Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
т. /XX1/, вып. 2, 1977 г.

ОБ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ

М.Д. ЛЮБАЛИН, В.Н. ТРЕТЬЯКОВ,
В.А.МОКИЕВСКИЙ

Знание ориентационной зависимости эффективных коэффициентов распределения примеси $K_{эф}$ между твердой и жидкой фазами при росте кристаллов из расплава необходимо для правильного проведения легирования с целью получения полупроводниковых кристаллов с заданными свойствами. Кроме того, исследование этой зависимости представляет научный интерес, так как проливает свет на механизм роста кристаллов и взаимодействие кристалла с примесью.

Указанная зависимость обнаружена Дж.Бартоном, Р.Примом, В.Слихтером [15] и Р.Холлом [17] при выращивании кристаллов германия в направлениях [111], [100] и [110] и подтверждалась в дальнейших исследованиях, [10] однако не была изучена глубоко. В настоящей работе представлены результаты детальных исследований ориентационной зависимости эффективных коэффициентов распределения сурьмы в германии, предпринятые, в основном, с целью объяснить последовательность наблюдаемых при экспериментах значений эффективных коэффициентов: $K_{эф_{[111]}} > K_{эф_{[100]}} > K_{эф_{[110]}}$.

Монокристаллы с плоским фронтом кристаллизации выращивали в атмосфере аргона ($P_{изб} \approx$ I ати) по методу Чохральского в I2 кристаллографически различающихся направлениях: [111], [889], [887], [334], [223], [221], [112], [113], [312], [210], [110] и [001].

Для приготовления расплава использовали поликристаллический германий с удельным электрическим сопротивлением ρ более 40 Ом·см и германиево-сурьмянистую поликристаллическую лигатуру. Исходная масса расплава во всех опытах была равна 600 г. исходная концентрация сурьмы в расплаве $I{,}5 \cdot I0^{-6}$, скорость вытягивания $2{,}5 \cdot I0^{-3}$ см/с, частота вращения кристаллов 30 об/мин, частота вращения тигля с расплавом I0 об/мин. Затравки и образцы для электрофизических измерений приготовляли с помощью специального гониометрического устройства для ориентированной резки кристаллов [I2] с точностью ± 5 мин.

Полученные кристаллы, диаметр которых составлял $20 \pm I{,}5$ мм, а длина цилиндрической части примерно I00 мм, разрезали перпендикулярно продольной

оси на образцы в форме шайб толщиной 10 мм. На обоих торцах трех шайб каждого кристалла – верхней, средней и нижней четырехзондовым методом измеряли[x] ρ. Для вычисления концентраций примеси в кристалле $C_{тв}$ по известным формулам использовали данные о зависимости подвижности носителей заряда μ от удельного электрического сопротивления.[xx] При определении концентрации примеси в расплаве $C_{ж}$ принимали, что абсолютное содержание сурьмы в нем в процессе выращивания не изменяется. Поэтому для расчета $C_{ж}$ это количество сурьмы относили к разности между исходной массой расплава и массой его закристаллизовавшейся части, то есть массой кристалла выше сечения, в котором определяли концентрацию.

Таким образом для кристалла каждой из исследованных ориентаций было получено шесть значений $K_{эф}$. Вариации значений $K_{эф}$, оцениваемые как

$$\frac{K_{эф\,max} - K_{эф\,min}}{K_{эф\,ср}} 100 ,$$

где $K_{эф\,max}$, $K_{эф\,min}$ и $K_{эф\,ср}$ – соответственно максимальная, минимальная и среднеарифметическая из шести вычисленных величина $K_{эф}$, составили примерно 5%.

Основные результаты работы приведены в таблице. Видно, что как и в предыдущих опытах [I7] наибольшего значения $K_{эф}$ достигает при выращивании кристаллов по [III], наименьшего – при выращивании по [II0]. Различие между этими значениями, однако, более чем в шесть раз выше отмеченного Р.Холлом. По всей вероятности это связано в первую очередь с тем, что фронты роста (III) полученных нами кристаллов почти нацело выполнены макроскопической плоской гранью, приводящей к повышенному вхождению примеси из расплава в кристалл.

