku. Druhá série bude sledovat vliv nukleačního předžíhání desky na její precipitační vlastnosti, které úzce souvisí s přítomností defektů v krystalu. Vzorky ze třetí série prošly dvoustupňovým nukleačním žíháním. Mapy

na nich naměřené se vyznačují asymetrickým rozložením difúzního rozptylu, který ukazuje na deformaci krystalu v okolí defektů.

V šesté kapitole budeme diskutovat výsledky získané z experimentu a následné analýzy. Nejprve se budeme zabývat výsledky jednotlivých sérií a následně provedeme shrnutí všech výsledků. Nastíníme zde také další možný výzkum v této oblasti. Závěrečná kapitola nám přináší rekapitulaci výsledků této disertační práce.

# Kapitola 2 Křemík a defekty

V této kapitole se budeme zabývat křemíkem a strukturními defekty, které se v křemíku vyskytují. Nejdříve se seznámíme s přípravou monokrystalického křemíku, blíže se pak budeme věnovat metodě Czochralskiho tažení z kelímku. V závěru se zaměříme na přehled a rozdělení defektů v krystalech křemíku.

#### 2.1 Křemík

Křemík (Si) slouží jako základní materiál pro výrobu polovodičových součástek. Jeho objev je připisován švédskému chemikovi J. Jacobu Berzeliovi do roku 1824 [6]. V čisté podobě se křemík v přírodě nevyskytuje, ale hojně se s ním setkáme ve formě jeho sloučenin. Křemík je po kyslíku druhým nejčetnějším prvkem obsaženým v zemské kůře. Výroba křemíku v průmyslovém měřítku spočívá v redukci taveniny vysoce čistého oxidu křemičitého v obloukové peci na grafitové elektrodě, jejíž materiál je přitom spalován na plynný oxid uhličitý za vzniku polykrystalického křemíku o čistotě 97 až 99 %:

$$\operatorname{SiO}_2 + \operatorname{C} \to \operatorname{Si} + \operatorname{CO}_2.$$
 (2.1)

Pro polovodičový průmysl je však tato čistota nedostatečná, neboť výroba elektronických součástek vyžaduje většinou křemík o čistotě minimálně 99,9999%. Dále je třeba uvážit, že pro výrobu většiny polovodičových součástek je polykrystalický křemík často nepoužitelný. Používají se tedy dvě metody na výrobu monokrystalického křemíku: zonální tavba a Czochralskiho tažení.

#### 2.1.1 Zonální tavba

Jednou z nejstarších metod pro přípravu vysoce čistého monokrystalického křemíku je zonální tavba (Floating zone – FZ). Čištěný materiál se nejprve upraví do tvaru dlouhé tenké tyče. Ta se potom ve speciální peci postupně přetavuje tak, aby se tavená zóna posunovala od jednoho konce ke druhému. Díky teplotní závislosti rozpustnosti nečistot v křemíku se tyto nečistoty postupně dostávají ke konci tyče, který se nakonec odřízne. Tímto postupem vznikne vysoce čistý materiál.

#### 2.1.2 Czochralskiho metoda

Dominantní metodou pro výrobu monokrystalického křemíku je řízená krystalizace z taveniny nazývaná Czochralskiho (CZ) tažení (touto technikou se v dnešní době připravuje přes 95% světové výroby monokrystalů křemíku). Při tomto postupu je do křemenného kelímku vložen velice čistý polykrystalický křemík (včetně přesného množství dopantu, který určuje elektrické vlastnosti výsledného produktu). Tento kelímek je následně vložen do zařízení na výrobu křemíkových monokrystalů Czochralskiho tažením. Tomuto zařízení se říká tažička (její schéma je na obr. 2.1). Zde je díky ohřevu polykrystalický křemík roztaven (teplota tání Si je asi 1420 °C). Do taveniny je poté vložen zárodečný krystal (zárodek) vysoce čistého křemíku s předem danou orientací (nejčastěji používané jsou orientace 001 a 111). Krystal i kelímek se otáčejí, většinou opačným směrem a jinou rychlostí, podle předem daného postupu, který zahrnuje i teplotu a rychlost vytahování krystalu. Krystal je průběžně oplachován argonem. Tento plyn zaručuje inertní atmosféru a také přispívá k lepšímu chlazení krystalu. Výsledný monokrystal může mít v současnosti až 400 mm v průměru a délku až 2 m. Pro další zpracovávání je důležitá pouze válcová část krystalu.

Vyrobený ingot se po ochlazení rozřeže na menší díly: hlava (začátek krystalu), tělo (válcová část) a špice (konec krystalu). Tělo krystalu, které bývá pro snazší manipulaci rozděleno na více částí (obr. 2.2), se posléze rozřeže na tenké desky, které se dále opracovávají. Dochází k oboustrannému broušení, kdy se z povrchu desek odstraňuje větší část narušení z řezání, dále k leptání a speciálním úpravám přední a zadní strany. Na zadní stranu se například provádí depozice polykrystalického křemíku či dochází k cílenému narušení zadní strany pískováním za účelem zvýšení getračních schopností desek. Přední strana se dále leští (obrázek 2.3) – jedná se o kombinaci chemických a mechanických procesů, díky kterým je povrch desky zrcadlově leský v kvalitě nutné pro výrobu polovodičových součástek [7].

Během Czochralskiho tažení se do křemíkového monokrystalu dostává z křemenného kelímku kyslík, který se usazuje v intersticiálních polohách mřížky v koncetraci kolem  $10^{18}$  atomů v 1 cm<sup>3</sup>. Mnohem nižší koncentrace O<sub>i</sub> je ve FZ Si [9].

#### 2.2 Defekty v křemíku

Existuje mnoho typů defektů v křemíkových deskách. Jednou z vlastností defektů je jejich umístění v desce (defekty na povrchu či v objemu desky). Dále se omezíme na defekty v objemu desky. Defekty mají také různou dimenzi – nularozměrné bodové defekty (vakance, intersticiály a substituční atomy), jednorozměrné čarové defekty (hranové a šroubové dislokace), dvourozměrné plošné defekty (vrstevné chyby) nebo trojrozměrné objemové defekty (shluky defektů a precipitáty). Studium dislokací je moderní téma a je předmětem mnoha současných prací v oblasti rentgenové difrakce na polovodičových materiálech [10]. My budeme studovat defekty, které jsou konečné ve všech směrech.



Obrázek 2.1: Řez zařízením pro růst monokrystalů křemíku Czochralskiho metodou (převzato z [8]). Spodní pyrometr teploty (1), průzor do tažičky (2), horní komora (3), oddělovací klapka (4), horní pyrometr průměru (5), tažený krystal (6), křemenný kelímek (7) usazený do podpůrného grafitového kelímku, dolní procesní komora (8), odtah argonu a plynných zplodin (9).

#### 2.2.1 Typy defektů v křemíkovém krystalu

Základní rozdělení defektů podle jejich původu je v tabulce 2.1. První skupinu tvoří defekty, které můžeme najít v krystalu po skončení jeho růstu. Jedná se o bodové defekty, případně malé komplexy atomů (zejména vazby typu Si-O, v krystalech dopovaných dusíkem i Si-N), které nejsou viditelné rengenovou difrakcí s vysokým rozlišením. Pro tato měření se jeví nežíhaný krystal jako dokonalý. Do druhé skupiny patří defekty, které v krystalu vzniknou až během žíhání. Vznik a chování těchto defektů jsou ovlivněny mnoha faktory. Patří mezi ně teplota a doba žíhání či stav defektů v krystalu před žíháním. Zejména přítomnost intersticiálního kyslíku (jehož koncentrace se liší podél osy ingotu) ovlivňuje výsledné vlastnosti defektů.

Jak je vidět z tabulky 2.1, v křemíku vytvořeném Czochralskiho tažením je možné nalézt mnoho defektů. Základními defekty v křemíku jsou přirozené bodové defekty – křemíkové



Obrázek 2.2: Rozřezaný 4" a 6" křemíkový ingot získaný Czochralskiho tažením [7]. Jednotlivé části nazýváme (zleva): hlava, tělo (dvě části) a špice.



Obrázek 2.3: Po rozřezání ingotu na desky dochází k jejich leštění, při kterém získá přední strana desky zrcadlově lesklý povrch nutný pro výrobu polovodičových součástek [7].

vlastní intersticiály a vakance (viz. obr. 2.4). Jejich rovnovážná koncentrace při teplotě 1200 °C je asi  $10^{14} \,\mathrm{cm}^{-3}$ . Mezi bodové defekty patří také intersticiální kyslík O<sub>i</sub>, který má o čtyři řády vyšší koncentraci v Czochralskiho křemíku než vlastní intersticiály.

Prvky III. skupiny (B, Al, Ga a In) a V. skupiny (P, As, Sb) jsou speciální třída nečistot nazývaná dopanty, které ovlivňující elektrickou vodivost krystalu (více v podkapitole 2.2.2). Jejich nejdůležitější vlastností je jejich vysoká rozpustnost ve srovnání s ostatními nečistotami (mimo Ge a C). Dopanty obsazují téměř výhradně substituční polohy a jsou snadno ionizovatelné [11]. Jejich koncentrace se v případě našich vzorků pohybovala kolem  $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>. V křemíkových deskách se mohou také objevit kovové nečistoty – Fe, Cu, Ni. Tyto kovy se dostávají do křemíkových desek během technologického procesu, jako je iontová implantace apod.

Dalším typem defektů jsou shluky defektů – clustery. Jedná se např. o aglomeráty intersticiálního křemíku (generující dislokační smyčky a vrstevné chyby) a aglomeráty vakancí,

#### KAPITOLA 2. KŘEMÍK A DEFEKTY

Defekty po růstu	vakance a vlastní intersticiály
	atomy intersticiálního kyslíku
	atomy dopantů
	atomy uhlíku
	malé komplexy těchto defektů
Defekty po žíhání	shluky vakancí – voids
	shluky Si intersticiálů – vrstevné chyby
	kyslíkové precipitáty
	shluky defektů – clustery
	dislokační smyčky

Tabulka 2.1: Přehled defektů podle jejich původu.



Obrázek 2.4: Schématický obrázek bodových defektů v krystalu.

které se nazývají voids. Můžeme zde také nalézt kyslíkové precipitáty, které vznikají reakcí intersticiálního kyslíku s křemíkovými atomy.

Carovou poruchu si můžeme představit tak, že do krystalu rozříznutého na dvě části vložíme polorovinu – na jejím okraji je hranová dislokace. Druhým základním typem čarových poruch je šroubová dislokace. Tzv. analytická definice dislokace vychází z Burgersovy smyčky [12]. V krystalové mřížce definujeme *t*-vektory jako spojnice středů atomů, které mají stejné okolí a které nelze nahradit kombinací kratších *t*-vektorů. Pomocí těchto atomů je veden uzavřený okruh (smyčka) kolem oblasti bez dislokace. Stejná smyčka je vedena tak, aby dislokaci obepínala. Obě smyčky musí obsahovat stejný počet kroků, stejným směrem. Smyčka vedená kolem dislokace se neuzavře a vektor, kterým je nutno ji uzavřít, je Burgersův vektor. Pokud je Burgerův vektor dislokace roven translačnímu vektoru mříže, nazýváme tuto dislokaci úplnou. Hranová dislokace má Burgersův vektor kolmý na dislokační čáru, v případě šroubové dislokace je s ní rovnoběžný. Dislokační čára buď

začíná a končí na defektu či povrchu krystalu nebo je uzavřena do sebe a vytváří dislokační smyčku.

V krystalech mohou vznikat také chyby v pravidelném uspořádání vrstev. Uspořádání atomů v rovinách {111} v kubické plošně centrované mřížce je tvořeno vrstvením těsně uspořádaných rovin atomů. Sekvence vrstev je dána schématem ABC-ABC-ABC. Dojde-li v této sekvenci k poruše (např. ABC-AB-ABC), vznikne v této porušené oblasti vrstva s těsně uspořádanou strukturou AB-AB (ta má symetrii hexagonální mříže). Této změně v pravidelnosti vrstvení atomových rovin se říká vrstevná chyba. Pro křemík mající diamantovou strukturu je pak základní sekvence rovin AaBbCc a situace je velice podobná.

V krystalograficky významných rovinách tedy mohou vznikat vrstevné chyby a dislokační smyčky. Nás budou zajímat tyto plošné defekty v rovinách {111}. Podle van Buerena [13] může krystal s diamantovou strukturou obsahovat v rovinách {111} Frankovy vrstevné chyby s Burgersovými vektory  $a/3\langle111\rangle$ , úplné dislokační smyčky s Burgersovými vektory  $a/2\langle110\rangle$  a Shockleyho dislokační smyčky s Burgersovými vektory  $a/6\langle112\rangle$ .

Defekty hrají důležitou roli ve výrobě integrovaných obvodů. Defekty obsahující kyslík vytváří pasti pro škodlivé defekty – rychle difundující kovové nečistoty, které mohou zničit integrovaný obvod. Tento proces zachycování nečistot se nazývá vnitřní getrace.

#### 2.2.2 Dopanty

Dopanty patří mezi bodové defekty v krystalu. V případě polovodiče typu N slouží atomy dopantu jako donory – mezi jejich typické představitele patří fosfor P, arsen As a antimon Sb. Typickým akceptorem v případě polovodiče typu P je bor B. Pokud je kovalentní poloměr dopantu menší než v případě atomů křemíku (atomy dopantu jsou menší než atomy křemíku), vznikají vlastní intersticiály, v opačném případě vznikají vakance. Přehled dopantů je v tabulce 2.2, údaje převzaty z [14].

Arsen, fosfor a germanium mají podobnou velikost atomu jako křemík a nezpůsobují změny ve formování defektů. Také dopování pomocí atomů Al, Ga, In nemá vliv na vytváření bodových defektů. Dopování borem a uhlíkem způsobuje anihilaci shluků vakancí (voids) a generují se velké dislokační smyčky. Na druhé straně dopování velkými atomy (Sn, Sb) způsobuje formování voids [14].

#### Dopování dusíkem

Existují dva hlavní důvody pro dopování křemíkových krystalů dusíkem. Prvním z nich je zlepšení precipitace kyslíku a následně zvýšení getrační schopnosti křemíkové desky [15]. Druhým důvodem, který nabývá na důležitosti se stále se zvyšující velikostí ingotů, je zvýšení mechanické pevnosti [16]. Legování dusíkem během růstu krystalu v řádu asi  $10^{13}$  cm<sup>-3</sup> (koncentrace srovnatelná s koncentrací vakancí) vede ke vzniku komplexů N-V a N-V-O (dusík N, vakance V a kyslík O). Tyto komplexy slouží ke snížení velikosti a zvýšení hustoty shluku vakancí a tím zlepšují precipitaci kyslíku díky zvýšenému počtu precipitačních zárodků [17].

	dopant	značka	kovalentní poloměr [Å]
	bór	В	0,88
Prvky	hliník	Al	1,26
III. skupiny	galium	Ga	$1,\!26$
	$\operatorname{indium}$	In	1,44
	uhlík	С	0,77
Prvky	křemík	Si	$1,\!17$
IV. skupiny	$\operatorname{germanium}$	Ge	1,22
	cín	Sn	1,40
	dusík	N	0,70
Prvky	fosfor	Р	1,10
V. skupiny	$\operatorname{arsen}$	As	1,18
	$\operatorname{antimon}$	$\operatorname{Sb}$	1,36

Tabulka 2.2: Dopanty v křemíku a jejich kovalentní poloměr [14].

#### 2.2.3 Intersticiální a vakantní typ defektů

Po Czochralskiho růstu lze v křemíku nalézt řadu defektů, jako jsou aglomeráty intersticiálního křemíku generující velké dislokační smyčky, intersticiální atomy křemíku (vlastní intersticiály), vakance, kyslíkové precipitáty (tvořící zárodky pro vrstevné chyby vznikající v důsledku oxidace), vrstevné chyby a shluky vakancí (takzvané voids) [17, 18].

Dominantní typ defektu v krystale po růstu závisí na poměru koncentrací vakancí a intersticiálů. V případě vyšší koncentrace vakancí mluvíme o vakantním typu krystalu, v opačném případě o intersticiálním typu. Pomocí analýzy publikované Voronkovem [19, 20, 21, 22] lze typ krystalu předpovědět pomocí univerzálního parametru  $\xi = v/G$ , kde v je rychlost tažení krystalu a G teplotní gradient podél osy krystalu na rozhraní s taveninou.

V první fázi vzniku krystalu dochází k rekombinaci vakancí a intersticiálů v okolí rozhraní krystal – tavenina. Typ a koncentrace bodových defektů, které v krystale po rekombinaci zůstanou, závisí na Voronkovově parametru  $\xi$ . Předpokládejme nyní, že tato hodnota je menší než kritická hodnota  $\xi_0$ . V tomto případě v krystale přebývají intersticiály. Následně dochází u povrchu krystalu k jejich vydifundování. Dále, v úzkém intervalu teplot, se vytváří shluky bodových defektů, které rostou pohlcováním dalších intersticiálů. Dostatečně velké shluky intersticiálů se pak mění na jiné defekty, např. vrstevné chyby. V případě  $\xi > \xi_0$  platí podobné závěry pro vakance. Shluky vakancí, které tvoří dvojité oktaedry, se nazývají voids.

Pokud je Voronkovův parametr vyšší než kritická hodnota  $\xi_0$ , krystal je vakantní. V opačném případě se jedná o intersticiální krystal (přehled defektů v krystalu po růstu v závislosti na v/G je uveden v tabulce 2.3). Když je tento parametr v okolí kritické hodnoty, lze pak na ploše desky najít oba typy dominantních defektů: vakantní oblast ve středu desky a intersticiální oblast na jejím okraji.

Přirozené defekty v CZ Si	Voronkovův parametr
aglomeráty intersticiálního křemíku	$\xi < \xi_0$
vlastní křemíkové intersticiály	$\xi < \xi_0$
čistý křemík	$\xi = \xi_0$
vakance	$\xi > \xi_0$
kyslíkové precipitáty	$\xi > \xi_0$
shluky vakancí (voids)	$\xi > \xi_0$

Tabulka 2.3: Přehled přirozených defektů v Czochralskiho křemíku v závislosti na Voronkově parametru  $\xi$  a jeho kritické hodnotě  $\xi_0$ .

#### 2.2.4 Vliv žíhání na formování defektů

Během technologického procesu výroby polovodičových součástek, ale i před ním, projde křemíková deska různými žíhacími operacemi. Žíhání desky při vysoké teplotě (nad 1100 °C) způsobuje vydifundování atomů  $O_i$  a u povrchu desky vzniká oblast, která má nižší obsah intersticiálního křemíku. Tato oblast na povrchu desky se nazývá denudovaná zóna. Nízkoteplotní žíhání (500–800 °C) slouží k nukleaci malých SiO<sub>x</sub> precipitátů. Tyto precipitáty postupně rostou během žíhání na vyšších teplotách a následně způsobují vznik dislokačních smyček a vrstevných chyb. Porozumění formování kyslíkových precipitátů, vrstevných chyb i dislokačních smyček hraje důležitou roli při výrobě integrovaných obvodů, neboť tyto defekty slouží jako pasti k zachycování kovových nečistot [9]. Tento proces se nazývá vnitřní getrace (intrinsic gettering). Existuje také povrchová getrace, kdy dochází k zachycování nečistot na speciálně upravené zadní straně desky (broušený povrch či přítomnost polykrystalické vrstvy).

Cílem výrobců křemíkových desek je vyrobit takovou desku, která nebude v aktivní oblasti obsahovat jiné defekty než bodové. V této oblasti, do hloubky asi  $10 \,\mu\text{m}$  pod povrch, budou vyrobeny čipy. Ve zbylém objemu desky jsou větší mikrodefekty žádoucí, neboť na nich dochází ke getraci nečistot, především kovů.

#### 2.2.5 Historie výzkumu difúzního rozptylu

Defekty v krystalech jsou vědci zkoumány již dlouhou dobu. V této podkapitole zmíníme publikace, které přispěly k možnosti vypočítat v této práci rentgenový difúzní rozptyl na různých defektech v křemíkovém krystalu. V roce 1971 Keating a Goland [23] vypočítali výchylky atomů v elastickém izotropním kontinuu po přidání atomů ve tvaru rovinného disku. Tohoto výsledku využili pro výpočet rentgenového rozptylu na krystalu, obsahujícím intersiciální smyčky v bazálních rovinách. Z porovnání výsledků svých simulací s měřením na neutrony ozářeném BeO určili velikosti přítomných dislokačních smyček (okolo 100 Å).

Difúzním rozptylem na shlucích defektů se zabýval Dederichs [24]. Zjistil, že blízko uzlu reciproké mříže je dominantní Huangův rozptyl klesající s druhou mocninou reciproké vzdálenosti q od tohoto uzlu a pro velké hodnoty q intenzita klesá jako  $q^{-4}$ . Použitím asympto-

#### KAPITOLA 2. KŘEMÍK A DEFEKTY

tického přiblížení vypočítal elastické pole posunutí od bodových defektů v anizotropním kubickém krystalu [3, 25]. Teorii difúzního rozptylu na bodových defektech a clusterech najdeme v jeho přehledovém článku [26]. Použití tenzoru dipólových sil pro bodové defekty je popsáno v [27] a analýzu malých dislokačních smyček lze najít v [28]. V 70. letech se teorií rentgenového (a neutronového) rozptylu na neideálních krystalech intenzivně zabýval Krivoglaz [2].

Patel [29] pozoroval rentgenový difúzní rozptyl na žíhané křemíkové desce obsahující shluky kyslíku. Ukázal, že na krystalu křemíku lze pozorovat difúzní rozptyl. Z úhlové velikosti difúzního rozptylu určil velikost defektů rovnu asi  $0,2 \,\mu$ m. Studium rozptylu na dislokačních smyčkách v mědi (velkých asi 10 Å) lze najít v [30, 31]. Větší defekty v křemíku (až 1  $\mu$ m) studovali např. Lomov [32] pomocí tříkrystalové difraktometrie. Lomov ve své práci ukázal, že i takto velké defekty lze nedestruktivně charakterizovat pomocí rentgenového difúzního rozpylu a výpočtů založenými na teorii Huangova rozptylu. Vliv tepelného opracování křemíkových desek na difúzní rozptyl od přítomných defektů zkoumali např. Bublik a kol. [33]. Došli k závěru, že metoda rtg difúzního rozptylu je efektivním nástrojem pro studium defektů při jejich vzniku během nukleace i během jejich dalšího růstu za vysoké teploty. Určením koncentrace defektů v krystalu z difúzního rozptylu na základě normování Huangova rozptylu vůči termálnímu difúznímu rozptylu se zabýval Charnyi [34]. Hustota dislokačních smyček určená touto metodou v křemíkem dopovaném GaAs byla  $7 \times 10^9$  cm<sup>-3</sup>.

Část výzkumu se soustředí na defekty v křemíkových deskách po iontové implantaci [35, 36, 37], kdy se v deskách objevují, podobně jako v křemíkových deskách bez iontové implantace, také vrstevné chyby. Jejich velikost je ale v případě desek po iontové implantaci menší – jen asi 20 Å.

V další kapitole si ukážeme výpočet difúzního rozptylu na krystalu obsahujícím defekty na základě výše uvedených prací.

### Kapitola 3

### Teorie rtg rozptylu na defektech

Rentgenová (rtg) difrakce je jednou z nedestruktivních metod sloužících k analýze krystalických vzorků. Tato metoda je citlivá na vnitřní krystalovou strukturu vzorků a není příliš citlivá na jejich povrchovou úpravu. Nezbytné pro výpočet rtg rozptylu od defektů v krystalu křemíku v kinematické aproximaci teorie rozptylu je určení pole posunutí v okolí defektu.

V úvodní části této kapitoly provedeme výpočet pole posunutí v okolí defektů v křemíkovém krystalu za předpokladu Dederichsova kontinuálního modelu [3]. Dále ukážeme výpočet rozptylu elektromagnetického vlnění na ideálním krystalu a také na krystalu s defekty, kde využijeme vypočítané pole posunutí v okolí defektů z úvodní části kapitoly. V zavěru kapitoly pak ukážeme rozložení intenzity difúzního rozptylu v reciprokém prostoru pro tyto defekty – tedy pro bodové defekty, shluky těchto defektů, dislokační smyčky a vrstevné chyby.

#### 3.1 Pole posunutí

V této podkapitole se budeme zabývat polem výchylek, které vznikne díky přítomnosti defektu v krystalu, použitím kontinuálního modelu okolí defektu, kdy diskrétní krystalovou mříž nahradíme spojitým prostředím. Výpočet pole posunutí pro případ různých typů defektů je nutný k určení difúzního rozptylu na těchto defektech. Začneme bodovými defekty, pak kulovými, ve tvaru rotačního elipsoidu – sferoidu a nakonec se budeme věnovat poli posunutí v okolí vrstevných chyb a dislokačních smyček. Vztahy uvedené v této podkapitole po Burgersův vztah (3.21) popisují asymptotické pole posunutí.

