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

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ, ВЫРАЩЕННЫХ ПО МЕТОДУ ЧОХРАЛЬСКОГО

М.Д.ЛЮБАЛИН, А.И.ПОГОДИН

В промышленном производстве полупроводникового кремния внешней форме монокристаллов уделяется большое внимание. Установлено, что непосредственно в процессе выращивания из расплава по некоторым особенностям формы кристаллов можно составить представление об их внутреннем строении, в том числе о дислокационной структуре [7].

Известные работы, касающиеся морфологии монокристаллов кремния, выращиваемых из расплава, не опираются на данные гониометрических измерений, вследствие чего приводимые описания лишены необходимой строгости [8]. В настоящей работе морфология исследована с помощью двукружного гониометра, фотогониографа [I] и микроскопа.

Изученные крупные округлые кристаллы кремния (до 60 мм в поперечнике) имеют пирамидально-призматический облик [4]. Это обусловлено направленностью теплоотвода, лимитирующего рост кристаллов по методу Чохральского, от поверхности раздела расплав – кристалл в сторону затравки. Симметрия теплового потока через поверхность раздела ∞m, что приводит к образованию ложных форм в соответствии с принципом симметрии Кюри [9].

Видимая симметрия большинства кристаллов, выращенных в направлениях [III] и [001], отвечает группам симметрии соответственно $3m$ и $4mm$. Вне зависимости от концентрации легирующей примеси – бора, сурьмы или фосфора – эта симметрия, как установлено с помощью гониометрии, определяется в первую очередь гранями {III}, составляющими со свободной поверхностью расплава угол более 90°. Такие грани формируются на периферии фронтов роста кристалла и при вытягивании образуют «дорожки явных граней" [3, 7], ширина и строение которых зависят от условий выращивания. В случае стационарного роста положение явных граней отвечает формам {II2} и {II0} при вытягивании монокристаллов в направлениях соответственно [III] и [001].

На фотограммах и при гониометрических измерениях эти поверхности представлены в виде непрерывных или дискретных рефлексов с максимумами от {III}, {II3}, {II5}, {II2}, {22I}. Максимум от {III} выражен четко, но иногда отмечается заметная интенсивность сигналов от плоскостей {II3}.

Сигналы от остальных форм обычно существенно слабее. Регистрируемые рефлексы свидетельствуют о наличии на поверхности «явных граней» ступеней с торцами, составляющими с направлением вытягивания углы как больше, так и меньше 90^0. По данным микроскопии, эшелоны ступеней, образующих явные грани, могут быть округлыми или прямыми.

Кроме наблюдаемых невооруженным глазом явных граней при гониометрии и микроскопии на боковой цилиндрической поверхности кристаллов установлены узкие прерывистые грани {110}, параллельные направлению роста. Их ширина (0,1–1 мм) зависит от условий роста и структурного совершенства кристаллов. На бездислокационных кристаллах грани {110} обычно проявлены более четко, чем на кристаллах с дислокациями.

Для одного из исследованных кристаллов, выращенного в направлении [111] в условиях, при которых фронт роста почти нацело выполнен плоской гранью (111), симметрия картины сигналов ниже, чем визуально определяемая симметрия $3m$ (рис.1,а). Это связано не только с довольно грубым рельефом грани (111), образованным при отрыве кристалла от расплава по окончании процесса роста (рис.1, б). Внимательное рассмотрение показывает, что неодинаково строение явных граней – две сложены эшелонами прямых ступеней, а третья – дугообразными.

На боковой поверхности при гониометрических измерениях из трех возможных обнаружено два сигнала, отвечающих положению граней {111}, которые составляют с направлением роста угол $109^028'$. Ранее при морфологическом исследовании кристаллов германия, выращиваемых из расплава, на стационарных формах такие сигналы никогда не фиксировались [5, 6]. Оказалось, что отклонения боковой поверхности кристаллов кремния от идеальной цилиндрической стационарной формы [6] намного больше, чем для германия. И в том, и в другом случаях округлые участки боковой поверхности как бы гофрированы в связи с колебательным характером кристаллизации. Но элемент такой поверхности кремния включает больше ориентаций ($\Delta\rho_{Si} \approx 10 \div 40^0$, рис.1, б, и $\Delta\rho_{Ge} \approx 3 \div 10^0$). Причиной этого, по-видимому, являются намного более интенсивные конвекционные потоки в кремниевых расплавах, которые могут приводить не только к изменению мгновенной скорости роста, но и к оплавлению уже сформированной части кристалла [10].