Этот "эффект грани" рассмотрен В.В.Воронковым [3, 4] на микроскопическом уровне и объяснен существенным различием механизма роста и захвата примесей сингулярными гранями (III) и всеми остальными поверхностями. Объяснения различия захвата примеси между кристаллографически различающимися несингулярными поверхностями в этих работах не содержится. Р.Холлом было высказано предположение об адсорбционной природе ориентационной зависимости $K_{эф}$ [I7]. Однако при этом не объяснялось, почему $K_{эф\,[111]} > K_{эф\,[100]} > K_{эф\,[110]}$. Известна попытка связать особенности вхождения примеси из расплава в различно ориентированные кристаллы кремния с углом между гранью (III) и направлением роста [I4].

---

[x] Удельное электрическое сопротивление измерено Э.Л.Кассациером.

[xx] В работе П.И.Баранского и К.Г.Марина [1] высказано предположение о влиянии на величину μ внутренних напряжений в кристалле и показано неоднородное распределение μ по диаметру кристалла. Во избежание связанных с этим неточностей определения μ по известному ρ при исследованиях электрофизические измерения проводили на поперечных сечениях кристаллов, а не вдоль образующих, как это делается обычно. Кроме того, оцененная методом травления плотность дислокаций (диапазон изменений от $1 \cdot 10^2$ до $5 \cdot 10^3$ $см^{-2}$) свидетельствует об одинаковом порядке величин внутренних напряжений в исследованных кристаллах.

Ориентационная зависимость $K_{эф}$ и ее связь с $\frac{\Delta T_{[hkl]}}{\Delta T_{[111]}}$ и $\frac{E_{[hkl]}}{E_{[111]}}$

Направление выращивания $[hkl]$	Эффективный коэффициент распределения $K_{эф\,ср}$	Вариации $K_{эф}$	Число систем слоев $\{111\}$, пересекающих фронт роста	Углы между системами слоев $\{111\}$ и направлением вытягивания θ	$\cos\theta$	$\frac{\Delta T_{[hkl]}}{\Delta T_{[111]}}$	Межплоскостное расстояние $d_{[hkl]}$, Å	Число элементарных слоев в тонкой структуре грани m	Величина элементарного слоя $E_{[hkl]}$, Å	$\frac{E_{[hkl]}}{E_{[111]}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
001	5,91	3,64	4	35°16′	0,8165	0,8660	5,6575	4	1,4144	0,4330
120	6,42	6,15	2	50 46	0,6325	0,8846	2,5301	4	0,6325	0,1936
			2	14 58	0,9661					
110	5,48	5,02	2	54 44	0,5774	0,5487	4,0005	2	2,0002	0,6124
			4	[illegible]00	1,0000					
221	6,38	3,76	1	74 12	0,2723	0,9269	1,8858	4	0,4714	,1443
			2	11 08	0,9813					
			1	35 16	0,8165					
887	7,48	3,36	1	86 29	0,0813	0,9795	0,4252	4	0,1063	,0,0325
			2	17 41	0,9528					
			1	22 59	0,9206					
111	8,09	0,18	3	19 28	0,9428	1,0000	3,2663	1	3,2663	1,0000
889	7,06	4,96	1	86 46	0,0664	0,9811	0,3913	4	0,0978	0,0299
			2	21 04	0,9332					
			1	16 [illegible]4	0,9601					