#### 3.1.1 Bodový defekt

Vliv bodového defektu na mřížku může být popsán trojicí ortogonálních dipólových sil, neboť nediagonální prvky tenzoru dipólových sil jsou nulové [38]. Tato mřížová porucha

nám dává následující rovnovážný vztah pro pole posunutí  $u_i$  plynoucí z rovnováhy sil [39, 27]:

$$C_{ijkl}\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = -f_i = P_{ij}\frac{\partial \delta\left(\boldsymbol{r}\right)}{\partial x_j},\tag{3.1}$$

kde  $C_{ijkl}$  jsou elastické konstanty,  $f_i$  jsou složky silového pole,  $P_{ij} = P_{ji}$  jsou složky tenzoru dipólových sil díky přítomnosti defektu a  $\delta(\mathbf{r})$  je  $\delta$ -funkce.

Fourierova transformace posledního vztahu (3.1) nám dává

$$D_{ik}u_k^{FT}(\boldsymbol{q}) = iP_{ij}q_j, \qquad (3.2)$$

kde  $D_{ik} = C_{ijkl}q_jq_l$  je Fourierova transformace diferenciálního operátoru a $u_k^{FT}$  je Fourierova transformace pole posunutí od defektu $u_k, q_j$  je složka vektoru reciprokého prostoru  $\boldsymbol{q}$ . V případě kubické symetrie máme pouze tři nezávislé elastické konstanty. Složky elastického tenzoru jsou

$$C_{ijkl} = c_{12}\delta_{ij}\delta_{kl} + c_{44}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + d\sum_{m=1}^{3}\delta_{mi}\delta_{mj}\delta_{mk}\delta_{ml},$$
(3.3)

kde  $d = c_{11} - c_{12} - 2c_{44}$  je konstanta elastické anizotropie a  $c_{11} = 16,57 \times 10^{10}$  Pa,  $c_{12} = 6,39 \times 10^{10}$  Pa,  $c_{44} = 7,96 \times 10^{10}$  Pa jsou používané elastické konstanty kubického krystalu (číselné hodnoty přísluší krystalu křemíku).

V kombinaci s pracemi Dederichse [24, 3] můžeme pro Fourierovu transformaci pole posunutí od bodového defektu psát

$$u_i^{FT}(\boldsymbol{q}) = iG_{in}P_{mn}q_m, \qquad (3.4)$$

kde  $G_{in}$  je Fourierova transformace Greenovy funkce, která je inverzní k Fourierově transformaci diferenciálního operátoru:

$$G_{in} = D_{in}^{-1} = \frac{1}{q^2} \left[ \frac{\delta_{in}}{c_{44} + de_n^2} - \frac{e_i e_n}{(c_{44} + de_i^2)(c_{44} + de_n^2)} \frac{c_{44} + c_{12}}{1 + \sum_k \frac{c_{44} + c_{12}}{c_{44} + de_k^2}} \frac{e_k^2}{e_k^2} \right],$$
 (3.5)

kde  $e_i = q_i / |\boldsymbol{q}|.$ 

Můžeme spočítat Fourierovu transformaci pole posunutí pro izotropní defekt se třemi shodnými dipólovými silami  $P_0$ . Pro anizotropní kubický krystal dostáváme kombinací vztahů (3.4) a (3.5)

$$u_i^{FT}(\boldsymbol{q}) = \frac{i}{q} P_0 \frac{e_i}{c_{44} + de_i^2} \frac{1}{1 + \sum_j \frac{c_{44} + c_{12}}{c_{44} + de_j^2}} \frac{1}{e_j^2},$$
(3.6)

pro izotropní krystal (d = 0) dostáváme jednoduchý vztah

$$u_i^{FT}(\boldsymbol{q}) = \frac{i}{q} P_0 \frac{e_i}{c_{11}}.$$
(3.7)

#### Tenzor dipólových sil pro bodový defekt

Tenzor dipólových sil pro bodový defekt je určen silou defektu  $P_0$  [26]

$$P_{nm} = P_0 \delta_{nm}. \tag{3.8}$$

Síla defektu pro izotropní bodový defekt v izotropním prostředí je dána vztahem

$$P_0 = c_{11} \Delta V_{\infty}, \tag{3.9}$$

kde  $\Delta V_{\infty}$  představuje změnu objemu díky přítomnosti defektu v nekonečném krystalu.

Použitím posledního vztahu můžeme spočítat pole posunutí od bodového defektu. V případě vlastního intersticiálu je hodnota  $\Delta V_{\infty}$  rovna  $V_c$  ( $V_c$  je objem připadající na jeden atom Si v krystalickém křemíku), v případě vakance  $\Delta V_{\infty} = -V_c$ . Síla defektu  $P_0$  má tedy opačné znaménko pro vakanci než pro intersticiál a tedy i pole posunutí se liší pouze znaménkem. Díky symetrii má pole posunutí pouze složku v radiálním směru. V případě intersticiálu je tato složka kladná, v případě vakance záporná. Na obrázku 3.1 je spočítána radiální složka pole posunutí (odpovídající jeho velikosti) od vlastního intersticiálu za použití spojitého modelu.



Obrázek 3.1: Závislost velikosti posunutí na vzdálenosti od bodového defektu pro případ vlastního intersticiálu v křemíkovém krystalu za předpokladu spojitého okolí. V případě vakance je posunutí opačné.

#### Vliv defektů na střední mřížkový parametr

Přítomnost defektů v krystalu má vliv na jeho mřížkový parametr a, jehož změnu  $\Delta a$  můžeme v prvním přiblížení vyjádřit pomocí koncentrace defektů v krystalu n ve tvaru [40]:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{n \operatorname{Tr} P_{nm}}{3(c_{11} + 2c_{12})},\tag{3.10}$$

kde  $P_{nm}$  je tenzor dipólových sil a  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  jsou elastické konstanty kubického krystalu.

#### 3.1.2 Shluk defektů

Nyní spočítáme pole výchylek od defektu konečné velikosti. Předpokládáme, že shluk defektů (cluster) je tvořen bodovými defekty. Opravíme vztah (3.4) pro pole posunutí od bodového defektu pomocí tvarové funkce celého shluku defektů. Tato funkce nabývá hodnoty 1 v místě, kde je defekt a hodnoty 0 jinde. Pole výchylek od shluku bodových defektů  $\boldsymbol{u}$  je dáno normalizovanou konvolucí pole výchylek od bodového defektu  $\boldsymbol{u}^{PD}$  s tvarovou funkcí shluku defektů  $\Omega_{def}$ 

$$u_i = u_i^{PD} * \Omega_{def} / V_{def}, \tag{3.11}$$

kde  $V_{def}$  je objem shluku defektů. Pro Fourierovu transformaci pole posunutí od shluku defektů můžeme podle vztahu (3.7) psát

$$u_i^{FT}(\boldsymbol{q}) = iG_{in}P_{mn}q_m \frac{\Omega_{def}^{FT}(\boldsymbol{q})}{V_{def}}.$$
(3.12)

#### Tvarová funkce defektu ve tvaru koule a elipsoidu

Abychom mohli určit pole posunutí od shluku defektů podle vztahu (3.12), musíme spočítat Fourierovu transformaci tvarové funkce pro defekty ve tvaru koule a elipsoidu. Dále budeme uvažovat rotační elipsoid, jehož speciálním příkladem je i koule. Fourierova transformace tvarové funkce defektu  $\Omega_{def}^{FT}$  může být pro rotační elipsoid vyjádřena analyticky

$$\Omega_{def}^{FT}(\boldsymbol{q}) = 4\pi a_1^2 a_3 \frac{\sin A - A\cos A}{A^3},$$
(3.13)

kde  $a_1 = a_2, a_3$  jsou poloosy rotačního elipsoidu a funkce A je definována jako

$$A(\boldsymbol{q}) = \sqrt{q_1^2 a_1^2 + q_3^2 a_3^2},\tag{3.14}$$

kde  $q_i$  jsou složky vektoru reciprokého prostoru  $\boldsymbol{q}$  ve směru poloosy elipsoidu  $a_i$ . V případě  $\boldsymbol{q} = 0$  je A = 0 a Fourierova transformace tvarové funkce defektu je rovna

$$\Omega_{def}^{FT}(0) = \frac{4}{3}\pi a_1^2 a_3. \tag{3.15}$$

Tyto výsledky jsou nutné pro určení pole posunutí od shluku defektů a také pro výpočet difúzního rozptylu na jádře defektu, jak uvidíme v podkapitole 3.3.2. Změna objemu díky přítomnosti defektu  $\Delta V_{\infty}$  je v tomto modelu počítána jako celková změna díky shluku defektů.

Spočítáme pole posunutí jako konvoluci tvarové funkce defektu s polem posunutí od izotropního bodového defektu v izotropním prostředí jako

$$u_i^{FT}(\boldsymbol{q}) = \frac{i}{q} P_0 \frac{e_i}{c_{11}} \frac{3\left(\sin A - A\cos A\right)}{A^3}.$$
 (3.16)

Ukázka pole posunutí od shluku defektů (cluster) ve tvaru koule a rotačního elipsoidu je na obrázku 3.2.



Obrázek 3.2: Pole posunutí od clusteru ve tvaru (a, b) koule (r = 20 nm) a (c, d) rotačního elipsoidu ve tvaru disku v rovině (111) ( $a_1 = a_2 = 40 \text{ nm}$ ,  $a_3 = 5 \text{ nm}$ ). Je zde nakreslena složka posunutí  $u_z$  (a, c) ve směru osy z (jedná se o rotační osy elipsoidu) a složka  $u_x$  (b, d) ve směru osy x. V případě kulového defektu je pole posunutí symetrické. Pole posunutí se škáluje s velikostí a je přímo úměrné velikosti změny objemu díky přítomnosti defektu  $\Delta V_{\infty}$ . Výpočet je proveden pro SiO<sub>2</sub>, kdy přibližně platí  $\Delta V_{\infty} = V_{def}/2$ . Krok mezi sousedními vrstevnicemi je 0,2 nm.

#### 3.1.3 Dislokační smyčky a vrstevné chyby

Dalším typem defektů, které budeme studovat, jsou plošné defekty v krystalograficky významných rovinách. Jsou to dislokační smyčky a vrstevné chyby. První model, který použijeme pro výpočet pole posunutí v okolí těchto defektů, vychází z výpočtu pole posunutí v okolí shluku bodových defektů (vztah (3.12)) s tím rozdílem, že spočítáme správný tenzor dipólových sil. Druhou možností je přímý výpočet pole posunutí z teorie elasticity za užítí Burgersova vztahu.

#### Tenzor dipólových sil v případě dislokační smyčky

Tenzor dipólových sil pro dislokační smyčku v krystalu s konstantou elastické anizotropie d je podle[28]roven

$$P_{nm} = (c_{12} \text{Tr} \Psi_{nm} + d\Psi_{nm}) \,\delta_{nm} + 2c_{44} \Psi_{nm}, \qquad (3.17)$$

kde

$$\Psi_{nm} = \frac{1}{2} \left( F_n b_m + F_m b_n \right), \tag{3.18}$$

přičemž $\boldsymbol{b}$  je Burgersův vektor <br/>a $\boldsymbol{F}$  je vektor plochy smyčky ve směru kolmo na rovinu <br/>smyčky.

#### Tvarová funkce vrstevné chyby

Předpokládejme vrstevnou chybu ve tvaru válce s poloměrem R a výškou rovnou velikosti Burgersova vektoru **b**. Fourierova transformace tvarové funkce válce je

$$\Omega_{def}^{FT}(\boldsymbol{q}) = \pi R^2 b \frac{2J_1(q_{\parallel}R)}{q_{\parallel}R},$$
(3.19)

kde  $q_{\parallel}$  je projekce vektoru reciprokého prostoru  $\boldsymbol{q}$  do roviny smyčky a  $J_1$  je Besselova funkce prvního řádu.

#### Výpočet pole posunutí pomocí tenzoru dipólových sil

Předpokládáme smyčku jako spojité rozložení rozptylujícího materiálu o poloměru R a výšce rovné velikosti Burgersova vektoru  $\boldsymbol{b}$ . Pro Fourierovu transformaci výchylky platí následující vztah [30], který vychází ze stejné rovnice (3.12) jako v případě shluku defektů:

$$u_i^{\rm FT}(\boldsymbol{q}) = iG_{in}P_{mn}q_m \frac{2J_1(q_{\parallel}R)}{q_{\parallel}R}, \qquad (3.20)$$

kde tenzor  $G_{in}$  je Fourierova transformace Greenovy funkce,  $P_{mn}$  je tenzor dipólových sil pro dislokační smyčku.

Závislost výchylky od vrstevné chyby ve směru kolmo a podél roviny smyčky na vzdálenosti od středu smyčky počítaná za použití tohoto modelu je ukázána na obrázku 3.3.

#### Burgersův vztah

Pro výpočet pole posunutí od dislokační smyčky nepoužijeme v této práci upravený model vycházející z pole posunutí bodového defektu, ale vyjdeme z teorie elasticity. Využijeme výsledků teorie zakřivených dislokací, které lze najít například v [41].

Budeme předpokládat kruhovou dislokační smyčku o poloměru R s Burgersovým vektorem **b** v izotropním kontinuu. Výchylka v okolí této smyčky je určena vztahem [4]:

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\boldsymbol{b}}{4\pi}\Theta - \frac{1}{4\pi}\oint \frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{dl}}{\rho} + \frac{1}{8\pi(1-\nu)}\operatorname{grad}\oint \frac{(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{\rho})\boldsymbol{dl}}{\rho}, \quad (3.21)$$

kde  $\rho$  je vektor mezi bodem r a elementem dislokační smyčky dl,  $\nu = c_{12}/(c_{11} + c_{12})$  je Poissonův poměr. Prostorový úhel, pod kterým je smyčka viditelná z místa r, je dán vztahem

$$\Theta = -\int_{F} \frac{\boldsymbol{\rho} \cdot \boldsymbol{dF}}{\rho^{3}},\tag{3.22}$$



Obrázek 3.3: Simulace pole posunutí (a)  $u_z$  ve směru kolmo a (b)  $u_x$  rovnoběžně s rovinou smyčky za použití vztahu (3.20) pro Frankovu vrstevnou chybu v rovině (111) s Burgersovým vektorem a/3[111]. Poloměr vrstevné chyby je 0,7  $\mu$ m a krok mezi sousedními vrstevnicemi je (a) 0,01 nm, (b) 0,002 nm. Posunutí je radiálně symetrické v rovině xy.

kde  $\boldsymbol{F}$  je normálový vektor roviny smyčky o velikosti  $\pi R^2$ .

První člen ve vztahu (3.21) způsobuje nespojitost  $\Delta \boldsymbol{u} = \boldsymbol{b}$  kolem plochy smyčky F, ve shodě s operací produkující dislokaci rozdělením a vsunutím plochy F. Další dva členy jsou spojité i na dislokační čáře. Vztah (3.21) jsme upravili a dospěli jsme ke třem integrálům, které již bylo nutno počítat numericky.

Na obrázku 3.4 je nasimulované pole posunutí (a) kolmo a (b) rovnoběžně s rovinou smyčky za použití Burgersova vztahu (3.21) pro Frankovu vrstevnou chybu s Burgersovým vektorem a/3[111] (srovnej s obrázkem 3.3).

#### Porovnání výpočtů pro vrstevné chyby

Pole posunutí, která byla spočítána předchozími metodami (zobecněný model bodového defektu a model vycházející z Burgersova vztahu), mají hlavní rysy společné. Pouze vrstevnice v případě výchylky kolmé na rovinu smyčky jsou méně kruhové v modelu zobecněného bodového defektu. Dobré shody ve velikosti posunutí je dosaženo pro větší vzdálenosti od smyčky (obr. 3.5). Toto chování vyplývá z faktu, že zobecněný model bodového defektu je méně přesný v okolí defektu.



Obrázek 3.4: Simulace pole posunutí (a)  $u_z$  ve směru kolmo a (b)  $u_x$  rovnoběžně s rovinou smyčky za použití Burgersova vztahu (3.21) pro Frankovu vrstevnou chybu v rovině (111) s Burgersovým vektorem a/3[111]. Poloměr vrstevné chyby je  $0,7 \mu m$  a krok mezi sousedními vrstevnicemi je (a) 0,01 nm, (b) 0,002 nm. Pole posunutí má radiální symetrii v rovině xy.



Obrázek 3.5: Závislost výchylky od Frankovy vrstevné chyby ve směru (a) kolmém a (b) rovnoběžném s rovinou smyčky na vzdálenosti od středu vrstevné chyby spočteného pomocí Burgersova vztahu (plná modrá čára) a zobecněním modelu pro bodový defekt (čárkovaná červená čára).

#### 3.2 Kinematická teorie rozptylu

V předchozí podkapitole jsme spočítali pole výchylek od několika typů defektů. Nyní se budeme zabývat rozptylem rentgenového záření na ideálním a deformovaném krystalu a nakonec i na krystalu obsahujícím defekty.

#### 3.2.1 Rozptyl na ideálním krystalu

V kinematické aproximaci rozptylového procesu zanedbáváme vícenásobné odrazy rtg paprsků v krystalu a tudíž každé rozptylové centrum je ozářeno primární vlnou s amplitudou  $E_0$ , frekvencí  $\omega$  a vlnovým vektorem  $\mathbf{K}_0$ . Pro rozptýlenou vlnu dostáváme [5]:

$$E(\mathbf{R}) = E_0 C r_{el} \int_V d\mathbf{r} \varrho(\mathbf{r}) \frac{\mathrm{e}^{-iK|\mathbf{R}-\mathbf{r}|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} \mathrm{e}^{i\mathbf{K}_0\mathbf{r}}, \qquad (3.23)$$

kde jsme vynechali časově závislý člen  $e^{i\omega t}$ . Veličina *C* je lineární polarizační faktor,  $\rho(\mathbf{r})$  je elektronová hustota v rozptylujícím objemu *V* a  $r_{el}$  je klasický elektronový poloměr

$$r_{el} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2} = 2,82 \times 10^{-15} \,\mathrm{m},\tag{3.24}$$

kde  $e, m_e$  je elementární náboj a hmotnost elektronu,  $\varepsilon_0$  je permitivita vakua a c je rychlost světla ve vakuu.

Nyní použijeme Franhoferovu aproximaci, která předpokládá, že vzdálenost pozorovatele od krystalu  $|\mathbf{R}|$  je mnohem větší než velikost krystalu (celý difraktující objem leží v první Fresnelově zóně). Potom platí  $|\mathbf{r}| \ll |\mathbf{R}|$  a v rozvoji fázového členu  $K|\mathbf{R} - \mathbf{r}|$  do Taylorovy řady se omezíme pouze na první dva členy rozvoje:

$$K|\boldsymbol{R} - \boldsymbol{r}| \approx KR - \boldsymbol{K}_s \boldsymbol{r},$$
 (3.25)

kde vlnový vektor rozptýlené vlny je  $\mathbf{K}_s = K\mathbf{R}/R$ , kde  $K = |K_0| = |K_s|$ . Dosazením do vztahu (3.23) a dalším upravením dostáváme pro rozptýlenou vlnu vztah

$$E(\boldsymbol{R}) = E_0 C r_{el} \frac{\mathrm{e}^{-iKR}}{R} \int_V d\boldsymbol{r} \varrho(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}, \qquad (3.26)$$

kde rozptylový vektor  $\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_0$  záleží na poloze pozorovatele  $\boldsymbol{R}$ , neboť  $\boldsymbol{K}_s = K\boldsymbol{R}/R$ . Amplituda rozptýloné vlpv je určena Fourierovou transformací elektronové hystoty e

Amplituda rozp<br/>týlené vlny je určena Fourierovou transformací elektronové hustot<br/>y $\varrho$ 

$$\varrho^{FT}(\boldsymbol{Q}) = \int_{V} d\boldsymbol{r} \varrho(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{i\boldsymbol{Q}\boldsymbol{r}}.$$
(3.27)

Předpokládejme dokonalou krystalovou strukturu rozptylujícího objektu. Pak pro elektronovou hustotu platí

$$\varrho(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{R}_j \in V} v(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j) = \Omega(\boldsymbol{r}) \sum_{\boldsymbol{R}_j} v(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j), \qquad (3.28)$$

kde  $v(\mathbf{r})$  je elektronová hustota uvnitř elementární buňky a  $\mathbf{R}_j$  je její polohový vektor. Definujeme tvarovou funkci krystalu  $\Omega(\mathbf{r}) = 1$  uvnitř a  $\Omega(\mathbf{r}) = 0$  vně krystalu, a proto se součet ve druhé sumě provádí přes nekonečnou krystalovou mřížku.

Fourierovu transformaci elektronové hustoty elementární buňky můžeme vyjádřit jako

$$v^{FT}(\boldsymbol{g}) = \int d\boldsymbol{r} v(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{i\boldsymbol{g}\boldsymbol{r}}, \qquad (3.29)$$

kde $\boldsymbol{g}$ je translační vektor reciproké mřížky. Poslední vztah pro elektronovou hustotu můžeme přepsat do tvaru

$$\varrho(\boldsymbol{r}) = \Omega(\boldsymbol{r}) \frac{1}{V_{el}} \sum_{\boldsymbol{g}} v^{FT}(\boldsymbol{g}) e^{-i\boldsymbol{g}\boldsymbol{r}}, \qquad (3.30)$$

kde  $V_{el}$  je objem elementární buňky.

Vztah pro Fourierovu transformaci elektronové hustoty elementární buňky můžeme dále upravit

$$\varrho^{FT}(\boldsymbol{Q}) = \int d\boldsymbol{r} \frac{1}{V_{el}} \sum_{\boldsymbol{g}} v^{FT}(\boldsymbol{g}) \Omega(\boldsymbol{r}) \mathrm{e}^{i(\boldsymbol{Q}-\boldsymbol{g})\boldsymbol{r}}.$$
(3.31)

Výsledný vztah pro amplitudu rozptýlené vlny je

$$E(\boldsymbol{R}) = E_0 C r_{el} \frac{\mathrm{e}^{-iKR}}{R} \frac{1}{V_{el}} \sum_{\boldsymbol{g}} v^{FT}(\boldsymbol{g}) \Omega^{FT}(\boldsymbol{Q} - \boldsymbol{g}).$$
(3.32)

Protože je rozptylový proces elastický, mají všechny vlnové vektory rozptýlených vln $\mathbf{K}_s$ stejnou velikost rovnu velikosti vlnového vektoru primární vlny  $|\mathbf{K}_s| = |\mathbf{K}_0| = K$ . Pokud umístíme všechny tyto vektory do stejného bodu s vlnovým vektorem primární vlny  $\mathbf{K}_0$ , koncové body vektorů  $\mathbf{K}_s$  budou ležet na Ewaldově kouli o poloměru K. V případě, že tato Ewaldova koule protne mimo počátku reciprokého prostoru další uzel reciproké mřížky H, maximum ve směrovém rozložení amplitudy rozptýlené vlny nastane pro

$$\boldsymbol{K}_s = \boldsymbol{K}_h = \boldsymbol{K}_0 + \boldsymbol{h}, \qquad (3.33)$$

kde h se nazývá difrakční vektor a jedná se o polohový vektor reciprokého bodu H. Difrakční vektor se obvykle vyjadřuje pomocí tří celých čísel – Laueho indexů hkl. Jedná se o koeficienty lineární kombinace

$$\boldsymbol{h} = h\boldsymbol{b}_1 + k\boldsymbol{b}_2 + l\boldsymbol{b}_3, \tag{3.34}$$

kde  $b_i$  jsou bázové vektory mřížky, která je reciproká vzhledem k primitivní mřížce krystalu.

V dalším textu se omezíme na dvoupaprskové přiblížení. Předpokládáme, že máme pouze dva paprsky – primární svazek a difraktovaný svazek. V této dvoupaprskové difrakci suma  $\sum_{g}$  ve vztahu (3.32) pro amplitudu rozptýlené vlny obsahuje pouze jeden člen (g = h) a tato amplituda je rovna

$$E(\boldsymbol{R}) = E_0 C r_{el} \frac{\mathrm{e}^{-iKR}}{R} \frac{1}{V_{el}} v^{FT}(\boldsymbol{h}) \Omega^{FT}(\boldsymbol{q}).$$
(3.35)



Obrázek 3.6: Řez reciprokým prostorem v rovině difrakce.

kde  $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_h = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}$  je redukovaný rozptylový vektor (obr. 3.6). Člen  $\Omega^{FT}(\boldsymbol{q})$  se nazývá geometrický faktor a člen  $v^{FT}(\boldsymbol{h})$  strukturní faktor. Strukturní faktor je Fourierova transformace elektronové hustoty v elementární buňce a je spjat s atomovými faktory  $f_s$  atomů z elementární buňky vztahem

$$v^{FT}(\boldsymbol{h}) = \sum_{s} f_s(\boldsymbol{h}) \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{h}\boldsymbol{r}_s}, \qquad (3.36)$$

kde  $r_s$  je polohový vektor s-tého atomu v elementární buňce. Strukturní faktor vyjadřuje interferenci vln rozptýlených na jednotlivých atomech jedné elementární buňky.