Кроме очевидного большого влияния на морфологию кристаллов тепловых условий роста, весомый вклад в оформление кристаллов вносят также несовершенства их структуры. Накопленные при выполнении данной работы наблюдения позволяют думать, что этими несовершенствами являются и дислокации [2] и другие дефекты структуры, на связь которых с формами роста до сих пор не указывалось.

Кристалл, показанный на рис.1, глубоколегированный бездислокационный. Протравленная после химической полировки поверхность его поперечного аншлифа выглядит как апельсиновая кожура. Такой рельеф образуют довольно крупные круглые террасовидные ямки и пустые треугольные мелкие ямки, часто группирующиеся в линейные скопления в форме «жгутов». Природа вытравливаемых дефектов нами не установлена, но обнаружено, что с ними связана внеш-

ная форма кристалла. Концентрация ступеней у грани, сложенной дугообразными ступенями, велика; у двух других граней с прямыми ступенями их нет.[x]

При формировании нижней конусной части кристалла одна из трех "косых" граней {III}, составляющих с направлением вытягивания угол 109°28′, очень сильно разрослась (рис.2). На ней образовалось углубление, так же, как и на грани (III), выполняющей фронт роста. Травлением установлено, что до места, обозначенного на рис.2 пунктиром, кристалл не содержит дислокаций, пересекающих разросшуюся косую грань октаэдра. Дислокации генерировались у поверхности отрыва и распространились в глубь кристалла. Совместное рассмотрение дислокационных узоров на поверхности отрыва и на широкой косой грани показывает, что характер деформации кристалла после отрыва его от расплава непосредственно связан с внешней формой: наибольшее число дислокаций образовано скольжением кристалла по системе плоскостей {III}, параллельной разросшейся грани.

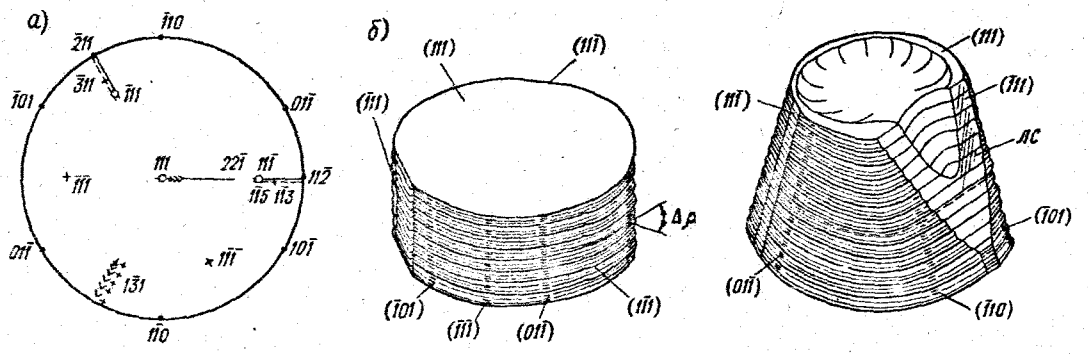


Рис.1. Глубоколегированный кремниевый кристалл: а – стереографическая проекция; б – схема нижней части
Грани (1̄11) и (11̄1) с прямыми ступенями, (1̄1̄1) – с дугообразными ступенями, (111) – фронт роста

Рис.2. Низкосимметричный кристалл кремния, ориентированный при выращении по [111]
Грань (11̄1̄) с прямыми ступенями, (111) – кольцевая грань на вогнутом фронте роста; ЛС – линия скольжения

Обычно считают, что округлые участки ограничения кристаллов, выращиваемых из расплавов, всегда отвечают положению изотермических поверхностей в расплаве. Форма описанного кристалла заставляет усомниться в этом. Трудно предположить, что изотермы в расплаве, вращающемся в процессе роста, согласованно несимметричными относительно вращающегося же кристалла так, что обеспечивается большое переохлаждение у одной косой грани и малое у двух других. Еще труднее представить, что при всем этом изотермические поверхности являются несимметрично выпукло-вогнутыми. По-видимому, сложная форма описанного кристалла обусловлена другими причинами, внутренними.