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
334	7,09	6,48	1	81°57′	0,1400	0,9566	0,9703	2	0,4851	0,1485
			2	23 20	0,9182					
			1	11 25	0,9802					
223	7,19	5,84	1	78 35	0,1979	0,9418	1,3722	4	0,3430	0,1060
			2	24 50	0,9075					
			1	8 03	0,9902					
112	6,49	1,69	1	70 32	0,3333	0,6903	2,3097	2	1,1548	0,3535
			2	28 08	0,8819					
			2	0 00	1,0000					
113	7,00	6,26	1	60 30	0,4924	0,8887	1,7068	1	1,7068	0,5222
			2	31 29	0,8528					
			1	10 01	0,9848					
312	6,14	4,58	1	67 47	0,3781	0,6872	1,5120	2	0,7560	0,2315
			1	38 07	0,7868					
			1	17 59	0,9512					
			2	0 00	1,0000					

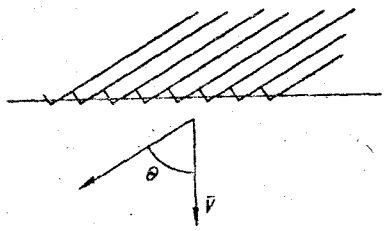


Рис.1. Схема перемещения микроскопических слоев роста, образующих угол θ с направлением выращивания $\bar{v}$

М.Д.Любалиным [9] предложено объяснение наблюдаемой в эксперименте последовательности значений $K_{эф}$, основанное на предположении о том, что само существование ориентационной зависимости $K_{эф}$ связано с различным переохлаждением ΔT, которое требуется для проведения кристаллизации с одной и той же заданной скоростью вдоль различных кристаллографических направлений.

Непосредственными измерениями было установлено [I6], что при росте монокристаллов германия $\Delta T_{[111]} > \Delta T_{[110]} > \Delta T_{[100]}$, т.е. ориентационная зависимость переохлаждений не согласуется с ориентационной зависимостью коэффициентов распределения. В работе В.В.Воронкова [3] ставилась под сомнение точность результатов прямых измерений ΔT.

Отметим, что в эксперименте измеряют полные переохлаждения, включающие, по В.А.Тиллеру [II], несколько компонентов. Вклад компонента, представляющего ту часть полного переохлаждения, которая затрачивается на присоединение молекул к поверхности, различен для двух случаев: I) края ступеней роста пересекают макроскопическую поверхность раздела кристалл – расплав; 2) слои движутся по нормали к направлению перемещения поверхности. Нас интересует сейчас первый случай (рис.I), так как рост слоев на гранях, нормальных к направлению выращивания, рассматривался специально в ряде работ [2, 4].

Предполагая, что скорость присоединения частиц к кристаллу одинакова вдоль поверхности роста и что кинетический коэффициент не зависит от ориентации, записывают [II]:

$$\Delta T = \frac{v}{\lambda \cos\theta},$$

где v – скорость перемещения поверхности роста; λ – кинетический коэффициент; θ – угол между макроскопической поверхностью раздела кристалл – расплав и направлением перемещения слоев роста.

Естественно, что требуемое переохлаждение уменьшится в том случае, если поверхность роста пересекает не одна, а несколько систем слоев роста. Если теперь, в соответствии с этим замечанием, предположить, что рост кристаллов со структурой алмаза реализуется только перемещением слоев {III}, то можно записать, что

$$\Delta T_{[hkl]} = \frac{v}{\lambda (n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2 + \cdots + n_i \cos\theta_i)},$$

где $\Delta T_{[hkl]}$ – переохлаждение у поверхности роста $[hkl]$; n_i – число одинаково наклоненных слоев {III}; θ_i – угол между макроскопической поверхностью раздела кристалл – расплав и направлением перемещения системы одинаково наклоненных слоев {III}.