Dále budeme místo elektronové hustoty používat susceptibilitu krystalu, pro kterou platí

$$\chi(\mathbf{r}) = -r_{el} \frac{4\pi}{K^2} \varrho(\mathbf{r}). \tag{3.37}$$

Použitím tohoto vztahu můžeme vztah (3.26) pro rozptyl na ideálním krystalu upravit na  $\operatorname{tvar}$ 

$$E(\mathbf{R}) = -E_0 C \frac{K^2}{4\pi} \frac{\mathrm{e}^{-iKR}}{R} \int_V d\mathbf{r} \chi(\mathbf{r}) \mathrm{e}^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}.$$
(3.38)

Susceptibilita je periodickou funkcí polohy a může být zapsána ve formě Fourierovy řady

$$\chi(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{g}} \chi_{\boldsymbol{g}} \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{g}\boldsymbol{r}}.$$
(3.39)

Opět se omezíme na dvoupaprskovou aproximaci a pro amplitudu rozptýlené vlny můžeme psát

$$E(\boldsymbol{R}) = -E_0 C \frac{K^2}{4\pi} \frac{\mathrm{e}^{-iKR}}{R} \int_V d\boldsymbol{r} \chi_h \mathrm{e}^{i\boldsymbol{q}\boldsymbol{r}}.$$
(3.40)

#### Signál detektoru

Detektory určené pro rentgenové záření nejsou schopni měřit amplitudu tohoto záření a proto se zavádí veličina detektory měřitelná. Definujeme veličinu intenzitu záření

$$I = |E(\mathbf{R})|^2 = |E_0|^2 C^2 \frac{K^4}{16\pi^2 R^2} \int_V \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \chi_h \chi_h^* e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}, \qquad (3.41)$$

která je úměrná hustotě toku fotonů. Časové středování jsme nebrali v úvahu, neboť časově závislý člen  $e^{i\omega t}$  jsme v našich vztazích vynechali.

Rtg detektory měří intenzitu záření integrovanou přes aktivní oblast detektoru definovanou štěrbinami před detektorem. Signál dopadající do detektoru je

$$J(\mathbf{R}) = \int_{S} I(\mathbf{R}) dS \tag{3.42}$$

a jednotku detektorového signálu lze vyjádřit v jednotkách za sekundu. Pokud aproximujeme difraktující krystal jako rozptylový bod, odpovídá jednotková plocha detektoru jednotkovému prostorovému úhlu  $d\Omega = dS/R^2$ . Definujeme diferenciální účinný průřez rozptylu

$$d\sigma = \frac{dI}{I_0},\tag{3.43}$$

kde $I_0=|E_0|^2$ je intenzita primárního svazku. Vyjádřeme diferenciální účinný průřez rozptylu na ideálním krystalu

$$d\sigma = C^2 \frac{K^4}{16\pi^2} d\Omega \int_V \int_V d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{r}' |\chi_h|^2 \mathrm{e}^{i\boldsymbol{q}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}.$$
(3.44)

Signál detektoru můžeme vyjádřit jako

$$J = I_0 \int_{\Omega_D} d\sigma, \qquad (3.45)$$

kde  $\Omega_D$  je vstupní úhlová apertura detektoru. Signál detektoru je roven toku fotonů, které byly rozptýleny do prostorového úhlu  $\Omega_D$  kolem polohového vektoru  $\boldsymbol{R}$  rovnoběžného s vektorem  $\boldsymbol{K}_s$ .

#### 3.2.2 Rozptyl na deformovaném krystalu

V předcházející podkapitole 3.2.1 jsme nalezli vztah pro kinematickou difrakci na ideálním krystalu, a také jsme představili susceptibilitu ideálního krystalu. Susceptibilitu deformovaného krystalu můžeme zapsat ve tvaru

$$\chi'(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} (\chi_g + \Delta \chi_g) e^{-i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{u}(\mathbf{r}))}, \qquad (3.46)$$

kde  $\Delta \chi_g$  je změna koeficientu  $\chi_g$  díky deformaci. Vektor  $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$  nám udává výchylku elementární buňky s polohovým vektorem  $\boldsymbol{r}$ .

Koeficient  $\chi_g$  je úměrný strukturnímu faktoru a proto je určen rozložením elektronů v elementární buňce. Předpokládejme, že výchylka  $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$  se mění pomalu v závislosti na polohovém vektoru  $\boldsymbol{r}$ . V tom případě není elementární buňka deformovaná a dochází pouze k jejímu posunu o vektor  $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$  a je tedy splněna podmínka Takagiho aproximace  $\Delta \chi_g = 0$ .

Nyní dosadíme vztah pro susceptibilitu deformovaného krystalu do vztahu (3.38) a analogicky s (3.41) vypočítáme intenzitu záření difraktovaného na deformovaném krystalu:

$$I = |E_0|^2 C^2 \frac{K^4}{16\pi^2 R^2} \int_V \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r}' |\chi_h|^2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} e^{i\mathbf{h}(\mathbf{u}(\mathbf{r})-\mathbf{u}(\mathbf{r}'))}.$$
 (3.47)

Z tohoto vztahu vidíme, že intenzita difraktované vlny na deformovaném krystalu je funkcí mnoha veličin. Závisí na materiálu krystalu a také na difrakčním vektoru – na složce susceptibility  $\chi_h$ . Je také ovlivněna posunutím deformované krystalové mříže  $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$ . Díky této závislosti je intenzita difraktované vlny závislá na typu defektu a pro různé defekty dostaneme různé rozložení intenzity.

#### 3.2.3 Rozptyl na krystalu obsahujícím defekty

Budeme předpokládat, že defekty jsou mnohem menší než ozářený objem krystalu a jejich koncentrace je dostatečně vysoká. Díky těmto podmínkám je objemový integrál ve výrazu (3.47) pro amplitudu difraktované vlny pouze slabě závislý na aktuálním mikroskopickém uspořádání defektů v krystalu. Difraktované vlny od dvou krystalů se stejnými statistickými parametry defektů (velikost, koncentrace, ...), ale odlišným mikroskopickým uspořádáním, jsou stejné. Difraktovaná vlna je tedy středována přes statistický ansámbl všech makroskopicky identických konfigurací defektů. Středování budeme značit  $\langle \rangle$ . Intenzita záření difraktovaného na krystalu s defekty je tedy

$$I = |E_0|^2 C^2 \frac{K^4}{16\pi^2 R^2} \int_V \int_V d\mathbf{r} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \langle \chi_h \chi_h^* e^{i\mathbf{h}(\mathbf{u}(\mathbf{r})-\mathbf{u}(\mathbf{r}'))} \rangle, \qquad (3.48)$$

kde poslední člen je korelační funkce pole posunutí

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \langle \chi_h \chi_h^* \mathrm{e}^{i\boldsymbol{h}(\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}) - \boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}'))} \rangle = \langle \chi_h \mathrm{e}^{i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} \chi_h^* \mathrm{e}^{-i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}')} \rangle.$$
(3.49)

Defekty můžeme rozdělit do několika kategorií, jak je popsáno např. v [2]. My se budeme zabývat objemovými defekty. Tyto defekty jsou rozloženy v objemu krystalu v protikladu k povrchovým defektům.

Náš model bodového defektu se skládá ze dvou částí: jádra defektu a okolní deformované mřížky (obr. 3.7). V oblasti jádra defektu je struktura elementární buňky poničena a  $\Delta \chi_h \neq 0$ . V této oblasti je deformace mřížky velice silná a fázový člen  $e^{ihu(r)}$  osciluje s periodou srovnatelnou s mřížkovým parametrem. Pokud je difrakční podmínka splněna pro dokonalou krystalovou strukturu, nemůže již být splněna v jádře defektu a toto jádro funguje jako prázdná díra v krystalové mříži.



Obrázek 3.7: Model objemového defektu – jádro defektu a okolní deformovaná mřížka.

Elastické deformační pole se rozšiřuje z jádra defektu na okolní krystalovou mřížku. V této oblasti budeme předpokládat, že se nedeformuje elementární buňka, ale dochází pouze k jejímu posunu jako celku. Zanedbáváme tedy změnu koeficientu  $\Delta \chi_h$  vzhledem k susceptibilitě nedeformovaného krystalu  $\chi_h$  a Tagakiho aproximace je splněna.

Podle Krivoglaza [42] existují dva druhy objemových defektů v krystalu. Defekty prvního druhu se nazývají silné defekty. Velikost pole posunutí  $|\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})|$  izolovaného silného defektu pro  $|\boldsymbol{r}| \to \infty$  je úměrná  $1/|\boldsymbol{r}|$ . Průměrný fázový faktor (nazývaný statický Debye-Wallerův faktor)

$$\mathcal{E} = \langle \mathrm{e}^{ihu(r)} \rangle \tag{3.50}$$

je velmi malý. Typickými příklady silných defektů jsou dlouhé dislokační čáry, dislokační sítě, mozaikovité struktury.

Druhým typem defektů jsou slabé defekty. Asymptotické chování pole posunutí slabého defektu pro  $|\mathbf{r}| \to \infty$  je  $|\mathbf{u}(\mathbf{r})| \to 1/|\mathbf{r}|^2$ . V tomto případě se statický Debye-Wallerův faktor pouze slabě liší od jedničky. Mezi typické představitele slabých defektů patří bodové defekty a jejich shluky, malé precipitáty, vrstevné chyby či dislokační smyčky. V dalším textu se zaměříme pouze na tyto slabé defekty.
# 3.3 Difúzní rozptyl

Vztah (3.49) pro korelační funkci pole posunutí můžeme rozdělit na dvě části

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \langle \chi_h(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} \rangle \langle \chi_h(\boldsymbol{r}') e^{i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}')} \rangle^* + \langle \left[ \chi_h(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} - \langle \chi_h(\boldsymbol{r}) e^{i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} \rangle \right] \left[ \chi_h^*(\boldsymbol{r}') e^{-i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}')} - \langle \chi_h^*(\boldsymbol{r}') e^{-i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}')} \rangle \right] \rangle. \quad (3.51)$$

Koherentní část (první člen) je dána součinem hodnot statických Debye-Wallerových faktorů  $\mathcal{E}$  v bodech  $\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'$ . Tento člen je konstantní ve statisticky homogenním krystalu. Druhý člen je kovariance pole posunutí a reprezentuje nekoherentní část korelační funkce

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = |\chi_h|^2 |\mathcal{E}|^2 + Q(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}').$$
(3.52)

Difraktovaná vlna může být analogicky rozdělena na koherentní a nekoherentní část. Koherentní část difraktované vlny odpovídá difraktované vlně na dokonalém krystalu zeslabené faktorem  $|\mathcal{E}|^2$ . V případě slabých defektů je Debye-Wallerův faktor  $\mathcal{E}$  blízký jedné a koherentní část není příliš ovlivněna přítomností defektů. Nekoherentní část rozptýlené vlny se nazývá difúzně rozptýlená vlna a silně závisí na poli posunutí krystalové mříže od defektů. Dále se budeme zabývat pouze tímto difúzním rozptylem.

#### 3.3.1 Typy difúzního rozptylu

Analýza nekoherentní částí rozptýlené intenzity v reciprokém prostoru nám umožňuje určit vlastnosti defektů ve studovaných křemíkových deskách. Pro rozložení nekoherentní části intenzity rozptýlené do směru  $\boldsymbol{q}$  kolem difrakčního bodu lze ze vztahu (3.48) po několika úpravách odvodit vztah [5]:

$$J_{incoh}(\boldsymbol{q}) = \frac{K^2}{32\pi^3} I_0 C^2 \int dq'_z Q^{FT}(\boldsymbol{q}_{\parallel}, q'_z) \left| \Omega^{FT}_{krystal}(q_z - q'_z) \right|^2,$$
(3.53)

kde redukovaný rozptylový vektor  $\boldsymbol{q}$  je definovaný jako  $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{K}_s - \boldsymbol{K}_{\theta} - \boldsymbol{h}, \boldsymbol{K}_{\theta}, \boldsymbol{K}_s$  jsou primární a difraktovaný vlnový vektor,  $K = |K_0| = |K_s|, \boldsymbol{h}$  je difrakční vektor,  $I_0$  je intenzita dopadajícího záření, C je lineární polarizační faktor,  $Q^{FT}$  je Fourierova transformace kovariance a  $\Omega_{krystal}^{FT}$  je Fourierova transformace jednorozměrné tvarové funkce krystalu ( $\Omega_{krystal} = 1$  pokud jsme uvnitř krystalu, jinak je 0).

Za předpokladu, že velikost defektu je mnohem menší než velikost krystalu, nahradíme funkci  $\Omega_{krystal}^{FT}$  delta funkcí jako v případě nekonečného krystalu. Za tohoto předpokladu je rozložení intenzity do směru přímo úměrné Fourierově transformaci kovariance:

$$J_{incoh}(\boldsymbol{q}) \propto Q^{FT}(\boldsymbol{q}). \tag{3.54}$$

Na základě výpočtů provedených Krivoglazem v jeho knize [42] můžeme Fourierovu transformaci kovariance upravit na tvar

$$Q^{FT} = \mathcal{E}^2 \frac{c}{V_c} \left| \Phi^{FT}(\boldsymbol{q}) \right|^2, \qquad (3.55)$$

kde  $\mathcal{E}$  je statický Debye-Wallerův faktor,  $c/V_c$  je koncentrace defektů, přičemž  $V_c$  je objem elementární buňky, c udává pravděpodobnost obsazení atomu defektem a pro Fourierův vzor amplitudy rozptylu  $\Phi^{FT}(\boldsymbol{q})$  platí:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \chi_h \left( e^{ihu(\mathbf{r})} - 1 \right), \qquad (3.56)$$

kde  $\chi_h$  je susceptibilita v místě  $\boldsymbol{r}$ ,  $\boldsymbol{h}$  je difrakční vektor a  $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$  je výchylka atomu v místě  $\boldsymbol{r}$ .

Definujeme nyní tvarovou funkci defektu  $\Omega(\mathbf{r})$ , která nabývá hodnoty 1 v místě defektu a hodnoty 0 jinde. Pro doplňkovou tvarovou funkci okolí defektu  $\tilde{\Omega}(\mathbf{r})$  platí jednoduchý vztah  $\tilde{\Omega}(\mathbf{r}) = 1 - \Omega(\mathbf{r})$ . Pomocí těchto tvarových funcí můžeme vztah (3.56) rozdělit na dva členy

$$\Phi(\boldsymbol{r}) = \Omega(\boldsymbol{r}) \left( \chi_h^C \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} - \chi_h^0 \right) + \tilde{\Omega}(\boldsymbol{r}) \chi_h^0 \left( \mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} - 1 \right), \qquad (3.57)$$

kde  $\chi_h^0(\chi_h^C)$  je susceptibilita krystalu (jádra defektu). První člen označíme jako  $\Phi_C(\mathbf{r})$ , druhý  $\Phi_H(\mathbf{r})$  a kombinací vztahu (3.57) se vztahy (3.54) a (3.55) dostáváme

$$J_{incoh}(\boldsymbol{q}) \propto \left| \Phi_C^{FT}(\boldsymbol{q}) + \Phi_H^{FT}(\boldsymbol{q}) \right|^2.$$
(3.58)

Difúzní rozptyl na defektech tedy můžeme rozdělit na dvě části: rozptyl na jádře defektu s amplitudou rozptylu  $\Phi_C^{FT}(\boldsymbol{q})$  a Huangův rozptyl na okolní deformované mříži s amplitudou  $\Phi_H^{FT}(\boldsymbol{q})$ .

#### 3.3.2 Rozptyl na jádře defektu

Pro rozptyl na jádře defektu, kde se liší krystalová struktura defektu od krystalové struktury okolní deformované mřížky, na základě vztahu (3.57) platí

$$\Phi_C(\boldsymbol{r}) = \Omega(\boldsymbol{r}) \left( \chi_h^C e^{i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} - \chi_h^0 \right).$$
(3.59)

Za předpokladu, že uvnitř defektu není splněna difrakční podmínka (defekt například není krystalický, případně se jeho krystalová struktura liší od struktury okolí) můžeme počítat s nulovou susceptibilitou jádra defektu. Pak lze předcházející rovnici (3.59) upravit na tvar:

$$\Phi_C(\boldsymbol{r}) = -\chi_h^0 \Omega(\boldsymbol{r}), \qquad (3.60)$$

který vyjadřuje rozptyl na díře v místě defektu v krystalu.

V případě úplné dislokační smyčky je krystalová struktura uvnitř smyčky dokonalá a není tedy nutné započítávat jádro defektu. V případě vrstevné chyby jsme jádro defektu aproximovali diskem o poloměru R s výškou, která je rovna velikosti Burgersova vektoru vrstevné chyby  $\boldsymbol{b}$ .

#### Kulový defekt

Vyjádřeme si nyní rozptyl na jádře defektu pro kulový defekt o poloměru R. Zjednodušením vztahu (3.13) pro Fourierovu transformaci tvarové funkce rotačního elipsoidu a jeho dosazením do vztahu (3.60) dostáváme pro amplitudu rozptylu na jádře defektu vztah

$$\Phi_C^{FT}(\mathbf{r}) = -4\pi \chi_h^0 \frac{\sin(qR) - qR\cos(qR)}{q^3}.$$
(3.61)

#### 3.3.3 Huangův rozptyl

Huangův rozptyl je dominantní poblíž uzlu reciproké mřížky. Jedná se o rozptyl na deformovaném okolí defektu, který může mřížku rozpínat či naopak stlačovat, jak je vidět na obrázku 2.4. Typickým příkladem, kdy je okolní krystalová mřížka stlačená, je intersticiální atom, naopak mřížka je roztažená v případě přítomnosti vakance. Ze vztahu (3.57) dostáváme:

$$\Phi_H(\boldsymbol{r}) = \chi_h^0 \tilde{\Omega}(\boldsymbol{r}) \left( e^{i\boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})} - 1 \right), \qquad (3.62)$$

kde  $\Omega(\mathbf{r}) = 1 - \Omega(\mathbf{r})$  je tvarová funkce okolí defektu (celého krystalu mimo jádro defektu).

Huangův rozptyl je závislý na posunutí deformované mřížky  $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r})$  v okolí defektu. Pomocí tohoto posunutí vypočítaného v podkapitole 3.1 a vztahu (3.62) tedy můžeme vypočítat Huangův rozptyl na bodových defektech, shlucích defektů, vrstevných chybách a dislokačních smyčkách.

Abychom si Huangův rozptyl přiblížili, podívejme se na asymptotický model difúzního rozptylu poblíž uzlu reciproké mříže, který je ovlivněn posunutím krystalové mříže daleko od defektu.

#### Asymptotický model difúzního rozptylu

Teorie asymptotického rozptylu je založena na pracích Dederichse [24, 26] a Trinkause [27, 28]. Autoři ukázali, že z difúzního rozptylu poblíž uzlu reciproké mřížky (Huangova rozptylu) je možné získat informace o mřížových defektech. Díky závislosti Huangova rozptylu na tenzoru dipólových sil můžeme získat informace o symetrii, velikosti a koncentraci defektů. Larson ve své práci [43] takto zkoumal Huangův rozptyl od dislokačních smyček a kulových precipitátů v mědi.

Nyní budeme předpokládat, že se nacházíme daleko od defektu, kde již je posunutí krystalové mřížky malé a tedy platí  $hu \ll 2\pi$ . Za tohoto předpokladu můžeme vztah (3.62) přepsat do tvaru

$$\Phi_{H\infty}(\boldsymbol{r}) = i\chi_h^0 \boldsymbol{h}\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r}). \tag{3.63}$$

Pro amplitudu asymptotického Huangova rozp<br/>tylu pak s použitím vztahu (3.7) pro výchylku bodového defektu můžeme p<br/>sát

$$\Phi_{H\infty}^{FT}(\boldsymbol{q}) = -\chi_h^0 \frac{P_0}{c_{11}} \frac{h\boldsymbol{q}}{q^2}.$$
(3.64)

Toto přiblížení odráží chování výchylek daleko od defektu a proto se toto nazývá asymptotické. Využijeme ho v podkapitole 3.3.5 k určení rychlosti poklesu intenzity Huangova rozptylu vzhledem k reciproké vzdálenosti od difrakčního maxima. V simulacích v následující podkapitole 3.4 budeme používat přesný vztah (3.62).

#### 3.3.4 Termální difúzní rozptyl

Dalším typem rozptylu, mimo Huangova rozptylu a rozptylu na jádře defektu, který ovlivňuje nekoherentní část rozptýlené intenzity od krystalu, je termální difúzní rozptyl (Thermal Diffuse Scattering – TDS). TDS ale není rozp<br/>tylem na defektu typu vakance či intersticiálu, jedná se o rozp<br/>tyl na teplotních kmitech mříže. Příspěvek TDS do celkové rozp<br/>týlené intenzity, který je při pokojové teplotě dominantní pro velké hodnoty vektoru<br/> $\boldsymbol{q},$  je nezávislý na koncentraci defektů a proto se používá jako vnitřní standard. Normování Huangova rozp<br/>tylu pomocí TDS lze využít k určení koncentrace defektů.

K určení koncentrace defektů  $n_d$  je potřeba normalizovat intenzitu difúzního rozptylu  $I(\boldsymbol{q})$  na absolutní jednotky. K normování je možné použít nějaký standard se známou intenzitou rozptylu. Obvykle se používá polystyren či přetavený křemen. Charnyi [34] publikoval metodu k určení hustoty defektů pomocí normalizace Huangova rozptylu na termální difúzní rozptyl. Termální difúzní rozptyl  $I_T(\boldsymbol{q})$  je při pokojové teplotě dominantní pro vysoké hodnoty redukovaného rozptylového vektoru  $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{Q} - \boldsymbol{h}$ .

Intenzita termálního difúzního rozp<br/>tylu klesá pomalu s rostoucí velikostí redukovaného rozp<br/>tylového vektoru q stejně jako Huangův rozp<br/>tyl podle vztahu:

$$I_T(\boldsymbol{q}) = V e^{-2M} |F_S|^2 \frac{k_B T}{V_c^2} \frac{h^2}{q^2} K(\kappa_k, e_j), \qquad (3.65)$$

kde V je ozářený objem, M je statický Debyeův parametr,  $F_S$  je strukturní faktor,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta, T je teplota vzorku,  $V_c$  je objem připadající na jeden atom křemíku,  $\kappa_k = h_k/h$  a  $e_j = q_j/q$  jsou směrové kosiny příslušných vektorů h a q a  $K(\kappa_k, e_j) = \kappa_i \kappa_j (A_{ik})^{-1}$ ,  $A_{ik} = C_{ilmk} e_l e_m$ .

Termální difúzní rozptyl je nezávislý na koncentraci defektů, zatímco Huangův rozptyl je přímo úměrný jejich koncentraci. Koncentrace defektů tedy může být určena z poměru Huangova a termálního difúzního rozptylu.

#### 3.3.5 Rychlost poklesu difúzního rozptylu

V této podkapitole se budeme zabývat určením rychlosti poklesu difúzního rozptylu se vzrůstající vzdáleností od uzlu reciproké mříže. Jak je vidět ze vztahu (3.57), v místě defektu dochází k rozptylu na jeho jádře a k Huangovu rozptylu dochází v jeho okolí. Přesuneme-li se do reciprokého prostoru, blízko uzlu reciproké mříže budeme pozorovat Huangův rozptyl a dále rozptyl na jádře defektu. Jak je vidět ze vztahu (3.64), amplituda Huangova rozptylu v asymptotickém přiblížení (blízko difračního maxima) závisí nepřímo úměrně na první mocnině velikosti reciprokého vektoru  $\boldsymbol{q}$ . Amplituda rozptylu na jádře defektu nám naopak daleko od uzlu reciproké mříže ( $qR \gg 2\pi$ ) závisí nepřímo úměrně na druhé mocnině velikosti reciprokého vektoru  $\boldsymbol{q}$ , jak vychází ze vztahu (3.61).

Intenzita difúzní rozptylu v okolí uzlu reciproké mříže, daná Huangovým rozptylem, klesá jako  $q^{-2}$ , v okolí bodu  $q = 2\pi/R$  se směrnice poklesu mění, neboť dominantní začíná být rozptyl na jádře defektu, jehož intenzita klesá jako  $q^{-4}$ . Daleko od difrakčního maxima se pak objeví termální difúzní rozptyl, který podle vztahu (3.65) klesá opět jako  $q^{-2}$ .