Дефектами, влияющими на рост кристаллов, возможно являются микродвойники, обнаруженные на многих исследованных кристаллах кремния. Весьма вероятно, что в этот процесс вносят свой вклад скопления примесей и вакансий,

---

[x] На боковой поверхности кристалла нет октаэдрических ступенек, связанных с дугообразными ступенями центром инверсии (см. рис.1,а), хотя здесь травлением дефекты не выявились. Травлением продольного сечения кристалла установлено, что небольшой участок фронта роста у грани, сложенной дугообразными ступенями, неплоский.

а также вакансионно-примесные комплексы. В этой связи надо отметить, что на поверхности кристаллов почти всегда присутствует окисленный слой кремния, толщина которого на кристаллографически различающихся участках поверхности неодинакова. Обнаружены также отдельные локальные микрообласти, в которых толщина окисленного слоя весьма велика. Такие центры окисления, как показывает травление, с дислокациями не связаны.

Выводы

1. Видимая симметрия округлых кристаллов кремния определяется степенью развития так называемых явных граней, сложенных ступенями {III}, {113}, {112}, {115}, {221}. В ограничении кристаллов эти простые формы устанавливаются и вне явных граней, как и {110}. Поверхности, отвечающие положению {001}, среди других $\{hkl\}$ округлых участков кристаллов ничем не выделяются.

2. Формирование кристаллов представляет собой как бы непрерывно повторяющийся процесс оплавления и регенерации. В связи с этим в ограничении, кроме плоских участков поверхности, обращенных к расплаву, инициируются поверхности, направленные вверх от расплава.

3. Формирование кристаллов в большой мере определяется дефектами его структуры.

4. С внешней формой кристаллов связано распределение в них дефектов структуры, возникающих после кристаллизации, при охлаждении кристаллов.

Литература

1. Антонов П.И., Григорьев Н.С., Вахминин Л.П. Фотогониография профилированных кристаллов германия. Изв. АН СССР. Серия физическая. 1972, т. 34, № 3.

2. Бевз В.Е., Осовский М.И., Фалькевич Э.С. Влияние условий роста на внешнюю форму монокристаллов. В кн.: Рост кристаллов. Т. 10. М., „Наука", 1974.

3. Бузынин А.Н., Блецкан Н.И., Шефталь Н.Н. Образование дислокаций в кристаллах кремния. В кн.: Проблемы кристаллологии. Изд-во МГУ, 1976.

4. Любалин М.Д. Фотогониометрия кристаллов германия, выращенных по методу Чохральского. Зап. ЛГИ, 1968, т. 54, вып. 2.

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

6. Любалин М.Д. Морфология кристаллов, вытягиваемых из расплавов. В кн.: Рост кристаллов. Т. 9. М., „Наука", 1972.

7. Особенности внешнего вида бездислокационных монокристаллов кремния. В кн.: Рост кристаллов. Т. 9. М., „Наука", 1972. Авт.: Э.С. Фалькевич, Н.И. Блецкан, К.Г. Неймарк, М.И. Осовский.

8. Строителев С.А., Камарали В.В., Муравицкий С.А. Форма роста бездислокационных монокристаллов кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки. В кн.: Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Ч. 2. Новосибирск, „Наука", 1975.

9. Шафрановский И.И. Внешняя симметрия реальных кристаллов и симметрия питающей среды. Зап. ВМО, 1954, ч. 83, вып. 3.

10. Шашков Ю.М., Шушлебина И.Я. Причины появления примесных полос при выращивании монокристаллов кремния. В кн.: Материалы I Совещания по получению полупроводниковых монокристаллов способом Степанова и перспективам их применения в приборостроении. Л., Изд-во АН СССР, 1958.