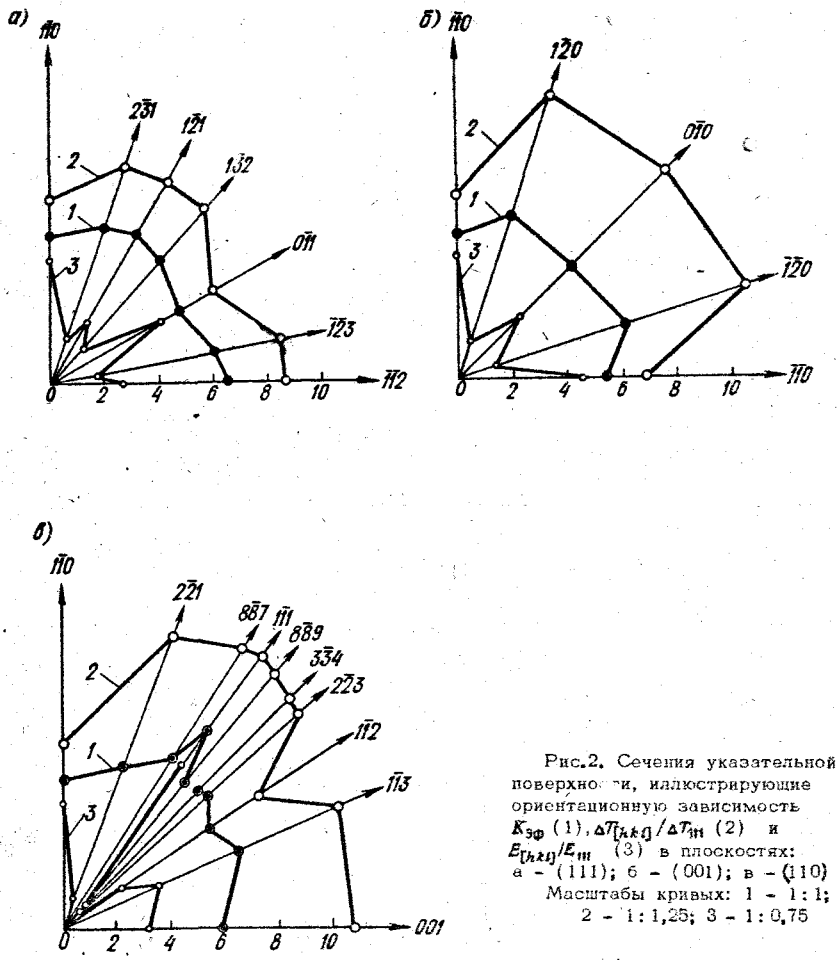


Рис.2. Сечения указательной поверхности, иллюстрирующие ориентационную зависимость $K_{эф}$ (1), $\Delta T_{[hkl]}/\Delta T_{111}$ (2) и $E_{[hkl]}/E_{111}$ (3) в плоскостях: а – (111); б – (001); в – (110). Масштабы кривых: 1 – 1:1; 2 – 1:1,25; 3 – 1:0,75

При выращивании кристаллов с одинаковой скоростью в различных кристаллографических направлениях вероятны относительные переохлаждения, указанные в таблице и найденные как $\Delta T_{[hkl]} / \Delta T_{111}$.

Сравнение экспериментальных ориентационных зависимостей $K_{эф}$ и относительных переохлаждений показывает их хорошее соответствие (рис.2). Для сравнения на рис.2 приведены также относительные величины элементарных слоев, определяемых как слои, содержащие минимальное число характерных для грани плоских сеток, повторяющихся через интервал $E = d_{[hkl]} / m$ ($d_{[hkl]}$ – межплоскостное расстояние грани; m – целое число, зависящее от ее структуры) [5]. Согласно И.И.Шафранскому [13] структурно-геометрический анализ граней кристаллов является наиболее совершенным. В настоящей работе в таблицу вынесены результаты анализа, касающиеся германия

и полученные М.Д.Любалиным [8]. В таблице приведены величины $E_{[hkl]} / E_m$, позволяющие использовать данные анализа для любых кристаллов со структурой типа алмаза. Из таблицы и рис.2 видно, что с плотностью граней значение $K_{эф}$ не согласуется.