Za předpokladu, že použijeme otevřený detektor, který bude signál integrovat ve směru  $q_y$  kolmém na difrakční rovinu, bude pro naměřený signál platit

$$J_D(q_x, q_z) = \frac{1}{K} \int_{-\infty}^{\infty} J_{incoh}(\boldsymbol{q}) dq_y$$
(3.66)

a exponenty poklesu difúzního rozptylu se změní na -1, -3 a -1, jak je schématicky znázorněno na obrázku 3.8. Bod, ve kterém se mění Hunagův rozptyl na rozptyl na jádře defekty (a tedy směrnice závislosti  $\log_{10}(I)$  na  $\log_{10}(q)$  závislosti z -1 na -3), značíme  $P_{13}[q_{13},I_{13}]$  a bod, ve kterém začíná být dominantní termální difúzní rozptyl, značíme  $P_{31}[q_{31},I_{31}]$ .



Obrázek 3.8: Schéma závislosti  $\log_{10}(I)$  na  $\log_{10}(q)$  na radiálním řezu reciprokou mapou. Z q souřadnice bodu P<sub>13</sub> můžeme určit poloměr defektu.

# 3.4 Simulace rozložení intenzity v reciprokém prostoru

V předchozím textu jsme ukázali, jak se vypočítá pole posunutí od bodových defektů, jejich shluků, vrstevných chyb a dislokačních smyček v krystalu křemíku. K výpočtu pole posunutí od defektů ve tvaru rotačního elipsoidu jsme použili Dederichsova spojitého modelu [3], k výpočtu pole posunutí od vrstevných chyb a dislokačních smyček jsme použili Burgersovu teorii elasticity [4]. Tyto výsledky byly porovnány s přibližným modelem založeným na výsledcích, které publikoval Larson [30]. Použitím vypočteného pole posunutí spočítáme rozložení rentgenového difúzního rozptylu v reciprokém prostoru.

V této podkapitole ukážeme simulace map rozložení intenzity v reciprokém prostoru pro defekty, pro které jsme již spočítali pole posunutí v podkapitole 3.1. K výpočtu použijeme výsledky prezentované v podkapitolách 3.2 a 3.3. Simulace provedeme nejprve pro bodovové defekty, dále pro shluky defektů a nakonec se budeme zabývat dislokačními smyčkami a vrstevnými chybami. Porovnáme výsledky pro vrstevné chyby za použití zobecněné teorie pro bodové defekty a výpočtu pomocí Burgersova vztahu pro pole posunutí v okolí vrstevné chyby z teorie elasticity.

#### 3.4.1 Mapy reciprokého prostoru (RSM)

V předcházejících podkapitolách jsme odvodili vztahy pro intenzitu záření difraktujícího na krystalu obsahujícím defekty. V obecném případě je tato intenzita závislá na směru dopadající i difraktované vlny. Pro daný úhel dopadu je intenzita funkcí vlnového vektoru  $\mathbf{K}_s$  rozptýleného záření. Protože velikost tohoto vlnového vektoru je stejná jako velikost vlnového vektoru dopadající vlny  $\mathbf{K}_0$ , můžeme tuto funkci vyjádřit jako rozložení intenzity rozptýleného záření na Ewaldově kouli, jejíž střed je definován vlnovým vektorem primárního záření  $\mathbf{K}_0$  (obr. 3.6). Pokud změníme směr dopadajícího záření (směr primárního vlnového vektoru  $\mathbf{K}_0$ ), otáčíme Ewaldovu kouli kolem počátku a intenzita rozptýleného záření může být považována za funkci rozptylového vektoru  $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_s - \mathbf{K}_0$  vyjádřenou jako rozložení intenzity v reciprokém prostoru [44].

Rozložení rozptýlené intenzity do směru může být měřeno na rtg difraktometru. Definujme ideální difraktometr: vzorek je ozářen rovinným monochromatickým rtg vlněním a difraktované vlnění je měřeno směrově citlivým detektorem. Tento detektor dokáže měřit závislost intenzity difraktovaného vlnění na složce vektoru  $\mathbf{K}_s$  v rovině dopadu (rovina xz) a není citlivý na složku y tohoto vektoru. Signál měřený tímto detektorem je funkcí souřadnic  $Q_{x,z}$  rozptylového vektoru  $\mathbf{Q}$ . Tuto funkci je možné nakreslit v reciproké rovině  $Q_xQ_z$ a dostáváme mapu reciprokého prostoru (reciprocal space map – RSM). V následujících podkapitolách provedeme simulace těchto map pro jednotlivé typy defektů.

#### 3.4.2 RSM pro bodové defekty

Prvním typem defektů, pro který budeme počítat simulace rozložení intenzity difúzního rozptylu, jsou bodové defekty. Díky jejich zanedbatelné velikosti můžeme rozptyl na jádře bodového defektu zanedbat. Zůstává nám tedy pouze Huangův rozptyl. V sekci 3.1.1 jsme spočítali pole posunutí pro různé bodové defekty (vztah 3.7, obr. 3.1). V kombinaci se vztahem (3.62) pro intenzitu Huangova rozptylu jsme nasimulovali rozložení intenzity difúzního rozptylu v reciprokém prostoru – výsledky jsou na obrázku 3.9.

#### 3.4.3 RSM pro shluky defektů

V podkapitole 3.1.2 jsme spočítali pole posunutí v okolí shluku defektů jako součet příspěvků od jednotlivých defektů. Pro shluk defektů již počítáme i rozptyl na jádře defektu podle vztahu (3.59). Těchto výsledků jsme použili k výpočtu RSM pro různé druhy defektů s různou silou defektu podle vztahu 3.9).

Pokud je síla defektu nulová, Huangův rozptyl zaniká a dochází pouze k rozptylu na jádře defektu. Pro velké síly defektu je naopak rozptyl na jádře defektu podstatně slabší než Huangův rozptyl. Nasimulované mapy rozložení intenzity do směru jsou na obrázku 3.10, pole posunutí pro tyto defekty jsme ukázali na obrázku 3.2.



Obrázek 3.9: Rozložení intenzity difúzního rozptylu pro (a) intersticiály a (b) vakance v křemíkovém krystalu pro symetrickou difrakci 004.

#### Určení parametrů shluku defektů

Podívejme se znovu na obrázek 3.10. Parametr  $\Delta V_{\infty}$  ze vztahu (3.9) určuje symetrii mapy. Poloměr shluku pak určuje bod, ve kterém přechází Huangův rozptyl na rozptyl na jádře defektu. Jak jsme ukázali v podkapitole 3.3.5, je tato závislost velice jednoduchá a platí:

$$R = \frac{\pi}{q_{13}},$$
(3.67)

kde  $q_{13}$  je hodnota q, pro kterou se mění směrnice závislosti  $\log_{10}(I)$  na  $\log_{10}(q)$  na radiálním řezu mapou z hodnoty -1 (Huangův rozptyl) na hodnotu -3 (rozpyl na jádře) [5]. Tato závislost je načrtnuta na obrázku 3.8.

Defekty s velkou změnou objemu  $\Delta V_{\infty}$  mají více asymetrickou RSM difúzního rozptylu. Symetrie mapy je dána především touto změnou objemu a příliš nezávisí na poloměru defektu R (obrázek 3.11). Vztah (3.67) pro poloměr defektu je platný pouze pro malé hodnoty  $\Delta V_{\infty}$ . Nelze totiž dobře určit vlastní poloměr defektu, který způsobuje velké pole posunutí ve svém okolí. V těsném okolí defektu, kde je krystal silně deformovaný, nedochází k difrakci, neboť fázový člen **hu** Huangova rozptylu (vztah (3.62)) se rychle mění. Difraktuje až vzdálenější okolí defektu, kde se již fázový člen mění pomalu. Toto je dobře vidět z obrázku 3.12, na kterém je ukázána inverzní Fourierova transformace amplitudy Huangova rozptylu  $\Phi_H(\mathbf{r})$  v přímém prostoru (vztah 3.62) pro kulový defekt o poloměru R = 13 nm silně deformující své okolí. Z této mapy vychází poloměr nedifraktují oblasti asi 50 nm.

#### 3.4.4 RSM pro dislokační smyčky a vrstevné chyby

V sekci 3.1.3 jsme provedli výpočet pole posunutí od vrstevných chyb a dislokačních smyček. Nyní porovnáme difúzní rozptyl na několika druzích těchto defektů. Srovnáme



Obrázek 3.10: Rozložení intenzity difúzního rozptylu od clusterů vakantního typu ve tvaru (a) koule ( $R = 20 \,\mathrm{nm}$ ) a (b) rotačního elipsoidu ve tvaru disku v rovině (111) ( $a_1 = a_2 = 40 \,\mathrm{nm}$ ,  $a_3 = 5 \,\mathrm{nm}$ ). Reciproké mapy jsou počítány postupně pro různé hodnoty  $\Delta V_{\infty}$ , konkrétně pro hodnoty  $\Delta V_{\infty}^{PD}$  připadající na objem jednoho bodového defektu  $\Delta V_{\infty}^{PD} = 0$ , 0,005  $V_c$ , 0,1  $V_c$  a 0,5  $V_c$ . V případě první hodnoty dochází pouze k rozptylu na jádře defektu, v případě poslední hodnoty je naopak patrný pouze Huangův rozptyl.

také výsledky dvou modelů pro výpočet pole posunutí vrstevných chyb (srovnej se sekcí 3.1.3) a podíváme se na rozdíl pro případ izotropního a anizotropního prostředí.

#### Určení typu defektu ze symetrie

Nyní se zaměříme na defekty v krystalograficky významných rovinách {111}. Jak již bylo zmíněno v podkapitole 2.2.1, krystal s diamantovou strukturou může v těchto rovinách obsahovat Frankovy vrstevné chyby s Burgersovými vektory  $a/3\langle111\rangle$ , úplné dislokační smyčky s Burgersovými vektory  $a/2\langle110\rangle$  a Shockleyho dislokační smyčky s Burgersovými vektory  $a/6\langle112\rangle$  [13]. Nasimulované mapy difúzního rozptylu pro tyto defekty v rovinách {111} jsou nakresleny na obrázku 3.13. Celkovou intenzitu jsme spočítali jako nekoherentní součet pro všechny možnosti ekvivalentních rovin {111} a odpovídajících Burgersových vektorů. Takových možností je 24 pro dislokační smyčky a 8 pro Frankovy vrstevné chyby (4 možnosti extrinsických a 4 možnosti intrinsických). Nasimulované mapy rozptylu v reciprokém prostoru od úplných a Shockleyho dislokačních smyček jsou podobné. Tvar difúzního rozptylu je téměř kruhový v protikladu k nasimulovaným mapám pro Frankovy vrstevné chyby, kde se objevují streaky s vyšší intenzitou kolmé na roviny {111}. (obrázek 3.13).



Obrázek 3.11: Spočítané RSM difúzního rozptylu pro různé poloměry R shluku defektů (R = 64 nm v prvním sloupci, dále 128 nm, 256 nm a 512 nm) a různé změny objemu  $\Delta V_{\infty}$  díky přítomnosti defektu (po řádcích postupně  $2.1 \times 10^{-6} \,\mu\text{m}^3$ ,  $1.7 \times 10^{-5} \,\mu\text{m}^3$ ,  $1.4 \times 10^{-4} \,\mu\text{m}^3$ ,  $1.1 \times 10^{-3} \,\mu\text{m}^3$ ).

#### Porovnání modelů pro vrstevné chyby

K výpočtu pole posunutí od dislokační smyčky v přiblížení bodového defektu jsme použili vztah (3.20). Pro srovnání tohoto modelu a modelu s přesným výpočtem pole posunutí pomocí Burgersova vztahu (3.21) jsme, vzhledem k malému rozdílu v nasimulovaných mapách pro případ izotropního a anizotropního prostředí v asymptotickém přiblížení, použili výsledků z izotropního prostředí. Na obrázku 3.14 je výpočet intenzity difúzního rozptylu pro jednu Frankovu vrstevnou chybu v rovině (111). Na tomto obrázku můžeme porovnat



Obrázek 3.12: Inverzní Fourierova transformace amplitudy Huangova rozptylu  $\Phi_H(\mathbf{r})$  (vztah 3.62) pro kulový defekt (R = 13 nm) silně deformující okolí. Nedifraktující oblast má poloměr asi 50 nm.



Obrázek 3.13: Nasimulovné RSM rozložení intenzity pro všechny možné orientace (a) Frankových vrstevných chyb, (b) úplných a (c) Shockleyho dislokačních smyček s poloměrem 0,7  $\mu$ m v rovinách {111}. Krok mezi sousednímí vrstevnicemi je půl řádu. V mapě příslušné Frankovým vrstevným chybám (a) jsou jasně vidět streaky ve směrech (111) na rozdíl od ostatních map (b, c).

vypočítané mapy difúzního rozptylu pro vrstevné chyby v jedné rovině (111) v případě izotropního a anizotropního prostředí spočítané oběma modely.

Na prvním obrázku je RSM vypočtená na základě pole posunutí určeného pomocí Burgersova vztahu (3.21) pro izotropní prostředí. Další dva obrázky jsou vypočteny na základě zobecněného modelu bodových defektů (3.20), a to pro (b) izotropní a (c) anizotropní prostředí. Centrální část těchto map je podobná, rozdíl je vidět především v oblastech streaků. Vidíme zde také malý rozdíl v mapách v případě zobecněného modelu bodových defektů počítaných pro izotropní a anizotropní prostředí. Přestože tedy zobecněný model bodového defektu lze použít pro anizotropní prostředí, budeme používat izotropní model založený na výpočtu pole posunutí pomocí Burgersova vztahu, který je přesnější zejména v okolí defektu.



Obrázek 3.14: Srovnání nasimulovaných reciprokých map difúzně rozptýlené intenzity pro Frankovy vrstevné chyby pouze v jedné rovině (111) (a) na základě výpočtu pomocí Burgersova vztahu, (b, c) na základě zobecněného modelu pro bodové defekty pro (b) izotropní a (c) anizotropní materiál. Krok mezi sousedními vrstevnicemi je čtvrt řádu.

# Kapitola 4 Experimentální metody

V této kapitole se seznámíme s experimentálními metodami použitými k analýze vzorků. Jedná se o rentgenovou difrakci s vysokým rozlišením, selektivní leptání a infračervenou spektroskopii. Podrobněji se budeme zabývat rozlišovací funkcí HRXRD zařízení. V závěru následující podkapitoly provedeme analýzu různých typů naměřených reciprokých map.

# 4.1 Rtg difrakce s vysokým rozlišením

Nejdříve si povíme pár slov k aparatuře, která nám umožňuje provádět rentgenové difrakční experimenty s vysokým rozlišením (high resolution x-ray diffraction HRXRD). Měření rentgenového difúzního rozptylu bylo prováděno na zařízení s měděnou rentgenkou s vybranou charakteristickou čarou CuK<sub> $\alpha 1$ </sub> (vlnová délka  $\lambda_0 = 1,54056$ Å) a trojkrystalovým rentgenovým difraktometrem s vysokým rozlišením v laboratoři Ustavu fyziky kondenzovaných látek (ÚFKL) na Přírodovědecké fakultě Masarykovy univerzity v Brně (fotografie zařízení je ukázána na obrázku 4.1). Záření je kolimováno Göbelovým multivrstevnatým parabolickým zrcadlem a monochromatizováno čtyřkrystalovým Bartelsovým monochromátorem. Vzorek je v disperzním uspořádání s nedisperzně uspořádanou dvojicí germaniových monokrystalů (stejné krystaly Ge 220 jako na monochromátoru), která leží na rameni se scintilačním detektorem. Tato dvojice germaniových krystalů slouží jako analyzátor a spolu s detektorem tak vytváří úhlově citlivý detektor. Ve vertikálním směru je detektor otevřen a díky velké vertikální divergenci se měřená intenzita integruje ve směru kolmém na difrakční rovinu, která je orientována vodorovně. Před detektorem je umístěn zásobník s hliníkovými clonkami, který nám umožňuje využít detektor v širokém rozsahu intenzit (až 8 řádů). Intenzita primárního svazku pro daný příkon rentgenky (1,2 kW) a danou velikost svazku (štěrbina před vzorkem o rozměrech  $1.4 \times 8 \text{ mm}^2$ ) byla asi  $2 \times 10^6 \text{ cps}$  (pulsů za sekundu). Schéma zařízení je znázorněno na obrázku 4.2.

Měřili jsme rozložení difraktované intenzity do směru, tj. mapy rozložení intenzity v reciprokém prostoru (RSM), v symetrické difrakci (difrakce 004 nebo 111 podle orientace povrchu vzorku). Typické rozlišení mapy bylo  $100 \times 100$  bodů s rozsahem  $\pm 40 \,\mu \text{m}^{-1}$  a dobou měření jednoho bodu  $\tau = 6$  s. Celková doba měření jedné mapy byla asi 20 h.



Obrázek 4.1: Fotografie našeho experimentálního zařízení v laboratoři ÚFKL.



Obrázek 4.2: Schéma naší experimentální aparatury nazývané Bartels (pohled shora).

#### KAPITOLA 4. EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Difraktovanou intenzitu je možné rozdělit na koherentní a nekoherentní část. Koherentní část rozložení intenzity v reciprokém prostoru je dána difrakcí na dokonalém krystalu, zatímco nekoherentní část je dána difúzním rozptylem na defektech. Koherentní část je vidět ve všech naměřených mapách jako vertikální pruh (streak) s vyšší intenzitou procházející uzlem reciproké mřížky. Tvar této koherentní části se nazývá krystalový truncation rod (crystal truncation rod). Druhý streak, který je vidět ve všech naměřených mapách, je streak od analyzátoru (analyzer streak), který je způsoben rozlišovací funkcí našeho zařízení. Tyto efekty jsou ukázány na příkladu naměřené mapy na obrázku 4.3.

Při měření nežíhaných vzorků z konce krystalu se nejvíce přibližujeme dokonalému krystalu, a tedy na mapě naměřené na takovémto vzorku můžeme dobře rozeznat koherentní část difraktované intenzity. V takovémto vzorku nejsou žádné defekty, které by výrazně rozptylovaly dopadající záření. V této mapě pak jasně vidíme v podstatě pouze koherentní rozptyl daný konvolucí reflexní křivky krystalu, která má za následek krystalový truncation rod, a přístrojové rozlišovací funkce, jejímž důsledkem je streak od analyzátoru (obr. 4.3). Rozlišovací funkcí zařízení se budeme podrobně zabývat v podkapitole 4.1.1.



Obrázek 4.3: Mapa rozložení difraktované intenzity v reciprokém prostoru měřená na vzorku R5D neobsahujícím defekty (podkapitola 5.2). Vidíme zde svislý krystalový truncation rod a doleva skloněný streak od analyzátoru.

Rentgenový difúzní rozptyl (odpovídající nekoherentní části rozptýlené intenzity) na defektech v deskách se používá ke zjištění informací o precipitátech či dalších defektech v CZ Si. Symetrie reciprokých map je určena tvarem defektu a jeho deformačním polem. Reciproké mapy s radiální symetrií souvisí s defekty, které mají kulovou symetrii. Mapy obsahující streaky s vyšší intenzitou odpovídají plošným defektům, jejichž přednostní orientace je určena směrem streaků. V následující podkapitole 4.1.1 provedeme výpočet přístrojové rozlišovací funkce našeho experimentálního HRXRD zařízení. Poté se budeme zabývat simulacemi pouze nekoherentní částí rozptýlené intenzity, která obsahuje informace o defektech. Nakonec provedeme konvoluci nekoherentní části rozptýlené intenzity s přístrojovou funkcí, čímž se přiblížíme k naměřeným mapám.

#### 4.1.1 Rozlišovací funkce HRXRD zařízení

Měření a zpracovávání naměřených dat v reciprokém prostoru je nedílnou součástí práce při výzkumu pomocí rentgenových metod. Ať už se jedná o rtg reflexi čí difrakci, koplanární či nekoplanární případ, do výsledku měření se nám vždy promítají nejenom vlastnosti měřeného vzorku, ale také vlastnosti měřící aparatury. Pokud známe vliv měřící aparatury, můžeme následně tento vliv v naměřených mapách odečíst a zbavit se tak artefaktů. Výpočtem přístrojových efektů se zabýval například Gartstein [45], Rütt [46].

Naším cílem je spočítat vliv experimentálního uspořádání na výslednou naměřenou mapu. Provedeme tedy výpočet přístrojové funkce aparatury Bartels, která obsahuje čtyřkrystalový monochromátor ( $4 \times$  symetrická difrakce Ge 220), vzorek a dvoukrystalový analyzátor ( $2 \times$  symetrická difrakce Ge 220). Vzorek se nachází v disperzním uspořádání s nedisperzně uspořádanou dvojicí krystalů analyzátoru. Schéma zařízení je uvedeno na obrázku 4.2.

Vysvětleme si nyní rozdíl mezi nedisperzním a disperzním uspořádáním [47]. V nedisperzním uspořádání jsou dva stejné krystaly nastaveny do paralelní polohy tak, že všechny paprsky, které difraktují na prvním krystalu, difraktují také na druhém krystalu. Při difrakci na prvním krystalu je difraktovaný paprsek pootočen vzhledem k dopadajícímu v jednom směru a při difrakci na druhém krystalu dojde k pootočení v opačném směru – proto se někdy také toto uspořádání označuje (+,-). Hlavní výhodou tohoto uspořádání je, že difraktovaný paprsek od druhého krystalu postupuje ve stejném směru jako paprsek dopadající na první krystal. Nevýhodou je, že dvojicí krystalů v nedisperzním uspořádání projdou v různých směrech různé vlnové délky.

V disperzním (+,+) uspořádání se zpravidla používá také dvojice stejných krystalů. Střední paprsek o příslušné vlnové délce, pro který je tato dvojice nastavena, dopadá na oba krystaly pod stejným úhlem a Braggova podmínka je splněna na obou krystalech. Jiný paprsek, který na prvním krystalu difraktuje pod menším úhlem, dopadá na druhý krystal naopak pod větším úhlem, a tedy nedifraktuje (není pro něj splněna Braggova podmínka). Podobně je tomu s paprsky, které se od prvního krystalu difraktují s úhlem větším. Výhodou tohoto uspořádání je, že takto uspořádaná dvojice krystalů propouští velice malý úhlový i vlnový obor.

Výpočet přístrojové funkce provedeme v aproximaci rovinných vln a geometrické optiky. Budeme sledovat jeden paprsek, který vychází z rentgenky a prochází přes štěrbiny, odráží se na krystalech monochromátoru, na vzorku, analyzátoru a dopadá do detektoru. Velikosti štěrbin a krystalů nám určují paprsky, které se dostanou do detektoru. Budeme předpokládat, že rentgenka září v celém rozsahu daném štěrbinami do všech směrů stejně, dále budeme předpokládat, že máme k dispozici všesměrový detektor.

#### Reflexní křivka krystalu

K výpočtu reflexní křivky krystalu R jsme použili výsledků publikovaných v [48]. Odrazivost krystalu je zde počítána jako podíl toků energie difraktované a dopadající vlny. Pro Braggův případ difrakce na polonekonečném krystalu dává dynamická teorie difrakce tento vztah:

$$R(\eta) = \frac{I_h S_h}{I_0 S_0} = \left| \frac{\chi_h}{\chi_{\bar{h}}} \right|^2 \left| y \pm \sqrt{y^2 - 1} \right|^2, \tag{4.1}$$

ve kterém  $\chi_{0,h,\bar{h}}$  jsou Fourierovy koeficienty susceptibility krystalu. Vztah

$$y = \frac{2\eta \sin(2\theta_B) + \chi_0(1-b)}{2C\sqrt{|b|}\sqrt{\chi_h \chi_{\bar{h}}}}$$
(4.2)

vyjadřuje efektivní odchylku od difrakčního maxima,  $\theta_B$  je Braggův úhel difrakce (polovina úhlu mezi vlnovými vektory primární a difraktované vlny  $\mathbf{K}_0$  a  $\mathbf{K}_h$ , jak je ukázáno na obrázku 3.6), C je lineární polarizační faktor,  $b = \gamma_h/\gamma_0$  je faktor asymetrie,  $\gamma_{0,h}$  jsou směrové kosiny vlnových vektorů  $\mathbf{K}_0$  a  $\mathbf{K}_h$ . Znaménko v rovnici (4.1) je třeba vybrat tak, aby  $R \leq 1$ . Příklady vypočtené reflexní křivky krystalu pro symetrickou difrakci 111 a 004 na křemíku a symetrickou difrakci 002 na germaniu můžeme vidět na obrázku 4.4.



Obrázek 4.4: Vypočtené reflexní křivky Si 111, Si 004 a Ge 220.

#### Výpočet přístrojové funkce v disperzním uspořádání

Intenzitu paprsku, vstupujícího na první krystal s odchylkou  $\delta$  od středního paprsku, vystupujícího ze vzorku s odchylkou  $\epsilon$  a dopadajícího do detektoru, spočítáme jako součin reflexních křivek jednotlivých krystalů:

$$I(\lambda,\alpha_i,\alpha_f,\delta,\epsilon) = R_{m1}(\lambda,\delta)R_{m2}(\lambda,\delta)R_{m3}(\lambda,\delta)R_{m4}(\lambda,\delta) \times \\ \times R_s(\lambda,\alpha_i,\alpha_f,\delta,\epsilon)R_{a1}(\lambda,\epsilon)R_{a2}(\lambda,\epsilon), \quad (4.3)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka záření,  $\alpha_i$  úhel natočení vzorku,  $\alpha_f$  úhel natočení detektoru vůči vzorku. Vyjádříme závislost reflexní křivky R na úhlech pro jednotlivé krystaly:

$$R_{m1}(\lambda,\delta) = R_{m2}(\lambda,\delta) = R_{m1,2}(\lambda,\alpha_{Ge} - \delta), \qquad (4.4)$$

$$R_{m3}(\lambda,\delta) = R_{m4}(\lambda,\delta) = R_{m3,4}(\lambda,\alpha_{Ge}+\delta), \qquad (4.5)$$

$$R_s(\lambda, \alpha_i, \alpha_f, \delta, \epsilon) = R_s(\lambda, \alpha_i - \delta, \alpha_f - \epsilon), \tag{4.6}$$

$$R_{a1}(\lambda,\epsilon) = R_{a2}(\lambda,\epsilon) = R_{a1,2}(\lambda,\alpha_{Ge} + \epsilon).$$
(4.7)

Úhel natočení prvního krystalu monochromátoru  $\alpha_{Ge}$  vůči střednímu paprsku vycházejícímu z rentgenky je závislý na najustování monochromátoru a odpovídá Braggově úhlu difrakce na tomto krystalu (Ge 220) pro jednu konkrétní vlnovou délku.

Nyní provedeme integraci přes výstupní divergenci rentgenky  $\delta$  a také integraci přes vstupní divergenci detektoru  $\epsilon$ . Vzhledem k předpokladu, že je detektor všesměrový, můžeme psát:

$$I(\lambda,\alpha_i,\alpha_f) = \iint d\delta d\epsilon R_{m1,2}^2(\lambda,\alpha_{Ge}-\delta)R_{m3,4}^2(\lambda,\alpha_{Ge}+\delta) \times R_s(\lambda,\alpha_i-\delta,\alpha_f-\epsilon)R_{a1,2}^2(\lambda,\alpha_{Ge}+\epsilon).$$
(4.8)

Známe-li spektrum rentgenky  $S(\lambda)$ , spočítáme výslednou intenzitu jako integrál přes všechny vlnové délky:

$$I(\alpha_i, \alpha_f) = \int d\lambda S(\lambda) I(\lambda, \alpha_i, \alpha_f).$$
(4.9)

Pro malé odchylky vlnové délky  $\lambda$  od  $\lambda_0$  (charakteristická vlnová délka čáry CuK $\alpha_1$ ) můžeme tuto odchylku ve vlnové délce v reflexní křivce krystalu převést na odchylku úhlovou. Z Braggovy rovnice

$$2d\sin\theta = \lambda \tag{4.10}$$

a její derivace

$$2d\cos\theta\Delta\theta = \lambda - \lambda_0 = \Delta\lambda \tag{4.11}$$

si vyjádříme změnu úhlu  $\Delta \theta$  v závislosti na změně vlnové délky  $\Delta \lambda$ :

$$\Delta \theta = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \tan \theta. \tag{4.12}$$

Pro intenzitu záření dopadající do detektoru tedy platí:

$$I(\alpha_{i},\alpha_{f}) = \int d\lambda S(\lambda) \iint d\delta d\epsilon R_{m1,2}^{2}(\alpha_{Ge} - \delta + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}\tan\theta_{Ge})R_{m3,4}^{2}(\alpha_{Ge} + \delta + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}\tan\theta_{Ge}) \times R_{s}(\alpha_{i} - \delta + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}\tan\theta_{Si},\alpha_{f} - \epsilon + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}\tan\theta_{Si})R_{a1,2}^{2}(\alpha_{Ge} + \epsilon + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}\tan\theta_{Ge}).$$
(4.13)

#### KAPITOLA 4. EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Zaveď<br/>me nové proměnné  $\eta_i$  a  $\eta_f$  takto:

$$\eta_i = \delta - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \tan\theta_{Si},\tag{4.14}$$

$$\eta_f = \epsilon - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \tan\theta_{Si}.$$
(4.15)

Pak pro výslednou intenzitu lze psát:

$$I(\alpha_{i},\alpha_{f}) = \int d\lambda S(\lambda) \iint d\eta_{i} d\eta_{f} R_{m1,2}^{2} (\alpha_{Ge} - \eta_{i} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}} \tan\theta_{Ge} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}} \tan\theta_{Si}) \times \\ \times R_{m3,4}^{2} (\alpha_{Ge} + \eta_{i} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}} \tan\theta_{Ge} - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}} \tan\theta_{Si}) R_{s} (\alpha_{i} - \eta_{i},\alpha_{f} - \eta_{f}) \times \\ \times R_{a1,2}^{2} (\alpha_{Ge} + \eta_{f} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}} \tan\theta_{Ge} - \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}} \tan\theta_{Si}). \quad (4.16)$$

Přístrojovou funkci pro jednu vlnovou délku  $\lambda$  definujeme takto:

$$P_{1}(\lambda,\eta_{i},\eta_{f}) = R_{m1,2}^{2}(\alpha_{Ge} - \eta_{i} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}(\tan\theta_{Ge} + \tan\theta_{Si})) \times \\ \times R_{m3,4}^{2}(\alpha_{Ge} + \eta_{i} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}(\tan\theta_{Ge} - \tan\theta_{Si})) \times \\ \times R_{a1,2}^{2}(\alpha_{Ge} + \eta_{f} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}(\tan\theta_{Ge} - \tan\theta_{Si})). \quad (4.17)$$

Po dosazení můžeme výslednou intenzitu zapsat pomocí konvoluce přístrojové funkce pro jednu vlnovou délku a reflexní křivky vzorku:

$$I(\alpha_i, \alpha_f) = \int d\lambda S(\lambda) R_s(\alpha_i, \alpha_f) * P_1(\lambda, \eta_i, \eta_f)$$
(4.18)

nebo také

$$I(\alpha_i, \alpha_f) = R_s(\alpha_i, \alpha_f) * \int d\lambda S(\lambda) P_1(\lambda, \eta_i, \eta_f).$$
(4.19)

Funkci  $P(\eta_i, \eta_f) = \int d\lambda S(\lambda) P_1(\lambda, \eta_i, \eta_f)$  nazveme přístrojovou rozlišovací funkcí. Intenzita naměřená detektorem je dána konvolucí přístrojové funkce s reflexní křivkou vzorku:

$$I(\alpha_i, \alpha_f) = R_s(\alpha_i, \alpha_f) * P(\eta_i, \eta_f).$$
(4.20)

Ve výpočtech předpokládáme čáru CuK $\alpha_1$  a její spektrum ve tvaru [49]

$$S(\lambda) = \frac{1}{1 + \left(\frac{2\delta\lambda}{w_1}\right)^2},\tag{4.21}$$

přičem<br/>ž $\delta\lambda=\lambda-\lambda_0,\,\lambda_0=1,54056\,,$ pološířka spektrální čáry $w_1=4,37\times10^{-4}\,.$ Tvat tohoto spektra je na obrázku 4.5.



Obrázek 4.5: Spektrum čáry CuK $\alpha_1$  vypočtené podle vztahu (4.21).

Nyní určíme, kdy nastává maximum přístrojové funkce – nejprve pro jednu vlnovou délku. Maximum reflexní křivky germaniového krystalu nastává pro argument funkce rovný  $\alpha_{Ge}$ . Pro vlnovou délku  $\lambda_0$  nastává maximum funkce  $R_{m1,2}$  i  $R_{m3,4}$  pro  $\eta_i = 0$  a maximum funkce  $R_{a1,2}$  pro  $\eta_f = 0$ . Dostáváme jedno maximum pro  $\eta_i = \eta_f = 0$  a pak dva streaky – streak od analyzátoru pro  $\eta_i = 0$  a streak od monochromátoru pro  $\eta_f = 0$ . K určení polohy maxima a streaků v reciproké mapě musíme provést transformaci  $\eta_i$ ,  $\eta_f$  do  $q_x$ ,  $q_z$  užitím následujících vztahů:

$$Q_x = K(-\cos\alpha_i + \cos\alpha_f) \tag{4.22}$$

$$Q_z = K(\sin \alpha_i + \sin \alpha_f) \tag{4.23}$$

$$q_x = K(\eta_i \sin \theta_i - \eta_f \sin \theta_f) \tag{4.24}$$

$$q_z = K(\eta_i \cos \theta_i + \eta_f \cos \theta_f). \tag{4.25}$$

Pro  $\eta_i = 0$  dostáváme  $q_x/q_z = -\tan \theta_f$  a pro  $\eta_f = 0$  dostáváme  $q_x/q_z = \tan \theta_i$ . V případě symetrické difrakce  $\theta_i = \theta_f = \theta_{Si}$  dostáváme streaky odkloněny od vertikální osy o Braggův úhel difrakce na vzorku ( $\pm \theta_{Si}$ ). Maximum nastává pro

$$q_x = q_z = 0. \tag{4.26}$$

Maximum je tedy v počátku souřadnic. Streak od monochromátoru je odkloněn od vertikály o Braggův úhel difrakce na vzorku v kladném směru, streak od analyzátoru je o stejný úhel odkloněn v opačném směru.

Spočítali jsme přístrojovou funkci a její konvoluci s reflexní křivkou křemíkového krystalu v symetrické difrakci Si 004 pro charakteristickou vlnovou délku  $\lambda_0$  – mapy těchto funkcí jsou na obrázku 4.6. V grafu přístrojové funkce je vidět výrazný streak od analyzátoru, streak od monochromátoru je potlačen díky dvojnásobnému počtu krystalů v monochromátoru. V případě konvoluce odpovídající difrakci na dokonalém krystalu vidíme pouze svislý krystalový truncation rod a vlevo skloněný streak od analyzátoru.



Obrázek 4.6: Přístrojová funkce a její konvoluce s reflexní křivkou křemíkového krystalu pro vlnovou délku  $\lambda_0$  (AS – streak od analyzátoru, MS – streak od monochromátoru, CTR – krystalový truncation rod).

Nyní provedeme výpočet pro vlnovou délku  $\lambda$ , která se od charakteristické vlnové délky  $\lambda_0$  liší o  $\Delta\lambda$ . Maximum reflexní křivky nastává pro argument roven 0. Ze vztahu (4.17) pro přístrojovou funkci pro jednu vlnovou délku vyplývá, že maximum  $R_{m1,2}$  nastane pro  $\eta_{i1,2} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} (\tan \theta_{Ge} + \tan \theta_{Si})$ , maximum  $R_{m3,4}$  pro  $\eta_{i3,4} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} (-\tan \theta_{Ge} + \tan \theta_{Si})$  a maximum  $R_{a1,2}$  pro  $\eta_f = \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} (-\tan \theta_{Ge} + \tan \theta_{Si})$ . Jedno maximum nastává pro  $\eta_{i3,4} = \eta_f$  a toto maximum se posunuje v závislosti na  $\Delta\lambda$  po vertikále, neboť jeho souřadnice jsou

$$q_x = 0, \tag{4.27}$$

$$q_z = 2K \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} (-\tan\theta_{Ge} + \tan\theta_{Si}) \cos\theta_{Si}.$$
(4.28)

Druhé maximum nastává pro  $\eta_{i1,2}$  a  $\eta_f$ . Opět určíme jeho polohu:

$$q_x = 2K \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \tan \theta_{Ge} \sin \theta_{Si} \tag{4.29}$$

$$q_z = 2K \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \tan \theta_{Si} \cos \theta_{Si} \tag{4.30}$$

$$\frac{q_x}{q_z} = \tan \theta_{Ge}.\tag{4.31}$$

Spočítali jsme přístrojovou funkci a její konvoluci pro vlnovou délku, která se liší od charakteristické vlnové délky. Pro výpočet uvedený na obrázku 4.7 jsme zvolili vlnovou délku lišící se o polovinu šířky čáry CuK $\alpha_1$ . Intenzita záření o této vlnové délce vycházející

z rentgenky je tedy poloviční oproti minulému případu. Na tomto obrázku 4.7 je vidět rozdvojení streaku od analyzátoru, které nastalo díky disperznímu uspořádání první a druhé dvojice krystalů v monochromátoru.



Obrázek 4.7: Přístrojová funkce a její konvoluce s reflexní křivkou křemíkového krystalu pro vlnovou délku  $\lambda_0 + \frac{w_1}{2}$ .

Pokud budeme integrovat přes vlnové délky, bude se první maximum pohybovat po vertikální ose a vytvoří vertikální streak. Druhé maximum se bude pohybovat tak, že vytvoří streak odkloněný na stejnou stranu jako je streak od monochromátoru, bude však odkloněn o úhel  $\theta_{Ge}$ . Na obrázku 4.8 je znázorněna spočítaná přístrojová funkce a její konvoluce v disperzním uspořádání pro spektrální čáru CuK $\alpha_1$ , jejíž spektrální závislost můžeme vidět na obrázku 4.5.

V přístrojové funkci je výrazný streak od analyzátoru, dále streak, který připomíná streak od monochromátoru, ale je více vzpřímen (tento streak vznikne integrací přes vlnové délky – nazveme ho  $\lambda$  streak). Stejného původu je i vertikální streak, který je však méně intenzivní.

#### Nedisperzní uspořádání

Nedisperzní uspořádání by nastalo v případě nedisperzní polohy vzorku a prvního krystalu analyzátoru. Rovnice 4.7 se v tomto případě změní na:

$$R_{a1}(\lambda,\epsilon) = R_{a2}(\lambda,\epsilon) = R_{a1,2}(\lambda,\alpha_{Ge} - \epsilon)$$
(4.32)



Obrázek 4.8: Přístrojová funkce a její konvoluce s reflexní křivkou křemíkového krystalu pro spektrální čáru CuK $\alpha_1$  v disperzním uspořádání (AS – streak od analyzátoru,  $\lambda$ S –  $\lambda$  streak, CTR – krystalový truncation rod).

a díky tomu se změní i znaménka ve vztahu pro přístrojovou funkci  $P_1$ , která bude mít tvar

$$P_{1}(\lambda,\eta_{i},\eta_{f}) = R_{m1,2}^{2}(\alpha_{Ge} - \eta_{i} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}(\tan\theta_{Ge} + \tan\theta_{Si})) \times \\ \times R_{m3,4}^{2}(\alpha_{Ge} + \eta_{i} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}(\tan\theta_{Ge} - \tan\theta_{Si})) \times \\ \times R_{a1,2}^{2}(\alpha_{Ge} - \eta_{f} + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{0}}(\tan\theta_{Ge} + \tan\theta_{Si})).$$
(4.33)

Analogicky s disperzním uspořádáním lze spočítat polohu maxim a streaku. Pro charakteristickou vlnovou délku  $\lambda_0$  vychází vše stejně. Rozdíl je v případě, když počítáme s disperzí vlnových délek. Vznikne opět vertikální streak, který bude nyní výraznější, a druhý streak, který bude od tohoto vertikálního streaku odkloněn o úhel  $\theta_{Ge}$  na opačnou stranu než v případě disperzního uspořádání (na stejnou stranu jako streak od analyzátoru).

Na obrázku 4.9 je znázorněn výsledek výpočtu jako je na obr. 4.8, avšak pro nedisperzní uspořádání, kde je streak od vlnových délek odkloněn na druhou stranu od vertikálního směru. Také vertikální streak je výraznější.

#### Započtení rozlišovací funkce

Spočítali jsme rozlišovací funkci našeho HRXRD zařízení. Ukázali jsme také konvoluci této rozlišovací funkce s reflexní křivkou křemíkového krystalu, což odpovídá difrakci na dokonalém krystalu. V našem výpočtu jsme nezapočítali vliv Göbelova parabolického zrcadla, které přispívá k monochromatičnosti záření. Reálnému měření tedy nakonec více odpovídá rozlišovací funkce spočtená pouze pro charakteristickou vlnovou délku  $\lambda_0$  (viz obr. 4.6), kterou použijeme k vyhodnocení výsledků.



Obrázek 4.9: Přístrojová funkce a její konvoluce s reflexní křivkou křemíkového krystalu pro spektrální čáru CuK $\alpha_1$  v nedisperzním uspořádání (AS – streak od analyzátoru,  $\lambda$ S –  $\lambda$  streak, CTR – krystalový truncation rod).

Existují dvě možnosti jak započítat vliv rozlišovací funkce experimentalního zařízení. První možností je provést dekonvoluci naměřené mapy a vypočítané rozlišovací funkce, druhou pak je provést konvoluci nasimulovaných map difúzního rozptylu a vypočítané rozlišovací funkce. My budeme používat druhou metodu, ve které se nemusíme zabývat problémy s dekonvolucí.

# 4.1.2 Analýza map reciprokého prostoru (RSM)

V této části kapitoly se budeme zabývat typickými naměřenými RSM a také ukážeme, jak můžeme z těchto map získat parametry defektů. Nejjednodušší mapy jsou v případě nežíhaných vzorků, kde je vidět pouze truncation rod a streak od analyzátoru. RSM naměřená na vzorcích s kulovými defekty má obvykle radiální symetrii v rozložení intenzity difúzního rozptylu, avšak pouze v případě malé síly defektu. V opačném případě je mapa asymetrická. RSM měřená na vzorcích obsahujících Frankovy vrstevné chyby vykazuje streaky ve směrech kolmých na roviny vrstevných chyb. V našem případě se jedná o roviny {111}.

Ze srovnání naměřených a vypočtených map reciprokého prostoru lze určit typ defektu. Výsledné vypočtené mapy jsou dány konvolucí spočítaného difúzního rozptylu a rozlišovací funkce experimentálního uspořádání.

# 4.1.3 RSM bez difúzního rozptylu

Na RSM naměřené na nežíhaném vzorku (obrázek 4.3) jsme si ukázali krystalový truncation rod a streak od analyzátoru. Tyto dva efekty tvoří koherentní rozptyl na vzorku. Zbytek mapy je tvořen nekoherentním (difúzním) rozptylem, který je ale v případě tohoto vzorku velmi slabý. Znamená to, že vzorek obsahuje velice málo defektů, na kterých by se mohlo rtg záření rozptylovat. Nežíhané vzorky pro nás tedy nejsou příliš zajímavé, protože rozdíl v RSM oproti dokonalému krystalu je malý. Tyto vzorky budeme používat jako referenční.

#### 4.1.4 RSM s radiální symetrií

Druhým typem naměřených map jsou RSM s radiálně symetrickým rozložením intenzity difúzního rozptylu. Z těchto map reciprokého prostoru jsme extrahovali lineární scany, případně jsme je naměřili samostatně. Ukázka tohoto scanu je na obrázku 4.10.



Obrázek 4.10: Ukázka radiálního scanu u vzorku B8 ze třetí série (podkapitola 5.3). Pro malé q asi do 1  $\mu$ m se jedná o koherentní rozptyl, dále je zde Huangův rozptyl (směrnice -1), který se v bodě P<sub>13</sub> mění na rozptyl na jádře defektu (směrnice -3). V bodě P<sub>31</sub> začíná být dominantní termální difúzní rozptyl se směrnicí -1.

Radiální scany slouží k určení velikosti a koncentrace defektů. Jak jsme ukázali v podkapitole 3.3.5, Huangův rozptyl je dominantní poblíž uzlu reciproké mřížky a jeho intenzita klesá jako  $q^{-1}$ . Rozptyl na jádře defektu hraje důležitou roli uprostřed rozsahu hodnot qa klesá jako  $q^{-3}$ . Termální difúzní rozptyl je viditelný pouze pro velké q a jeho závislost lze vyjádřit opět jako  $q^{-1}$ . Tyto závislosti jsou platné pouze v případě, pokud integrujeme přes  $q_y$  (což odpovídá velké vertikální divergenci našeho primárního svazku). V opačném případě by byly exponenty rovny -2, -4 a -2.

#### Určení poloměru defektů z radiálního řezu mapou

Body, ve kterých se mění exponent, jsou důležité pro interpretaci extrahovaného řezu. Označme bod  $P_{13}[q_{13}, I_{13}]$  jako bod, ve kterém se mění směrnice závislosti  $\log_{10}(I)$  na  $\log_{10}(q)$ 

z hodnoty -1 na -3, a tedy se mění dominantní typ rozptylu – z Huangova rozptylu v rozptyl na jádře defektu. Dalším významným bodem je bod  $P_{31}[q_{31},I_{31}]$ , ve kterém se mění rozptyl na jádře defektu v termální difúzní rozptyl, a tedy směrnice se mění z hodnoty -3 opět na hodnotu -1 (obr. 4.10). Hodnota souřadnice  $q_{13}$  bodu  $P_{13}$  určuje velikost defektu podle vztahu (3.67) pro poloměr defektu  $R = \pi/q_{13}$ .

#### Radiálně symetrické rozložení intenzity

Mapa mající radiálně symetrické rozložení intenzity v reciprokém prostoru byla pozorována např. u vzorku M25A (obr. 4.11), který byl žíhán na vysoké teplotě (1050 °C) po dobu 16 h (podkapitola 5.1). Naměřená RSM odpovídá rozptylu na krystalu obsahujícím kulové shluky defektů bez deformačního pole – změna objemu díky přítomnosti defektů je nulová.



Obrázek 4.11: Naměřená RSM na vysokoteplotně žíhaném vzorku bez nukleačního žíhání (vzorek M25A, podkapitola 5.1). Tvar vrstevnic difúzního rozptylu je kruhový (bez asymetrie).

Z naměřené mapy reciprokého prostoru jsme extrahovali lineární řez ve směru [111] (obrázek 4.12). Poloměr defektu se nám nepodařilo z řezu naměřenou mapou určit, neboť bod P<sub>13</sub>, ve kterém se mění hodnota směrnice z hodnoty -1 (Huangův rozptyl) na -3(rozptyl na jádře defektu), zde není vidět. V okolí difrakčního maxima je intenzita koherentní části (truncation rod a streak od analyzátoru) větší než difúzní rozptyl (Huangův rozptyl a rozptyl na jádře defektu). Je tedy možné, že dominantní oblast Huangova rozptylu je skryta v koherentní části. Vzhledem k závislosti na obrázku 4.12, kdy intenzita začíná klesat jako  $q^{-3}$  zhruba od hodnoty  $q = 3 \mu$ m, by velikost takových defektů byla větší než 2  $\mu$ m. Nicméně z naměřené mapy, kde difúzní rozptyl je radiálně symetrický, je vidět, že nedochází k Huangovu rozptylu (deformační pole v okolí defektu je tedy nulové). Díky nepřítomnosti Huangova rozptylu bod  $P_{13}$  neexistuje a v řezu naměřenou mapou ho nemůžeme najít.

Poloměr clusteru nelze určit, neboť koleno -1, -3 je viditelné pouze pokud je mapa asymetrická – pokud  $\Delta V_{\infty} \neq 0$ .



Obrázek 4.12: Příklad radiálního řezu naměřenou mapou vzorku M25A (podkapitola 5.1) s radiálně symetricky rozloženým difúzním rozptylem. Vidíme zde bod  $P_{31}$ , ve kterém se mění směrnice závislosti z -3 na -1. Bod  $P_{13}$  zde nelze identifikovat.

#### Asymetrický tvar difúzního rozptylu

RSM naměřené na některých vzorcích (jedná se o vzorky ze třetí série – podkapitola 5.3) vykazují asymetrii v rozložení intenzity difúzního rozptylu. Ukázku naměřené mapy na jednom takovém vzorku nalezneme na obrázku 4.13. Vyšší intenzita nastává pro kladné hodnoty  $q_z$ , a proto se jedná o intersticiální typ defektů – defekty, které stlačují okolní krystalovou mřížku.

Avšak ani tady, v případě mapy s asymetrickým difúzním rozptylem, není situace jednoduchá. Jak jsme ukázali v podkapitole 3.4.3, zejména v obrázku 3.11, defekty se stejnou hodnotou  $\Delta V_{\infty}$  mají velice podobné RSM, a tedy poloha bodu P<sub>13</sub> nezávisí jen na velikosti defektu, ale zejména na jeho síle.