Таким образом, ориентационные зависимости $K_{эф}$ коррелируют с переохлаждением, определяемым из простой модели роста кристаллов, только слоями {111}. При морфологическом исследовании германия [6, 7] наблюдались, кроме слоев {111}, участки поверхности {110}, {113}, {112} и др. Их роль в макроскопическом ограничении кристалла намного меньше, чем поверхностей {111}. Но ими, по-видимому, могут ограничиваться торцы слоев роста, и тогда кинетический коэффициент будет зависеть от ориентации поверхностей роста. Учет этого позволит уточнить установленную корреляцию ориентационных зависимостей $K_{эф}$ с ориентационными зависимостями переохлаждения.

Литература

1. Баранский П.И., Марин К.Г. *Исследование факторов, влияющих на однородность* удельного сопротивления кристаллов германия, выращиваемых из расплава. В кн.: Рост кристаллов. Т.6. М., „Наука", 1965.

2. Воронков В.В. Коэффициент захвата примеси из расплава как функция скорости роста и угла наклона ступенчатой поверхности. В кн.: IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов. Выращивание кристаллов и их структура, ч. 2. Ереван. Изд-во АН АрмССР, 1972.

3. Воронков В.В. Переохлаждение на гранн, возникающей на округлом фронте кристаллизации. „Кристаллография", 1972, т. 17, № 5.

4. Воронков В.В. Влияние примеси на скорость слоистого роста из расплава. „Кристаллография", 1974, т. 19, № 3.

5. Евзикова Н.З. Принципы структурно-геометрического анализа граней кристаллов. Зап. ВМО, 1965, ч. 94, вып. 2.

6. Любалин М.Д., Мокиевский В.А. Морфологическое исследование кристаллов германия, полученных по Чохральскому. В кн.: Материалы I Совещания по получению полупроводниковых монокристаллов способом Степанова и перспективам их применения в приборостроении. Л., изд. ФТИ АН СССР, 1968.

7. Любалин М.Д., Мокиевский В.А. Форма кристаллов германия, выращенных по Чохральскому. „Кристаллография", 1968, т. 13, № 4.

8. Любалин М.Д. Морфология кристаллов германия, выращенных по методу Чохральского. Автореф. на соиск. учен. степени канд. минерал. наук. Л., 1969 (Лен. горный ин-т им. В.Г.Плеханова).

9. Любалин М.Д. Кинетическая обусловленность эффективных коэффициентов распределения примесей *при выращивании кристаллов из расплавов.* В кн.: *Третья Всесоюзная конференция по* физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов (тезисы докладов). М., изд. ИМЕТ АН СССР, 1975.

10. Распределение сурьмы в монокристаллах германия в зависимости от кристаллографического направления вытягивания и глубины легирования. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1976, т. 12, № 7. Авт.: М.Д.Любалин, В.Н.Третьяков, В.А.Кузнецов, Ю.М.Смирнов.

11. Таршис Л.А., Тиллер В.А. Влияние кинетики присоединения частиц к кристаллу на *морфологическую устойчивость поверхности раздела фаз при кристаллизации расплава.* В кн.: Проблемы роста кристаллов. М., „Мир", 1968.

12. Третьяков В.Н., Кассациер Э.Л. Ориентированная резка кристаллов. В кн.: Новые исследования в геологии. Изд. ЛГИ, 1975, вып. 5.

13. Шафрановский И.И. Лекции по кристалломорфологии минералов. Изд. 2-е. М., „Высшая школа", 1968.

14. A b e T a k a o. Journ. Crist. Growth, v.24/25, 1974.

15. B u r t o n J.A., P r i m R.C., S l i c h t e r W.P. Journ. Chem. Phys., v.21, N 11, 1953, p.1987-1991.

16. B r i c e J.C., W h i f f i n P.A.C. Solid-State Electronics, v.7, N 2, 1964, p.183-187.

17. H a l l R.N. Journ. Phys. Chem., v.57, N 8, 1953, p.836-839.