#### Určení koncentrace

Charnyi a kol. [34] publikovali metodu, pomocí které určili hustotu dislokačních smyček pomocí měření na trojosém difraktometru na bezdislokačním krystalu GaAs dopovaném Si. Použili výsledků Dederichse [26] pro Huangův rozptyl středovaný přes všechny možné



Obrázek 4.13: Naměřená reciproká mapa na vzorku B8 (podkapitola 5.3), který prošel následujícím žíháním:  $1000 \,^{\circ}\text{C}/15 \,\text{min} + 600 \,^{\circ}\text{C}/8 \,\text{h} + 800 \,^{\circ}\text{C}/4 \,\text{h} + 1000 \,^{\circ}\text{C}/8 \,\text{h}$ . Je zde vidět asymetrické rozložení difúzního rozptylu s vyšší intenzitou pro kladné hodnoty  $q_z$ .

ekvivalentí orientace dislokačních smyček. Aby mohli určit počet defektů  $N_d$ , bylo nutné použít vztah pro intenzitu Huangova rozptylu v absolutních jednotkách:

$$I_H(\boldsymbol{q}) = N_d e^{-2M} |F_S|^2 \frac{D^2}{V_c^2} \frac{h^2}{q^2} \Pi(\kappa_k, e_j).$$
(4.34)

Tento vztah platí pro  $q < q_0 = (hD)^{-0.5}$ , kde je dominantní Huangův rozptyl. Pro  $q > q_0$ difúzní rozptyl klesá rychleji, dokud se rozptyl na jádře defektu nezeslabí natolik, že se dominantním rozptylem stane termální difúzní rozptyl). Ve předchozím vztahu (4.34) je M statický Debyeův parametr,  $F_S$  je strukturní faktor, h je vektor reciproké mříže, D je mohutnost defektu,  $\kappa_k = h_k/h$  a  $e_j = q_j/q$  jsou směrové kosiny vektorů h a q. Středování přes všechny ekvivalentí orientace defektu má na starost faktor  $\Pi(h_k, e_j)$  [43], který je dán tenzorem dipólových sil defektu  $P_{mn}$  a elastickými konstantami kubického krystalu  $C_{ilmk}$ .

Nyní můžeme srovnat vztah (4.34) pro Huangův rozptyl se vztahem (3.65) pro termální difúzní rozptyl. Z podílu těchto vztahů můžeme spočítat koncentraci defektů pomocí souřadnic bodů  $P_{13}[q_{13},I_{13}]$  a  $P_{31}[q_{31},I_{31}]$  následujícím vztahem [34]

$$n = \frac{I_{13}q_{13}^2}{I_{31}q_{31}^2} \frac{K(h_k, e_j)}{\Pi(h_k, e_j)} \frac{k_B T}{D^2},$$
(4.35)

kde  $k_B$  je Boltzmanova konstanta, T je teplota vzorku, K a  $\Pi$  jsou faktory spočítané pro kubický krystal.

#### KAPITOLA 4. EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Charnyi a kol. analyzovali rentgenový difúzní rozptyl na malých dislokačních smyčkách a použili středování Huangova rozptylu přes všechny možné ekvivalentní orientace. My toto středování nemůžeme použít, neboť je platné pouze pro malé dislokační smyčky. V našem případě musíme použít vztah (3.65) pro výpočet intenzity termálního difúzního rozptylu, který pak přičteme k intenzitě Huangova rozptylu a rozptylu na jádře defektu a vypočítáme celkovou intenzitu difúzního rozptylu.

#### 4.1.5 RSM se streaky

Posledním typem map jsou mapy se streaky. Jak vyplývá z výsledků simulací (podkapitola 3.4), jedná se v tomto případě o Frankovy vrstevné chyby v rovinách {111} s Burgersovými vektory (111). Mapy se streaky se vyskytovaly u vzorků ze začátku krystalu, které prošly nukleačním i precipitačním žíháním (kapitola 5). Dvě takovéto mapy jsou na obrázku 4.14.



Obrázek 4.14: Ukázka dvou map se streaky naměřených na vzorku M25B (podkapitola 5.1) žíhaném 750 °C/4 h+ 1050 °C/16 h: (a) normální poloha (b) otočení vzorku kolem osyzo 45°.

Frankovy vrstevné chyby jsou umístěny ve čtyřech ekvivalentních rovinách  $\{111\}$ . Čtveřice streaků je tedy viditelná ve směrech  $\langle 111 \rangle$ , ale díky symetrii a orientaci vzorku, dva streaky splývají v jeden společně se svislým truncation rodem (obrázek 4.14(a)). Při otočení vzorku kolem osy z kolmé na povrch vzorku o 45° dochází k posunu streaků, při kterém splynou vždy dva a dva v jeden. Jejich úhel sklonění od svislého truncation rodu je 45°, jak je vidět z obrázku 4.14(b).

#### KAPITOLA 4. EXPERIMENTÁLNÍ METODY

#### Velikost vrstevných chyb ze šířky streaků

K určení velikosti Frankových vrstevných chyb jsme použili pološířku streaku (šířku v poloviční výšce – full width at half maximum FWHM) určenou z příčných řezů streakem [50]. Použitím této metody určení velikosti defektu jsme nemuseli analyzovat směrnice poklesu rozptýlené intenzity v radiálním řezu reciprokou mapou. Tuto metodu lze tedy použít i v případech, kdy metody založené na analýze směrnice poklesu intenzity z grafu závislosti  $\log_{10}(I)$  na  $\log_{10}(q)$  nelze použít.

Očekáváme konstantní šířku streaků v reciprokých mapách difúzního rozptylu podél směru Burgersova vektoru [36], který je v případě Frankových vrstevných chyb i směrem kolmým na rovinu smyčky, a tudíž se jedná o směr podél streaku. Definujeme parametr wjako průměrnou hodnotu FWHM z příčných řezů podél streaku (obr. 4.15). Parametr  $\langle w \rangle$ je pak středován ještě přes všechny streaky.



Obrázek 4.15: (a) příčné řezy jedním ze streaků v reciproké mapě, (b) ukázka jednoho z řezů s vyznačenou pološířkou sloužící k určení parametru w.

Závislost střední hodnoty pološířky streaků  $\langle w \rangle$  na poloměru vrstevné chyby určená z nasimulovaných map pro difrakci 004 nám ukazuje obrázek 4.16. Parametr  $\langle w \rangle$  je nepřímo úměrný poloměru smyčky.

Střední hodnota šířky streaků  $\langle w_k \rangle$  v difrakci Si 004 byla určená z konvoluce nasimulované mapy difúzního rozptylu a přístrojové funkce, kterou jsme pro naše experimentální uspořádání spočítali v podkapitole 4.1.1. Přístrojová funkce nám streaky rozšiřuje, ale závislost budeme nadále považovat za nepřímo úměrnou. Proložením hyperboly získáme závislost šířky streaku  $\langle w_k \rangle$  na poloměru smyčky R:

$$\langle w_k \rangle = 5.0 \frac{1}{R} + 5.9 \,\mu \mathrm{m}^{-1}.$$
 (4.36)

Pomocí tohoto vztahu můžeme již jednoduše přepočítat šířky streaků určené z naměřených map na poloměry Frnkových vrstevných chyb. Tato závislost je ale platná pouze pro



Obrázek 4.16: Vztah mezi šířkou streaku  $\langle w \rangle$ ,  $\langle w_k \rangle$  a poloměrem Frankovy vrstevné chyby R určený ze simulací bez/s konvolucí s rozlišovací funkcí našeho experimentálního uspořádání pro difrakci Si 004.

konkrétní experimentální uspořádání – pouze pro jednu rozlišovací funkci, která závisí nejen na každé komponentě difraktometru, ale i na jejich vzájemných polohách, tedy například jiná rozlišovací funkce bude i pro jinou difrakci (podkapitola 4.1.1).

Nyní stačí porovnat šířku streaků  $\langle w_k \rangle$  z naměřených map a map získaných konvolucí simulace s rozlišovací funkcí (k tomu nám pomůže závislost vyjádřená vztahem (4.36)) a takto určit poloměr Frankových vrstevných chyb.

# 4.2 Leptání

Oleptané povrchy vzorků jsme zkoumali optickou mikroskopií. K mikroskopu jsme měli připojen digitální fotoaparát a zorné pole mikroskopu bylo možné sledovat na televizní obrazovce. Digitálního fotoaparátu jsme využili pro pořizování snímků leptových obrazců.

Před zkoumáním vzorků pomocí selektivního leptání bylo nejdříve nutné získat rovný lesklý povrch vzorku. V případě procesních desek se toto děje již během výroby, problém nastává v případě zkoumání nestandardních desek (kontrolní desky či speciální desky silné např. 3 mm). V případě, že je povrch desky drsný, je třeba nejprve vzorek mechanicky leštit na brusných papírech, pomocí prášků SiC a pomocí brusných diamantových past s různou velikostí zrna. Na závěr se používá chemické leštění. Vzorky byly leptány při pokojové teplotě po dobu 1–4 min v selektivním rozpouštědle Secco d'Aragona [51].

Přehled typických leptových obrazců je na obrázku 4.17. Na dvou obrázcích ze dvou vzorků jsou ukázány všechny typické leptové obrazce. Vrstevné chyby se nachází v krystalograficky významných rovinách (především v rovinách {111}) a jsou ohraničeny neúplnou dislokační smyčkou – na obrázku oleptaného povrchu jim přísluší leptové obrazce ve tvaru činek orientovaných do průsečíků rovin {111} s rovinou povrchu. Úplným dislokačním smyčkám také přísluší dvojice leptových důlků, narozdíl od vrstevných chyb však bez vyleptané spojnice, neboť uvnitř úplné dislokační smyčky je krystal dokonalý. Posledním typem leptových obrazců jsou leptové důlky a jejich shluky, jejichž příčinou jsou pravděpodobně odleptané precipitáty.



Obrázek 4.17: Příklady leptových obrazců ze vzorků (a) N39A a (b) N39B (podkapitola 5.1): 1, 3 vrstevné chyby, 4 shluk leptových důlků ve tvaru kříže, 5, 6 leptové důlky, 2 leptové důlky či dislokační smyčky.

# 4.3 Infračervená spektroskopie

Absorpční měření bylo prováděno kolegou Štoudkem v rámci jeho disertační práce [52]. Tato měření byla prováděna v infračerveném spektrálním oboru od  $6000 \,\mathrm{cm^{-1}}$  do  $400 \,\mathrm{cm^{-1}}$  za použití fourierovského spektrometru Bruker IFS 55 Equinox, který byl vybaven zdrojem infračerveného (IR) záření (Globar), KBr děličem svazku a detektorem DTGS. K měření při teplotě 77 K byl použit kryostat Graseby Specac na kapalný dusík. Měření byla prováděna při pokojové teplotě a při 77 K. Fotografie zařízení je na obrázku 4.18.

Měření při pokojové teplotě ukazuje silný absorpční pás na vlnočtu  $1107 \text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vazbě Si-O<sub>i</sub>-Si. Tento pás se často používá k určení přítomnosti O<sub>i</sub> ve vzorku [53]. Při teplotě 77 K se tato linie zužuje a posouvá k hodnotě vlnočtu  $1136 \text{ cm}^{-1}$ . Příspěvek SiO<sub>x</sub> precipitátů do absorpčního spektra se očekává na intervalu od 1000 do  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Analýzou nízkoteplotních IR spekter lze rozlišit příspěvek O<sub>i</sub> a precipitátů SiO<sub>x</sub>, a také stanovit obsah O<sub>i</sub> ve vzorku [54].

Z měření IR spektroskopií je možné obdržet úbytek intersticiálního kyslíku. Z fitování naměřených spekter lze dále získat objemový podíl (podíl objemu defektů a krystalu), tvar a stechiometrii (hodnotu parametru x) precipitátů SiO<sub>x</sub>. Tyto výsledky mohou být použity k určení množství intersticiálního kyslíku, který je potřeba na vytvoření těchto precipitátů a tuto hodnotu lze porovnat s naměřeným úbytkem O<sub>i</sub>. Na obrázku 4.19 je

# KAPITOLA 4. EXPERIMENTÁLNÍ METODY



Obrázek 4.18: Fotografie aparatury Bruker IFS 55 s kolegou Richardem Štoudkem.

ukázka IR měření propustnosti a dále graf závislosti absorpčního koeficientu na vlnočtu v okolí absorpčního pásu  $O_i$  určený z experimentu spolu se simulací.



Obrázek 4.19: Ukázka IR měření propustnosti a dále graf<br/> závislosti absorpčního koeficientu K na vlnočtu  $\nu$ v okolí absorpčního pás<br/>u $\mathcal{O}_i$ určený z experimentu spolu se simulací.

# Kapitola 5

# Výsledky

V této části práce ukážeme výsledky, především mapy reciprokého prostoru (RSM), naměřené na vzorcích ze tří sérií. Budeme se také zabývat parametry defektů, které jsme získali porovnáním RSM se simulacemi. Tyto výsledky v případě vzorků z první série porovnáme s výsledky selektivního leptání a infračervené (IR) spektroskopie.

Provedli jsme měření map rozložení intenzity v reciprokém prostoru v okolí uzlového bodu reciproké mříže v symetrické difrakci. Naměřené mapy difúzního rozptylu nejsou dány jen difrakcí na vzorku, ale jsou také ovlivněny experimentálním zařízením. Tímto problémem jsme se zabývali v sekci 4.1.1. Naměřená intenzita je dána konvolucí intenzity difraktované na vzorku a rozlišovací funkce experimentálního zařízení.

Křemíkové desky, ze kterých pocházely naše vzorky, byly vyrobeny ve firmě ON Semiconductor Czech Republic z křemíkových krystalů připravených Czochralskiho tažením (obrázek 5.1).

# 5.1 Vzorky první série – legování dusíkem

Tyto vzorky pocházely ze čtyřpalcového krystalu s orientací 001. Krystal byl dopovaný borem, jehož koncentrace byla  $5 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup>. Měli jsme k dispozici desky ze standardního krystalu a také desky z krystalu, který byl dopován dusíkem (o dopování dusíkem jsme psali v podkapitole 2.2.2). Desky ze standardního krystalu bez dusíkového dopování sloužily jako reference. Úkolem bylo zjistit vliv dusíku na vlastnosti křemíkového krystalu.

Desky o tloušťce 3 mm byly podrobeny žíhání. Jednalo se o žíhání při vysoké teplotě 1050 °C po dobu 16 h – precipitační test A podle ASTM normy [55]. Druhým typem žíhání byl precipitační test B obsahující stejné vysokoteplotní žíhání (16 h na 1050 °C), kterému předcházela nukleace (4 h na 750 °C). K dispozici jsme měli i nežíhané vzorky, které sloužily především jako reference pro měření infračervenou spektroskopií. Touto metodou se sledovalo množství kyslíku, který během žíhání vyprecipitoval.

K dispozici jsme měli celkem 6 desek, které pocházely ze začátku, středu a konce obou krystalů (N v názvu vzorku značí dusíkem legovaný a M standardní krystal, pozice je vyjádřena číslem udávajícím vzdálenost desky od hlavy krystalu v mm). Z každé této

### KAPITOLA 5. VÝSLEDKY



Obrázek 5.1: Křemíkový krystal dopovaný dusíkem, připravený Czochralskiho metodou v ON Semiconductor Czech Republic, a desky z něho nařezané [7].

desky jsme měli vždy jeden vzorek žíhaný dle precipitačního testu A, jeden dle testu B a vzorek nežíhaný (označeny jsou A, B, C). Například N39B tedy značí vzorek ze začátku dusíkového krystalu, který prošel precipitačním testem B. Přehled vzorků je v tabulce 5.1.

Žíhání		Krystal legovaný N			Referenční krystal		
		Poloha v krystalu					
		39	604	1157	25	819	1233
Α	$1050{ m °C}/16{ m h}$	N39A	N604A	N1157A	M25A	M819A	M1233A
В	$750{ m ^{\circ}C}/{ m 4h}+1050{ m ^{\circ}C}/{ m 16h}$	N39B	N604B	N1157B	M25B	M819B	M1233B
D	nežíhaný	N39C	m N604C	m N1157C	M25C	M819C	M1233C

Tabulka 5.1: Tabulka studovaných vzorků první série: poloha v krystalu – vzdálenost (v milimetrech) od hlavy ingotu, žíhací proces pro dusíkový a referenční křemíkový monokrystal.

# 5.1.1 Výsledky získané z rentgenového měření

V této sérii máme vzorky ze dvou krystalů – standardního a dusíkem legovaného CZ Si monokrystalu. Naměřené mapy na vzorcích z dusíkem legovaného krystalu jsou na obrázku 5.2, RSM z referenčního krystalu pak na obrázku 5.3.



Obrázek 5.2: Naměřené RSM na vzorcích z dusíkem legovaného krystalu z pozic N39, N604, N1157, tři druhy žíhání jsou označeny A, B, C.



Obrázek 5.3: Naměřené RSM na vzorcích z referenčního krystalu z pozic M25, M819 a M1233, tři druhy žíhání jsou označeny A, B, C.

#### Symetrie RSM

V podkapitole 3.4 jsme ukázali simulace RSM od různých druhů defektů. Ukázku analýzy těchto map jsme podrobně provedli v podkapitolách 4.1.3, 4.1.4 a 4.1.5. Nyní se podívejme na naměřené RSM vzorků z první série.
#### KAPITOLA 5. VÝSLEDKY

Mapy se streaky byly pozorovány u vzorků M25B, N39B a N1157B. Streaky ve směrech  $\langle 111 \rangle$  nám určují typ defektů. Díky analýze v podkapitole 4.1.5 víme, že se jedná o Frankovy vrstevné chyby v rovinách {111} s Burgersovými vektory  $a/3\langle 111 \rangle$ . Z pološířky streaků  $\langle w \rangle$  jsme určili velikost vrstevných chyb. Získané hodnoty jsou v tabulce 5.2. Koncentraci vrstevných chyb se určit nepodařilo, neboť v radiálním řezu mapou nebylo možné identifikovat Huangův rozptyl. Znalost intenzity Huangova rozptylu je nutná k určení koncentrace defektů.

Vzorek	typ defektu	pološířka $[\mu m^{-1}]$	poloměr $[\mu m]$
M25B	Frankovy vrstevné chyby	9,7	1,3
N39B	Frankovy vrstevné chyby	11	$1,\!1$
N1157B	Frankovy vrstevné chyby	12	$0,\!8$

Tabulka 5.2: Tabulka parametrů vzorků první série. Poloměr Frankových vrstevných chyb jsme určili ze vztahu (4.36) pomocí pološířky streaků určených z naměřené mapy. Ostatní vzorky vykazují kulový rozptyl, ze kterého se nám další parametry určit nepodařilo.

V případě vzorku M819A jsme naměřili mapu s asymetricky rozloženým difúzním rozptylem. Protože však se jedná pouze o tento vzorek, kdy během měření docházelo k výpadkům primárního svazku, nebudeme se touto mapou dále zabývat.

Naměřené reciproké mapy od ostatních vzorků měly kruhovou symetrii, můžeme proto očekávat, že tyto vzorky obsahují kulové defekty, které nedeformují okolní mřížku. Koncentrace těchto defektů v nežíhaných vzorcích je nižší než ve vzorcích žíhaných, což je vidět ze slabšího difúzního rozptylu nežíhaných vzorků. Velikost defektů určit nelze, jak jsme ukázali v podkapitole 4.1.4.

### 5.1.2 Selektivní leptání

K doplnění analýzy vzorků jsme využili metodu selektivního leptání. Po chemickém leštění byly vzorky leptány v selektivním leptadle Secco d'Aragona [51] po dobu 3,5 min. Z koncentrace leptových obrazců na povrchu jsme určili objemovou koncentraci defektů (tabulka 5.3). Typická velikost těchto obrazců (vrstevných chyb v rovinách {111}, dislokačních smyček a obrazců ve tvaru kříže) byla 10  $\mu$ m (obrázek 4.17).

Na nežíhaných vzorcích se leptáním nezviditelnily žádné defekty. Vzorky z krystalu nedopovaného dusíkem žíhané bez nukleace vykazovaly nižší koncentraci leptových důlků než stejné vzorky z krystalu legovaného dusíkem. Tyto vzorky navíc obsahovaly shluky leptových důlků ve tvaru kříže. Téměř na všech vzorcích, které byly po nukleaci žíhány na vysoké teplotě (mimo vzorku N604B), byly pozorovány vrstevné chyby. Vzorky ze začátku obou krystalů, které prošly precipitačním žíháním s nukleací, mají na snímcích z optického mikroskopu téměř stejné oleptané povrchy. Snímky z dalších míst v krystalu se již liší koncentrací a typem defektů.

koncentrace	A $(1050 {}^{\circ}{ m C}/16 { m h})$			B (750°C	C/4h + 1050	0°C/16 h)
$(10^7 \mathrm{cm}^{-3})$	_	+	0	_	+	0
M25	0	$0,\!2$	5,0	33,3	0	1,7
M819	0	0	$^{0,2}$	$^{0,3}$	0	$0,\!3$
M1233	0	0	$^{1,1}$	$1,\!0$	$^{0,2}$	$^{0,2}$
N39	0	$^{3,3}$	21,3	25,3	0	4,7
N604	0	$^{0,2}$	7,2	0	0,5	7,2
N1157	0	$^{6,7}$	$23,\!3$	10,5	0	$_{0,5}$

Tabulka 5.3: Vypočítaná koncentrace leptových obrazců – vrstevné chyby (–), shluky leptových důlků ve tvaru kříže (+) a malé leptové důlky (o). Vzorky M25B a N1157B obsahovaly také dislokační smyčky.

### 5.1.3 Infračervená spektroskopie

Nyní představíme výsledky infračervených měření a analýzy dat provedené kolegou Štoudkem na totožných vzorcích. V tabulce 5.4 jsou uvedeny hodnoty koncentrace intersticiálního kyslíku v křemíku a také jsou zde uvedeny objemové podíly kyslíkových precipitátů ve vzorcích. Tyto objemové podíly byly získány z fitů absorpčních spekter.

V další tabulce (tabulka 5.5) jsou uvedeny hodnoty poklesu intersticiálního kyslíku po žíhání. Dále je zde uvedena část tohoto poklesu v procentech, který odpovídá množství kyslíku potřebného k vytvoření příslušných kulových a destičkových precipitátů.

Z tabulky 5.4 vyplývá, že nejvíce precipitátů obsahují vzorky ze začátku krystalu (vzorky M25 a N39). Zbývající vzorky ze standardního krystalu obsahují velice málo precipitátů, či je neobsahují vůbec. Lepší situace je u vzorků z dusíkem legovaného krystalu. Z tabulky 5.5 pak vidíme, že u vzorků A i B ze začátku dusíkového a vzorku B ze začátku referenčního krystalu, kde ubylo během žíhání nejvíce intersticiálního kyslíku, přešlo kolem 80 % tohoto intersticiálního kyslíku do precipitátů. V případě dalších dusíkem dopovaných vzorků je tato hodnota nižší (asi 70 %). Koncentrace precipitátů ve vzorcích M (z referenčního krystalu) ze středu a konce krystalu byla nízká.

### 5.1.4 Srovnání metod

Srovnání výsledků měření rentgenového difúzního rozptylu, infračervené spektroskopie a selektivního leptání je velmi složité. V reciprokých mapách tří vzorků, které byly žíhány při vysoké teplotě po nukleaci, jsme pozorovali streaky, které odpovídají vrstevným chybám v rovinách {111}. Poloměr těchto defektů je 0,8–1,3  $\mu$ m. Naopak defekty pozorované infračervenou spektroskopií jsou pravděpodobně menší. Výsledky z IR měření (objemový podíl, tvar a stechiometrie) není možné dobře srovnávat s výsledky ostatních metod, neboť tato metoda přináší pouze informace o SiO<sub>x</sub> precipitátech. Z fotografií sleptaných povrchů jsme určili koncentraci defektů, z rentgenového měření jsme však koncentraci nebyli schopni určit. Důležité je také zmínit oblast, ze které jednotlivé metody získávají informace o defek-

	C (než	źíháno)	A (1050	°C/16 h)	B $(750 {}^{\circ}\text{C}/4 \text{h})$	$+1050^{\circ}{ m C}/16{ m h})$
	$O_i$ (%)	$f(10^{-5})$	$O_i$ (%)	$f(10^{-5})$	$O_i$ (%)	$f(10^{-5})$
M25	100	0	94	0,095	18	1,78
M819	100	0	97	0	98	0,02
M1233	100	0	98	0	96	0,02
N39	100	0	71	0,568	17	$1,\!69$
N604	100	0	78	0,284	77	$0,\!305$
N1157	100	0	92	$0,\!117$	85	0,17

Tabulka 5.4: Relativní hodnoty koncentrace intersticálního kyslíku (vůči nežíhaným vzorkům) a objemový podíl kyslíkových precipitátů v našich vzorcích.

koncentrace $O_i$	A $(1050 {}^{\circ}{ m C}/16 { m h})$			B (750 °	$\mathrm{C}/\mathrm{4h}\mathrm{+1050}$	$0^{\circ}\mathrm{C}/16\mathrm{h})$
$(10^{17}{ m cm^{-3}})$	$\Delta[O_i]$	kulové	destičkové	$\Delta[O_i]$	kulové	destičkové
M25	$0,\!64$	37%	29 %	8,86	84%	4 %
M819	0,24	0 %	0 %	0,20	50~%	0 %
M1233	0,20	0 %	0 %	$0,\!34$	30~%	0 %
N39	$^{3,08}$	69~%	11%	8,78	83%	2 %
N604	$1,\!85$	46~%	20~%	$1,\!99$	50~%	16~%
N1157	$0,\!69$	57%	17%	$1,\!27$	49~%	9~%

Tabulka 5.5: Hodnoty poklesu intersticiálního kyslíku po žíhání a jeho množství (v procentech z tohoto úbytku), které bylo potřebné k vytvoření kulových a destičkových precipitátů.

tech. V případě HRXRD se jedná o oblast řádově 10  $\mu$ m pod povrchem vzorku. Z podobně velké oblasti získává informace i leptání. Z povrchu vzorku se selektivně sleptá řádově desítky mikrometrů silná vrstva. Defekty z této vrstvy pak vytvoří leptové obrazce na oleptaném povrchu. Jiná situace je v případě infračerveného měření. Měřenou veličinou je v tomto případě propustnost vzorku – záření tedy prochází přes celou tloušťku vzorku.

Závěrem lze tedy pouze konstatovat, že vzorky se streaky v reciproké mapě (M25B, N39B, N1157B) jsou tytéž jako vzorky s nejvyšší hustotou vrstevných chyb, určenou z leptů. Vzorky ze začátku krystalů (M25B, N39B), které byly žíhány na vysoké teplotě po nukleaci, mají také nejvyšší objemový podíl precipitátů.

Desky z různých částí krystalu vykazují velké rozdíly v precipitaci. Rozdíly jsou menší v případě dusíkem legovaného krystalu, což hovoří pro dopování dusíkem. Nejlépe precipituje začátek krystalu, kde je nejvyšší obsah intersticiálního kyslíku před žíháním (obrázek 5.4).

Srovnání HRXRD měření s ostatními bohužel nevedlo k vzájemnému doplnění a ověření správnosti, neboť každá metoda zkoumá jiné defekty. Výsledkem je tedy pouze závěr, že jsme došli ke kvalitativní shodě. Další série již budeme zkoumat pouze pomocí rentgenové difrakce.



Obrázek 5.4: Závislost koncentrace intersticiálního kyslíku (určená pomocí IR spektroskopie) na vzdálenosti od hlavy krystalu v nežíhané křemíkové desce pro dusíkem legovaný a referenční krystal.

## 5.2 Vzorky druhé série – nukleační předžíhání

Vzorky druhé série byly nařezány z desek o průměru 150 mm, které pocházely z různých pozic podél osy bórem dopovaného křemíkového krystalu s orientací 001, který byl vytvořen Czochralskiho metodou (obr. 5.5). Koncentrace bóru byla asi  $7 \times 10^{14}$  at.cm<sup>-3</sup>. Vzorky byly dále podrobeny různým žíhacím procesům.



Obrázek 5.5: Polohy desek z druhé série v ingotu. Pozice 0 – hlava, začátek krystalu; pozice 456 – špice, konec krystalu.

Nežíhané vzorky jsou označeny písmenem D. Žíhání C je simulace teplotních operací, kterými deska v dalším procesu výroby čipů prochází. Úkolem bylo zjistit vliv zařazení nukleačního předžíhání (750 °C po dobu 4 h) z precipitačního testu na vznik defektů během technologického procesu – takto žíhané vzorky značíme B. Jako reference nám slouží vzorky označené A, které prošly standardním precipitačním testem (750 °C/4 h + 1050 °C/16 h) podle ASTM normy [55].

Ze zadní strany všech křemíkových desek byla sleptána asi  $60 \,\mu\text{m}$  tlustá vrstva, aby bylo možné sledovat defekty v objemu desky. Toto leptání povrchu eliminuje případnou denudovanou zónu u povrchu vzorku a také snižuje rozdíl díky odlišnému zpracování přední a zadní strany. Konečná tloušťka vzorku byla asi půl milimetru.

Reciproké mapy rozložení intenzity v symetrické 004 difrakci byly měřeny jak na zadní oleptané straně, tak i na přední lesklé straně, která byla broušena, leštěna a leptána již během výroby procesní desky. Vzorky určené k měření na přední lesklé straně budeme značit počátečním písmenem R, vzorky k měření na zadní oleptané straně pak písmenem S. Jejich přehled je v tabulce 5.6.

		Difúzní	Pol	loha v	/ krys	talu
	Žíhání	délka	12	48	233	382
А	$750~{ m ^{\circ}C}/{ m 4}{ m h}{ m +}1050~{ m ^{\circ}C}/{ m 16}{ m h}$	$432\mu\mathrm{m}$	1A	2A	3A	5A
В	$750{}^{\rm o}{\rm C}/4{\rm h}{+}1225{}^{\rm o}{\rm C}/2{\rm h}{+}975{}^{\rm o}{\rm C}/1{,}5{\rm h}{+}1150{}^{\rm o}{\rm C}/5{\rm h}$	$884\mu\mathrm{m}$	1B	2B	3B	5B
С	$1225{ m ^{\circ}C/2h}{ m +}975{ m ^{\circ}C/1}{ m ,}5{ m h}{ m +}1150{ m ^{\circ}C/5h}$	$866\mu{ m m}$	$1\mathrm{C}$	$2\mathrm{C}$	$3\mathrm{C}$	$5\mathrm{C}$
D	${ m ne}\check{ m z}ihan\acute{ m y}$	$0\mu{ m m}$	1D	2D	3D	$5\mathrm{D}$

Tabulka 5.6: Tabulka studovaných vzorků druhé série: poloha v krystalu – vzdálenost v milimetrech od hlavy ingotu, žíhací procesy a příslušná difúzní délka vlastních intersticiálů [56]. Vzorky z pozice 4 nebyly podrobeny našemu zkoumání. Měření na zadní oleptané straně budeme odlišovat písmenkem před číslem vzorku (R5D je nežíhaný vzorek z konce krystalu pro měření na lesklé přední straně, S5D pak vzorek z téhož místa pro měření na zadní oleptané).

### 5.2.1 Naměřené RSM

Naměřili jsme RSM na leštěném horním povrchu vzorků (obrázek 5.6 – R vzorky). Nejslabší rozptyl vykazuje nežíhaný vzorek z konce krystalu R5D. Jsou zde vidět především přístrojové artefakty spojené s experimentálním zařízením – svislý truncation rod a šikmý streak od analyzátoru. Kromě vzorků R1A a R2A se všechny RSM podobají mapám nežíhaných vzorků. Povrchová oblast těchto vzorků tedy neobsahuje žádné defekty, na kterých by mohlo docházet k rentgenovému difúznímu rozptylu. Mapy příslušné vzorkům R1A a R2A obsahují intenzivní kříž se streaky odpovídající směrům  $\langle 111 \rangle$ . Mírně zvýšený rozptyl ve formě symetrického oblaku kolem počátku (způsobeného malým množstvím defektů) je též vidět v případě vzorků R1B, R2B a R1C.

Mapy reciprokého prostoru měřené na oleptaném povrchu S vzorků, kdy byla s povrchu odleptána asi  $60 \,\mu\text{m}$  tlustá vrstva, jsou na obrázku 5.7. V případě těchto oleptaných vzorků je opět nejvýraznější rozptyl od vzorků ze začátku krystalu S1A a S2A, avšak vidíme pouze

#### KAPITOLA 5. VÝSLEDKY

kruhově symetrický rozptyl. Silný rozptyl, a to i se streaky, vidíme u vzorků S1B, S1C a S2B (zde jsou streaky nejvýraznější). Náznak rozptylu odpovídající směrům  $\langle 111 \rangle$  bychom mohli nalézt u vzorků S3B, S5B a S2C. Zbytek map se blíží rozptylu na dokonalém krystalu. Rozptyl vzorků v druhé sérii je více zkreslen, jak je vidět z map nežíhaných vzorků. Toto je nejspíše způsobeno odlišným zpracováním zadní strany desky, jehož vliv ani po oleptání nezmizel.



Obrázek 5.6: Reciproké mapy měřené na přední leštěné straně křemíkové desky – vzorky R.



Obrázek 5.7: Reciproké mapy měřené na oleptaném zadním povrchu křemíkové desky – vzorky S.

### 5.2.2 Analýza RSM

Nyní se zaměříme pouze na oleptané vzorky, které měly v naměřených mapách reciprokého prostoru streaky s vyšší hodnotou rozptýlené intenzity. Tyto streaky odpovídají rovinným defektům ležícím v rovinách kolmých na směr streaků. Těmto podmínkám vyhovují pouze vzorky S1C, S1B a S2B. Vzorky S1C a S1B jsou ze stejné pozice v krystalu, vzorek S1C nebyl žíhán při teplotě 750 °C a difúzní délka vlastních intersticiálů Si v tomto vzorku byla pouze trochu nižší (tabulka 5.6). Vzorky S1B a S2B prošly stejným žíháním, ale pochází z různých částí krystalu – vzorek S1B je ze začátku krystalu a vzorek S2B byl o 3,5 cm

dále. Rozdíl mezi těmito dvěma vzorky je ovlivněn delším předžíháním vzorku S1B během růstu krystalu a rozdílnou koncentrací intersticiálního kyslíku  $O_i$ . Zde uvedená difúzní délka je počítána pomocí výsledků, které publikoval Wijaranakula [56]. Sinno ve své práci [57] uvádí přehled různých publikovaných vztahů pro výpočet difúzních parametrů vakancí a vlastních intersticiálů, které se však navzájem liší. Kulkarni [58] například uvádí hodnoty řádově vyšší.

Konvoluce nasimulovaných map difúzního rozptylu s rozlišovací funkcí experimentálního zařízení souhlasí s naměřenými daty. Vrstevnice v okolí uzlového bodu reciproké mřížky jsou téměř kruhové a směry streaků odpovídající směrům  $\langle 111 \rangle$  jsou stejné v experimentu i ve spočtených mapách.

Výsledky určené z naměřených RSM jsou prezentovány v tabulce 5.7. Mapy se streaky ukazují na přítomnost Frankových vrstevných chyb v příslušných vzorcích. Vzorky S1A a S2A obsahují kulové defekty a díky symetrii naměřených map můžeme říci, že tyto defekty nedeformují okolní krystalovou mřížku a nejsme tedy schopni určit jejich koncentraci. Rozdíl mezi vzorky R a S je dán odlišným zpracováním povrchu a hloubkou, ze které informace pocházejí.

Vzorek	typ defektu	$\langle w \rangle \; [\mu \mathrm{m}^{-1}]$	poloměr $[\mu m]$
R1A	Frankovy vrstevné chyby	21	0,34
R2A	Frankovy vrstevné chyby	20	$0,\!35$
S1A	kulové defekty	— <u> </u>	
S2A	kulové defekty	— <u> </u>	
S1B	Frankovy vrstevné chyby	14	$0,\!64$
S2B	Frankovy vrstevné chyby	13	0,70
S1C	Frankovy vrstevné chyby	17	0,46

Tabulka 5.7: Tabulka parametrů vzorků druhé série. Ostatní vzorky vykazují velice slabý difúzní rozptyl podobný dokonalému krystalu bez defektů.

Největší difúzní rozptyl (a tedy nejvíce defektů) byl pozorován na začátku ingotu při použití precipitačního testu (žíhání A – vzorky 1A, 2A). Jako dobrý krok se jeví použití předžíhání 750 °C/4 h (nukleace) před začátkem technologického žíhání – u vzorků B je silný rozptyl ještě v pozici 2, náznaky lze, narozdíl od vzroků C, vysledovat až do konce krystalu.

Byla potvrzena očekávaná silná závislost výskytu defektů na poloze v ingotu, patrná již v dřívějších experimentech. Tato závislost je slabší v případě žíhání B – tedy za použití nukleačního předžíhání před technologickým žíháním C, které simuluje teplotní procesy během výroby čipů.

#### 5.2.3 Závislost na sleptané tloušťce

Standardně bylo provedeno měření na neoleptané přední a oleptané zadní straně vzorku (sleptáno 62  $\mu$ m). Deska 1B byla vystavena podrobnějšímu zkoumání za účelem zjištění denudované zóny. Proto byl další vzorek z této desky oboustraně oleptán (poloviční dobu, celkově z obou stran sleptáno 52  $\mu$ m) a změřen na obou oleptaných povrchách a doplněn měřením na zadní neoleptané straně. Mapy měřené na různých stranách nejsou stejné, v obou případech je však patrný rozptyl odpovídající směrům (111), což u měření neoleptané přední strany příliš patrné není. Tento efekt může být způsoben denudovanou zónou u přední strany, nebo také odlišným zpracováním přední a zadní strany. Mapa neoleptané vrstvě), které se projeví zejména na rozšíření truncation rodu. Na této mapě streaky pozorovány nebyly. Naměřené mapy jsou na obrázku 5.8 a určené velikosti vrstevných chyb pak v tabulce 5.8. Z určených velikostí vrstevných chyb je vidět, že vrstevné chyby uvnitř vzorku jsou větší než na povrchu.



Obrázek 5.8: Naměřené RSM na vzorcích z desky 1B s různě sleptaným povrchem přední a zadní strany v prvním, respektive druhém řádku.

	Hloubka $[\mu m^{-1}]$	typ defektu	$\langle w \rangle \; [\mu \mathrm{m}^{-1}]$	poloměr $[\mu m]$
přední	0	Frankovy vrstevné chyby	20*	0,3
$\operatorname{strana}$	26	Frankovy vrstevné chyby	14	$0,\!6$
zadní	62	Frankovy vrstevné chyby	14	0,6
$\operatorname{strana}$	26	Frankovy vrstevné chyby	16	0,5
	0			

Tabulka 5.8: Velikost vrstevných chyb ve vzorku v závislosti na hloubce. Tloušťka vzorku před leptáním byla 586  $\mu$ m. Hodnota označená \* byla získáná s velkou chybu, neboť difúzní rozptyl od tohoto vzorku je velmi slabý.

## 5.3 Vzorky třetí série – dvoustupňová nukleace

Vzorky z této série byly nařezány z 1 mm tlustých křemíkových desek o průměru 150 cm. Tyto desky pocházely ze tří různých poloh v bórem legovaném CZ Si monokrystalu s orientací 111 (koncentrace bóru asi  $3 \times 10^{15}$  at.cm<sup>-3</sup>). Vzorky ze začátku krystalu byly podrobeny vysokoteplotnímu žíhání po různě dlouhou dobu. Žíhací proces sestával z následujících kroků: 1000 °C po dobu 15 min, dvoustupňové nukleační žíhání při teplotě 600 °C po dobu 8 h a při teplotě 800 °C po dobu 4 h. Poslední žíhací operací bylo vysokoteplotní žíhání při teplotě 1000 °C po dobu 4, 8 a 16 h pro vzorky B4, B8 a B16 ze začátku krystalu. Vzorky ze středu a konce krystalu byly žíhány pouze nejdelší dobu (16 h) na vysoké teplotě (viz. tabulka 5.9).

	Polo	na v kr	ystalu
Žíhání	32	311	604
$1000{}^{\circ}\mathrm{C}/15\mathrm{min}+600{}^{\circ}\mathrm{C}/8\mathrm{h}+800{}^{\circ}\mathrm{C}/4\mathrm{h}+1000{}^{\circ}\mathrm{C}/4\mathrm{h}$	B4	_	_
$1000{}^{\circ}{ m C}/15{ m min}+600{}^{\circ}{ m C}/8{ m h}+800{}^{\circ}{ m C}/4{ m h}+1000{}^{\circ}{ m C}/8{ m h}$	B8	—	—
$1000{}^{\circ}\mathrm{C}/15\mathrm{min}+600{}^{\circ}\mathrm{C}/8\mathrm{h}+800{}^{\circ}\mathrm{C}/4\mathrm{h}+1000{}^{\circ}\mathrm{C}/16\mathrm{h}$	B16	C16	E16

Tabulka 5.9: Tabulka vzorků třetí série: poloha v krystalu – vzdálenost v milimetrech od hlavy ingotu. Pouze vzorky ze začátku krystalu byly zkoumány po různě dlouhém vysokoteplotním žíhání.

Žíhání použité v této sérii bylo stejné jako žíhání, které použil ve své práci Kelton [59] ke studiu kyslíkové precipitace v závislosti na tepelném žíhání. Prvotní žíhání na teplotě 1000 °C po dobu 15 min slouží k zajištění shodného výchozího rozložení shluků bodových defektů v deskách, má za úkol odstranit rozdíly v deskách z různých částí krystalu díky jejich rozdílné teplotní historii během růstu krystalu. Nukleační žíhání slouží k vytvoření malých kyslíkových precipitátů. Abychom tyto defekty byli schopni detekovat, musíme použít vysokoteplotní žíhání, během kterého se vytvořené precipitáty zvětší na detekovatelnou úroveň.

### 5.3.1 Naměřené mapy

Naměřené RSM vzorků třetí série ze začátku krystalu jsou na obrázku 5.9, ze středu a konce krystalu pak na obrázku 5.10. Tyto mapy (mimo mapy naměřené na vzorku C16) jsou silně asymetrické. Intenzita difúzního rozptylu v případě vzorku C16 je nejslabší a asymetrie mapy není zřetelná. Jak je vidět z asymetrie naměřených RSM, větší intenzita difúzního rozptylu nastává pro kladné hodnoty souřadnice redukovaného rozptylového vektoru  $q_z$  a jedná se tedy o defekty intersticiálního typu, které stlačují okolní krystalovou mřížku.



Obrázek 5.9: Naměřené mapy vzorků B4, B8 a B16 ze začátku krystalu.



Obrázek 5.10: Naměřené mapy vzorků C16 a E16 ze středu a konce krystalu.

#### KAPITOLA 5. VÝSLEDKY

Abychom mohli lépe sledovat difúzní rozptyl, provedli jsme pro tyto vzorky měření dlouhých radiálních scanů (obr. 5.11), ze kterých jsme pak určili body, ve kterých se mění typ rozptylu. Pro určení poloměru kulových defektů jsme použili jednoduchý vztah (3.67). Pomocí tohoto vztahu v případě defektů silně deformujících okolí neurčíme velikost defektu, ale jeho velikost včetně nedifraktujícího okolí (viz podkapitola 3.4.3). Na závěr porovnání řezu naměřenou a nasimulovanou mapou jsme určili koncentraci defektů (tabulka 5.10). Porovnáním asymetrie naměřené mapy s výsledky simulací odhadneme změnu objemu díky přítomnosti defektu. Tato hodnota je pro naměřené asymetrické mapy řádově asi  $10^{-3} \,\mu\text{m}^{-3}$ .



Obrázek 5.11: Naměřené dlouhé  $q_x$  scany sloužící k určení bodů, ve kterých se mění typ rozptylu: (a) vzorky ze začátku krystalu, žíhané 4, 8, 16 h při vysoké teplotě; (b) vzorky žíhané 16 h při vysoké teplotě ze začátku, středu a konce krystalu.

Vzorek	typ defektu	poloměr $[\mu m]$	koncentrace $[\mathrm{cm}^{-3}]$
B4	kulové defekty	$0,\!57$	$2 \times 10^9$
B8	kulové defekty	$0,\!87$	$4 \times 10^8$
B16	kulové defekty	$1,\!3$	$4 \times 10^7$
C16	kulové defekty	1,2	$6 \times 10^6$
E16	kulové defekty	$1,\!1$	$8 \times 10^7$

Tabulka 5.10: Tabulka parametrů defektů ve vzorcích třetí série. Poloměr defektu je určen za předpokladu, že se jedná o kulové defekty, pro něž platí jednoduchý vztah (3.67).

Dlouhé scany naměřené na vzorcích B4, B8 a B16 ze začátku krystalu, které byly na vysoké teplotě žíhány 4, 8 a 16 h, jsou nakresleny na obrázku 5.11(a). Ze srovnání těchto tří

scanů je zřetelně vidět, že intenzita je stejná pro všechny tři vzorky v oblasti velice malých hodnot velikosti vektoru  $\boldsymbol{q}$  (koherentní rozptyl – truncation rod) i v oblasti velkých hodnot (termální difúzní rozptyl). Tyto oblasti tedy nejsou ovlivněny žíháním, při kterém dochází ke změně vlastností defektů, přesně jak jsme předpokládali. Podíváme-li se polohu bodu P<sub>13</sub>, kde se mění směrnice závislosti z hodnoty -1 na -3 (přechod z Huangova rozptylu na rozptyl na jádře defektu), vidíme, že se tento bod posouvá s rostoucí dobou žíhání k nižším hodnotám  $\boldsymbol{q}$  a tedy velikost defektu roste.

Na obrázku 5.11(b) jsou znázorněny scany vzorků ze začátku, středu a konce krystalu (vzorky B16, C16, E16), které prošly stejným žíhacím procesem. Vidíme, že naměřená data v případě vzorků ze začátku a konce krystalu jsou téměř shodná. V případě vzorku C16 ze středu krystalu je q-poloha bodu P<sub>13</sub> blízká poloze tohoto bodu pro vzorky B16 a E16, nicméně intenzita v tomto bodě je asi o jeden řád nižší. Tomu odpovídá stejná velikost defektů, nicméně o jeden řád nižší koncentrace. Tento nízký obsah defektů je pravděpodobně způsoben nižší koncentrací intersticiálního kyslíku v této části krystalu, která je dána použitou technologií přípravy monokrystalu křemíku Czochralskiho tažením.

Podívejme se nyní na velikosti kyslíkových precipitátů přítomných ve vzorkách. Vzhledem k tomu, že difúzní délka intersticiálního kyslíku roste s dobou žíhání dle vztahu

$$L = \sqrt{Dt},\tag{5.1}$$

kde D je difúzní koeficient závislý na teplotě a t je doba žíhání, dá se předpokládat, že i velikost precipitátu poroste s odmocninou z doby žíhání. Poloměr uvedený v tabulce 5.10 tuto závislost pro vzorky B4, B8 a B16 sleduje, jak je ukázáno na obrázku 5.12. Naměřenými body jsme proložili funkci ve tvaru

$$R = \sqrt{\alpha(t - t_0)},\tag{5.2}$$

kde koeficient  $\alpha$  je roven  $0,114 \,\mu \text{m}^2\text{h}^{-1}$  a  $t_0 = 1,2 \,\text{h}$ .



Obrázek 5.12: Závislost poloměru kulového defektu na době vysokoteplotního žíhání.

# Kapitola 6

# Diskuze

V předcházející kapitole jsme prezentovali výsledky získané především z měření difúzního rozptylu na defektech v křemíkových vzorcích. Tato kapitola nám nabízí shrnutí těchto výsledků a jejich diskuzi. V následujících třech podkapitolách se budeme zabývat výsledky jednotlivých sérií, abychom později mohli provést celkové shrnutí.

## 6.1 První série

Naším úkolem při zkoumání vzorků této série bylo zjistit vliv přítomnosti dusíku na vlastnosti křemíkových desek, zejména na parametry defektů v krystalu, pomocí rentgenové difrakce s vysokým rozlišením, infračervené spektroskopie a selektivního leptání. Studovali jsme bórem dopované křemíkové desky orientace 001, z nichž byla polovina dále dopována dusíkem.

Na těchto vzorcích jsme naměřili tři typy reciprokých map rozložení difraktované intenzity v okolí uzlu 004 reciproké mříže. Prvním typem jsou mapy naměřené na nežíhaných vzorcích, které obsahují pouze koherentní rozptyl sestávající ze svislého krystalového truncation rodu a vlevo skloněného streaku od analyzátoru. Tento streak vzniká konvolucí přístrojové funkce s reflexní křivkou krystalu. Druhým typem jsou mapy s radiálně symetrickým difúzním rozptylem. V podkapitole 4.1.4 jsme ukázali, že takovéto mapy přísluší kulovým defektům, které nedeformují okolní krystalovou mřížku. Z rtg rozptylu však nedokážeme tyto defekty podrobněji charakterizovat. Více informací jsme schopni zjistit z třetího typu map – mapy difúzního rozptylu obsahující streaky. Výsledky podkapitoly 4.1.5 nám umožnily určit poloměry Frankových vrstevných chyb, které se v těchto vzorcích nacházejí. Poloměry vrstevných chyb leží v intervalu  $0.8-1.3 \mu$ m.

Metoda určení velikosti Frankových vrstevných chyb založená na šířce streaků v reciproké mapě je v našem případě použitelná pouze pro poloměry v rozmezí  $0,3-1,5 \mu m$ . Toto omezení souvisí s rozsahem a rozlišením naměřených map. Rozlišení mapy je limitováno přístrojovou funkcí našeho zařízení (podkapitola 4.1.1) a rozlišením goniometru. Naopak rozsah mapy je omezen především poklesem difúzního rozptylu na úroveň pozadí daleko od difrakčního maxima. Pro větší defekty bychom potřebovali vyšší rozlišení, pro menší

defekty větší rozsah. Rozlišení reciprokého prostoru totiž určuje rozsah v přímém prostoru a naopak. Při simulacích reciprokých map musíme dbát na to, aby rozsah v přímém prostoru byl adekvátní velikosti defektu. Pouze v tomto případě můžeme pozorovat i malá pole posunutí dostatečně daleko od defektu, která ovlivňují intenzitu poblíž uzlu reciproké mříže.

Po selektivním leptání jsme na povrchu vzorků pozorovali velké vrstevné chyby (řádově 10  $\mu$ m). Takto velké vrstevné chyby nemohly způsobit naměřený difúzní rozptyl. Nicméně vzorky, u nichž byly v naměřených rtg mapách pozorovány streaky, odpovídají vzorkům s vysokou koncentrací vrstevných chyb viditelných optickou mikroskopií po oleptání desky v selektivním leptadle – jedná se o vzorky po vysokoteplotním žíhání s nukleací ze začátku referenčního a začátku i konce dusíkem legovaného krystalu.

Infračervená spektroskopie standardně umožňuje určení koncentrace intersticiálního kyslíku ve vzorcích. Jeho množství během žíhání ubývá, neboť se přesouvá do kyslíkových precipitátů. Objemový podíl těchto precipitátů ve vzorcích se nám podařilo určit také metodou IR spektroskopie. Nejvíce precipitátů bylo pozorováno ve vzorcích ze začátku krystalu, které byly žíhány na vysoké teplotě po nukleaci. Je zde tedy kvalitativní shoda všech použitých technik.

Kvantitativně výsledky zhodnotit nelze, neboť každá metoda zkoumá vzorek jinak. Selektivním leptáním se zkoumají velké defekty, které se zviditelní na povrchu vzorku po odleptání tenké vrstvy. Infračervenou spektroskopií jsme se zaměřili na vazby křemíku a kyslíku. Sledujeme tedy kyslíkové defekty v celém objemu vzorku, neboť jsme měřili propustnost. Tato metoda nám dává informaci o celkovém množství defektů, nikoliv však o jejich velikosti. V případě rentgenové difrakce získáváme informace opět pouze z povrchové oblasti vzorku a spíše než o množství se dovídáme o parametrech průměrného defektu.

Na vzorcích první série se prokázalo, že dusík má příznivý vliv na precipitační vlastnosti desek, pomáhá zejména v místech, kde je méně intersticiálního kyslíku – přebírá jeho funkci ve vytváření zárodků pro další precipitaci. Z IR měření víme, že dusíkem legované vzorky obsahují po žíhání více precipitátů než referenční vzorky a hlavně obsahují precipitáty i v místech, kde v referenčním krystalu nejsou. Metodou selektivního leptání se ukázalo, že dusíkové vzorky obsahují zejména více malých leptových důlků, které mohou odpovídat právě precipitátům či jijich zárodkům. Rtg měření sleduje tento trend také.

## 6.2 Druhá série

V této sérii jsme sledovali zejména použití nukleačního žíhaní jako počátečního kroku během výroby polovodičových součástek. Tato nukleace by měla zvýšit precipitaci, ke které dochází v důsledku vysokoteplotních procesů, a tedy zlepšit getrační vlastnosti desek. Naměřené mapy rozložení intenzity v reciprokém prostoru je možné rozdělit na tři typy, stejně jako v případě vzorků první série – mapy bez difúzního rozptylu, s kruhově symetrickým difúzním rozptylem a se streaky.

Použití nukleačního žíhání má dobrý vliv na formování defektů v křemíkových deskách. V případě našich vzorků je výraznější rozptyl pouze u vzorků ze začátku krystalu (ze

vzdáleností 12 mm a 48 mm od hlavy ingotu délky 456 mm), vzorky vzdálené 233 mm a 382 mm neobsahují defekty, na kterých by se rtg záření mohlo rozptylovat. Nukleační žíhání viditelně pomáhá opět pouze na začátku krystalu. Úbytek defektů s rostoucí vzdáleností od hlavy ingotu je způsoben poklesem koncentrace intersticiálního kyslíku, který je dán použitím metody Czochralskiho tažení. Bylo by vhodné najít takové žíhání, které by vliv polohy desky v krystalu zeslabilo.

V této sérii jsme měli také možnost sledovat vliv zpracování povrchu na rtg difúzní rozptyl. První polovina vzorků byla měřena na přední lesklé straně desky (R vzorky), druhá polovina pak na zadní straně, kde byla z povrchu odleptána asi  $60 \,\mu m$  tlustá vrstva. Vzorek 1B ze začátku krystalu, který prošel nukleačním žíháním a následně simulací teplotních kroků technologického procesu, byl podroben detailnějšímu zkoumání, přičemž jsme provedli ještě měření na zadní neoleptané straně a na přední i zadní straně po oboustranném leptání, kdy byla z každé strany oleptána vrstva silná asi  $25 \,\mu\text{m}$ . Ukázalo se, že na přední lesklé straně existuje vrstva, v níž je koncentrace defektů podstatně nižší než v objemu desky (případně se v této vrstvě neobjevují žádné defekty rozptylující rtg záření). Tento rozdíl mezi vzorky R a S bylo vidět z obrázků 5.6 a 5.7, kdy v případě R vzorků je silný difúzní rozptyl vidět pouze u vzorků ze začátku krystalu, které prošly precipitačním testem. Podrobnější analýzou již zmiňovaného vzorku 1B bylo zjištěno, že s rostoucí hloubkou roste poloměr Frankových vrstevných chyb. Tento efekt je pravděpodobně důsledkem vyšší koncentrace intersticiálního kyslíku uvnitř desky, neboť v podpovrchových oblastech dochází k vydifundování intersticiálního kyslíku na povrch desky, kde vzniká oxid. Tento závěr, že větší defekty jsou uvnitř desky a menší (případně žádné) na povrchu, má příznivé důsledky na vlastnosti desky – vnitřní část desky je schopna lépe zachytávat nečistoty (především atomy kovů) a aktivní oblast u povrchu neobsahuje velké defekty, které by mohly integrovaný obvod zničit.

## 6.3 Třetí série

Vzorky třetí série sloužily k ověření výsledků precipitačních žíhání Keltona [59]. Výsledky měření rtg difúzního rozptylu na těchto vzorcích jsou pro nás velmi zajímavé, neboť jsme zde, narozdíl od předcházejících dvou sérií, naměřili mapy s asymetricky rozloženým difúzním rozptylem. Pouze u těchto map jsme byli schopni určit koncentraci defektů, která vychází v řádu  $10^7-10^9$  cm<sup>-3</sup>. Tyto hodnoty jsou ale řádově nižší, než koncentrace určená Keltonem ( $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>) pomocí měření hustoty leptových obrazců na podobných vzorcích.

Pro tyto vzorky jsme provedli také měření dlouhých q scanů, které jsou na obrázku 5.11. Tato měření byla velmi přínosná, neboť rozsah i rozlišení těchto řezů byly lepší než bychom dostali z řezu naměřenou mapou. Z těchto scanů byl názorně vidět růst defektů během vysokoteplotního žíhání či nižší koncentrace stejně velkých defektů v případě vzorku ze středu krystalu.

Měření dlouhých q scanů je velmi dobré pro doplnění naměřených asymetrických RSM. Ze symetrie naměřených map můžeme určit typ defektu a z q scanu pak určit velikost a koncentraci defektů. Tento q scan byl seskládán z několika krátkých scanů tak, abychom dostali dobré rozlišení v širokém rozsahu hodnot q při zkoumání závislosti  $\log_{10}(I)$  na  $\log_{10}(q)$ .

Mapy naměřené na vzorcích této série jsou jiné než v případě předchozích dvou sérií, přestože původní desky měly velice podobné parametry. Rozdílné bylo ale žíhání. Bylo by zajímavé zjistit, jaký vliv má použití prvotního žíhání na teplotě 1000 °C po dobu 15 min, které má za úkol zajistit stejné výchozí rozložení defektů v deskách z různých částí krystalu. V našem případě vypadají měření z konce i začátku krystalu velice podobně, chování vzorků tedy pravděpodobně není ovlivněno teplotní historií desek. Slabší difúzní rozptyl byl naměřen v případě desky ze střední části krystalu, kde je podstatně nižší počáteční koncentrace intersticiálního kyslíku.

Tyto vzorky přinesly řadu nových otázek a bylo by přínosné se podobnými vzorky dále zabývat. Důvodem pro jejich další studium je možnost zde určit velikost a koncentraci defektů.

## 6.4 Shrnutí

Metoda HRXRD nám umožnila studovat defekty v křemíkových deskách. Ukázalo se, že určení parametrů defektů z difúzního rozptylu není jednoduchou a rutinní záležitostí. Přesto se nám podařilo defekty ve vzorcích identifikovat, určit některé jejich parametry a tak přispět k lepšímu porozumění jejich chování v křemíku.

V kapitole 5 jsme ukázali výsledky měření na třech sériích vzorků z křemíkových desek. Parametry defektů zde prezentované jsou určeny s chybou v řádu posledního uváděného desetinného místa. V předchozích podkapitolách jsme shrnuli výsledky získané ze všech vzorků, které jsme analyzovali. V tabulce 6.1 jsou přehledně zobrazeny závěry analýzy RSM difúzního rozptylu od defektů v křemíkových deskách. Ve čtyřech řádcích tabulky jsou informace o čtyřech typech naměřených map reciprokého prostoru.

Na naměřených mapách bez difúzního rozptylu nalezneme pouze koherentní rozptyl, který se skládá ze svislého krystalového truncation rodu a šikmého streaku od analyzátoru. Tento typ RSM jsme naměřili na nežíhaných vzorcích, které tedy neobsahují defekty rozptylující rtg záření.

Druhým typem jsou mapy difúzního rozptylu měřené na vzorcích, které byly žíhány na vysoké teplotě bez předchozího nukleačního žíhání. Radiálně symetrické rozložení intenzity difúzního rozptylu v okolí uzlu reciproké mříže odpovídá kulovým defektům nedeformujícím své okolí. V případě těchto defektů se nám další parametry (velikost, koncentraci) určit nepodařilo.

Podobný typ RSM, avšak s asymetricky rozloženým difúzním rozptylem, jsme naměřili na vzorcích, které prošly dvoustupňovým nukleačním a vysokoteplotním žíháním. V případě větší intenzity difúzního rozptylu pro kladné hodnoty  $q_x$  se jedná o intersticiální typ defektu, v opačném případě o vakantní. Tento rozptyl je způsoben difrakcí na krystalu obsahujícím kulové defekty deformující mřížku. V tomto případě můžeme určit sílu, velikost i koncentraci defektů.

#### KAPITOLA 6. DISKUZE

V případě posledního typu RSM je intenzita difúzního rozptylu soustředěna do streaků ve směrech (111). Tento rozptyl, naměřený na vzorcích vysokoteplotně žíhaných s nukleací, způsobují Frankovy vrstevné chyby, jejichž poloměr jsme určili z pološířky streaků.

Vlastnosti rozptylu	Typické žíhání	Typ defektů	Analýza
pouze	nežíhano	žádné defekty	svislý truncation rod
koherentní rozptyl			streak od analyzátoru
			odkloněný o difrakční úhel
symetrický	vysokoteplotní	kuličky nedeformující	nelze určit parametry defektů
difúzní rozptyl	bez nukleace	okolí defektu	
asymetrický	vysokoteplotní	kuličky deformující	ze znaménka asymetrie defektu typ –
difúzní rozptyl	s dvoustupňovou	okolí defektu	vakantní či intersticiální
	nukleací		sílu defektu z tvaru asymetrie mapy
			koncentraci defektů z odstupu
			Huangova a termálního rozptylu
streaky	vysokoteplotní	Frankovy vrstevné	ze směru streaků typ vrstevné chyby
	s nukleací	chyby	z jejich pološířky velikost

Tabulka 6.1: Typy naměřených map a přehled jejich další analýzy.

## 6.5 Perspektiva

Nevyřešeným problémem je určení velikosti a koncentrace kulových defektů v případě, že nedeformují své okolí. Dále se nám nepodařilo zjistit koncentraci Frankových vrstevných chyb, jejichž velikost jsme určili z pološířky streaků. V tomto případě, kdy známe velikost defektů, se jako nadějné jeví využít rozptyl na jádře defektu místo Huangova rozptylu k normování vůči termálnímu difúznímu rozptylu za účelem určení koncentrace defektů.

V této práci je k analýze naměřených dat využit předpoklad, že v desce se nachází vždy defekty jednoho druhu a jedné velikosti. Přítomnost defektů různých velikostí lze započítat tak, že se ve výpočtech místo tvarové funkce jednoho defektu  $\Omega(\mathbf{r})$ , která nabývá diskrétních hodnot 0 (vně defektu) a 1 (uvnitř defektu), použije středovaná tvarová funkce  $\langle \Omega \rangle$ . K jejímu výpočtu je nutné předpokládat určitou rozdělovací funkci velikosti defektů (např. Gaussovo, exponenciální, Gama rozdělení). Tvarová funkce již tedy nebude schodovou funkcí a okraje defektu nebudou ostře ohraničeny. Díky tomu nám zmizí ostrý přechod mezi Huangovým rozptylem a rozptylem na jádře defektu. Také se změní směrnice závislosti  $\log_{10}(I)$  na  $\log_{10}(q)$  – nebude nabývat hodnot -1 a -3, ale podle typu rozdělovací funkce a jejích parametrů bude menší než -1 pro Huangův rozptyl, respektive větší než -3 pro rozptyl na jádře defektu.

My jsme tuto možnost počítat s defekty různých velikostí nevyužili. Hlavním důvodem bylo, že směrnice na řezu naměřenými mapami byly velice blízké hodnotám -1 či -3 a použitím defektů různých velikostí bychom pouze zavedli další neznámé parametry definující rozdělení velikostí defektů.

Ke studiu defektů v křemíkových krystalech pomocí rtg difúzního rozptylu jsme v rámci této práce využili pouze symetrické difrakce. Námětem pro další práci může být studium difúzního rozptylu také v asymetrických difrakcích. Velký potenciál pro další výzkum se zdá být ve vzorcích, které prošly podobným tepelným zpracováním jako vzorky třetí série. Přínosné pro lepší pochopení celé problematiky by bylo studium vzniku a chování defektů z mikroskopického hlediska včetně studia jejich kinetiky.

# Kapitola 7

## Závěr

Cílem této disertační práce bylo určení parametrů defektů v křemíkových deskách použitím difúzního rozptylu. V úvodu jsme se seznámili s křemíkem a jeho přípravou. Zaměřili jsme se na defekty přítomné v krystalu křemíku, neboť jejich studium pomocí rentgenového difúzního rozptylu je úkolem této práce. Kinematická teorie rozptylu nám umožňuje vypočítat reciproké mapy rozložení intenzity difraktované na defektech, jestliže známe pole posunutí v jejich okolí. Pole posunutí jsme vypočítali pro bodové defekty (vakance a intersticiály), shluky bodových defektů, dislokační smyčky a vrstevné chyby. Následně jsme již byli schopni provést simulace RSM. Jejich výsledky nám umožnily srovnání s mapami naměřenými pomocí rtg difrakce s vysokým rozlišením. Analýzou naměřených map jsme určili vlastosti defektů přítomných ve vzorcích ze tří sérií.

Další metody, které byly použity pro analýzu vzorků první série, byly selektivní leptání a infračervená spektroskopie. Srovnáním těchto metod jsme došli ke kvalitativní shodě. Kvantitativně bohužel výsledky srovnat nelze, a proto jsme v případě dalších dvou sérií použili již jen metodu rentgenového difúzního rozptylu.

Těžištěm této práce je analýza naměřených RSM rozložení intenzity difraktované na krystalu s defekty. Naměřené mapy je možné rozdělit na čtyři typy. Každému typu mapy jsme porovnáním se simulacemi přiřadili dominantní defekt. RSM bez difúzního rozptylu odpovídá krystalu bez defektů. Radiálně symetrický difúzní rozptyl přísluší kulovým defektům, které nedeformují své okolí. V případě, že kulové defekty okolní krystalovou mřížku deformují, je difúzní rozptyl asymetrický s vyšší intezitou pro kladné  $q_x$  v případě intersticiálních defektů, v opačném případě se jedná o vakantní typ defektů. Posledním typem je difúzní rozptyl soustředěný do streaků ve směrech  $\langle 111 \rangle$  způsobený rozptylem na Frankových vrstevných chybách. Podle typu mapy jsme pak určili další parametry defektů.

Studium defektů v krystalu pomocí rentgenového difúzního rozptylu je perspektivní metoda, která má své jisté místo v budoucnosti při studiu strukturních vlastností krystalických materiálů. Tato práce využívá rentgenový difúzní rozptyl ke studiu defektů v křemíkových deskách. Je ukázkou rentgenové aplikace, kterou je možné provádět ve vlastní laboratoři bez nutnosti měření na synchrotronu. Představené výsledky přinesly řadu odpovědí, ale také otevřely další otázky a problémy, které bude třeba ještě vyřešit.

# Literatura

- P. Klang, V. Holý, J. Kuběna, R. Štoudek a J. Šik, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, A105 (2005).
- [2] M. A. Krivoglaz, Diffraction of X-Rays and Neutrons in Nonideal Crystals (Spriner, Berlin, 1996).
- [3] P. H. Dederichs a J. Pollman, Z. Phys. **255**, 315 (1972).
- [4] J. M. Burgers, Proc. Acad. Sci. Amsterdam 42, 315, 278 (1939).
- [5] V. Holý, U. Pietsch a T. Baumbach, High-resolution x-ray scattering from thin films and multilayers (Springer, Berlin, 1999).
- [6] Otevřená encyklopedie Wikipedie, http://cs.wikipedia.org/wiki/, květen 2006.
- [7] Internetová prezentace firmy ON Semiconductor, http://www.onsemi.cz, srpen 2006.
- [8] J. Sik, M. Lorenc a L. Válek, Technologie růstu monokrystalů křemíku czochralskiho metodou, sborník Škola růstu monokrystalů 2004, editoři K. Nitsch a M. Rodová, str. 48, MAXDORF Praha, 2004.
- [9] R. C. Newman, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R335 (2000).
- [10] V. M. Kaganer, A. Shalimov, J. Bak-Misiuk a K. H. Ploog, J. Phys.-Condens. Mat. 18, 5047 (2006).
- [11] P. M. Fahey, P. B. Griffin a J. D. Plummer, Reviews of Modern Physics 61, 289 (1989).
- [12] V. Valvoda, M. Polcarová a P. Lukáč, Základy strukturní analýzy (Univrzita Karlova, Karolinum Praha, 1992).
- [13] H. G. van Bueren, Imperfection in Crystals (North-Holand, Amsterdam, 1961).
- [14] J. Sik, L. David a M. Lorenc, Studie defektů v Si I, Technická zpráva Terosil a.s., Rožnov pod Radhoštěm.
- [15] D. Yang a kol., Physica B **273-274**, 308 (1999).

- [16] M. Akatsuka a K. Sueoka, Japan. J. Appl. Phys. 40, 1240 (2001).
- [17] G. A. Rozgonyi, Electrochem. Soc. Proc. **2002-2**, 149 (2002).
- [18] S. M. Hu, Electrochem. Soc. Proc., 220 (1998).
- [19] V. V. Voronkov, J. Cryst. Growth **59**, 625 (1982).
- [20] V. V. Voronkov a R. Falster, J. Cryst. Growth **194**, 76 (1998).
- [21] V. V. Voronkov a R. Falster, J. Cryst. Growth **204**, 462 (1999).
- [22] V. V. Voronkov a R. Falster, J. Electrochem. Soc. 149, G167 (2002).
- [23] D. T. Keating a A. N. Goland, Phys. Rev. B 4, 1816 (1971).
- [24] P. H. Dederichs, Phys. Rev. B 4, 1041 (1971).
- [25] P. H. Dederichs, C. Lehmann, H. R. Schober, A. Scholz a R. Zeller, J. Nucl. Materials 69 & 70, 176 (1978).
- [26] P. H. Dederichs, J. Phys. F **3**, 471 (1973).
- [27] H. Trinkaus, Phys. Status Solidi b **51**, 307 (1972).
- [28] H. Trinkaus, Phys. Status Solidi b 54, 209 (1972).
- [29] J. R. Patel, J. Appl. Crystollogr. 8, 186 (1975).
- [30] B. C. Larson a W. Schmatz, Phys. Status Solidi a **128**, 303 (1980).
- [31] P. Ehrhart, H. Trinkous a B. C. Larson, Phys. Rev. B 25, 834 (1982).
- [32] A. A. Lomov, Acta Crystallogr. A **41**, 223 (1985).
- [33] V. T. Bublik *a kol.*, Fyz. Tvr. Tela **45**, 1825 (2003).
- [34] L. A. Charnyi, K. D. Sherbachev a V. T. Bublik, Phys. Status Solidi a 99, 267 (1991).
- [35] K. Nordlund, U. Beck, T. H. Metzgner a J. R. Patel, Appl. Phys. Lett. 76, 846 (2000).
- [36] M. Sztucki *a kol.*, J. Appl. Phys. **92**, 3694 (2002).
- [37] U. Beck, T. H. Metzger, J. Peisl a J. R. Patel, Appl. Phys. Lett. 76, 2698 (2000).
- [38] J. D. Eshelby, The continuum theory of lattice defects, Solid State Physics, editoři F. D. Seitz a D. Turnball Vol. 3, str. 79–144, Academic Press Inc., 1956.
- [39] E. M. Lifshitz a L. N. Rozencvejg, J. Exp. Teor. Physics 17, 783 (1947).
- [40] B. C. Larson, J. Appl. Cryst. 8, 150 (1975).

- [41] J. P. Hirth, *Theory of dislocations*, second edition (Krieger publishing company, Malabar, Florida, 1992).
- [42] M. A. Krivoglaz, Theory of scattering of x-rays and hot neutrons in real crystals (Nauka, Moscow, 1967).
- [43] B. C. Larson a W. Schmatz, Phys. Rev. B 10, 2307 (1974).
- [44] V. Holý, High-resolution x-ray diffractometry of thin layers (MU Brno, 1996).
- [45] E. Gartstein, M. Mandelbrot a D. Mogilyanski, J. Phys. D: Appl. Phys. 34, A57 (2001).
- [46] U. Rütt, H.-B. Neumann, H. F. Poulsen a J. R. Schneider, J. Appl. Cryst. 28, 729 (1995).
- [47] J. Hrdý, Monochromatizace rentgenového záření, http://www.xray.cz/kryst/difrakce/ /hrdy/monochromatizace.htm, srpen 2006.
- [48] V. Holý a P. Mikulík, Theoretical description of multiple crystal arrangements, Xray and Neutron Dynamical Diffraction: Theory and Applications, editoři A. Authier, S. Lagomarsino a B. Tanner, Series B: Physics Vol. 357, str. 259, Plenum Press, 1996.
- [49] S. Großwig, Entwicklung, Aufbau und Erprobung eines Verfahrens zur Absolutmessung geometrischer Gitterparameter von Einkristallen mit hoher Präzision, disertační práce, Friedrich-Schiller University of Jena, 1984.
- [50] P. Klang a V. Holý, Semicond. Sci. Technol. 21, 352 (2006).
- [51] K. Sangwal, *Etching of Crystals* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- [52] R. Stoudek, Optická diagnostika poruch v mříži Si?, disertační práce, Masarykova univerzita, Brno, 200?, v přípravě.
- [53] F1188, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 2002.
- [54] R. Stoudek a J. Humlíček, WDS '04 Proc. of Contributed Papers, Praha, 2004, MAT-FYSPRESS.
- [55] F1239, American Society for Testing and Materials, ASTM International, 2002.
- [56] W. Wijaranakula, J. Appl. Phys. 67, 7624 (1990).
- [57] T. Sinno, Thermophysical properties of intrinsic point defects in crystalline silicon, *Electrochem. Soc. Proc.*, editoři H. R. Huff, L. Fabry a S. Kishino Vol. 2002-2, str. 212, 2002, Semiconductor Silicon 2002.
- [58] M. S. Kulkarni, V. Voronkov a R. Falster, J. Electrochem. Soc. 151, G663 (2004).
- [59] K. F. Kelton *a kol.*, J. Appl. Phys. **85**, 8097 (1999).