

РОСТ БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ*)

У. Дэш

Дислокации, которые встречаются в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского из тигля или без него, исследовались методами травления и декорирования медью. Чтобы получить основные сведения о распределении дислокаций, был детально изучен типичный кристалл, имеющий приблизительно 500 дислокаций на $см^2$. Были найдены способы выделить, ослабить или вовсе удалить источники дислокаций, которые имели значение на данной стадии роста. Такими источниками являются: образование дислокаций при термоударах от поверхностных повреждений, или от дислокаций в затравке, плохое нарастание на затравке, возникновение дислокаций в объеме кристалла вследствие пластических явлений, влияние сегрегации примесей. Единственным объемным источником дислокаций являются пластические деформации. «Спонтанного» образования дислокаций от избыточных вакансий не обнаружено. Выделение примесей в нижнем конце кристалла приводит к возникновению дислокаций на этом участке. Для некоторых кристаллографических направлений оказалось возможным удалить остаточные дислокации и далее выращивать кристалл бездислокационным. Дислокации удаляются путем «переползания». При пересыщении кристалла вакансиями краевые дислокации из него можно полностью удалить, винтовые дислокации будут при этом оставаться ненарушенными или могут превратиться в коаксиальные геликоиды. Однако при росте по направлению осей $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ в условиях, которые благоприятствуют пересыщению вакансиями, винтовые, а также краевые и смешанные дислокации могут перемещаться к поверхности и таким образом их можно совсем вывести из кристалла. Это подтверждено наблюдениями. Когда выведены все дислокации, растущий кристалл может противостоять большим температурным колебаниям без дальнейшего возникновения дислокаций. Кратко описывается методика выращивания бездислокационных кристаллов кремния. Бездислокационные кристаллы германия были выращены с помощью такой же методики. Результаты настоящего исследования, по-видимому, могут быть использованы также для разработки методов выращивания бездислокационных кристаллов других веществ.

I. ВВЕДЕНИЕ

Кремний имеет ряд свойств, которые позволяют просто и надежно исследовать происхождение дислокаций. Можно выращивать монокристаллы высокой чистоты. Точки выхода дислокаций на поверхности устанавливают по ямкам травления, образованным на любой кристаллографиче-

*) William C. Dash, J. appl. Phys. 30, 459 (1959). Перевод Н. Н. Шеф-таля и Е. Ю. Кокориша.

ской плоскости¹. Образцы можно легко приготовить и обработать при комнатной температуре, не нарушая внутренней структуры². Декорирование винтовых, краевых, или смешанных дислокаций осаждением меди позволяет осуществлять прямое рассмотрение их в объеме с помощью инфракрасного микроскопа^{1,3,4}.

В недавней заметке⁵ автор сообщил, что им были выращены из расплава бездислокационные монокристаллы кремния. Целью настоящей статьи является обсуждение источников дислокаций в кремнии и описание метода, которым могут быть выращены бездислокационные кристаллы.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Для исследований в качестве исходного материала использовался кремний, очищенный зонной плавкой⁶ с удельным сопротивлением $50 \text{ ом} \cdot \text{см}^{-1}$ и выше. Кристаллы выращивались методом Чохральского из кварцевых тиглей или с кремниевой «опоры»⁵. Ниже кратко описываются эти методы.

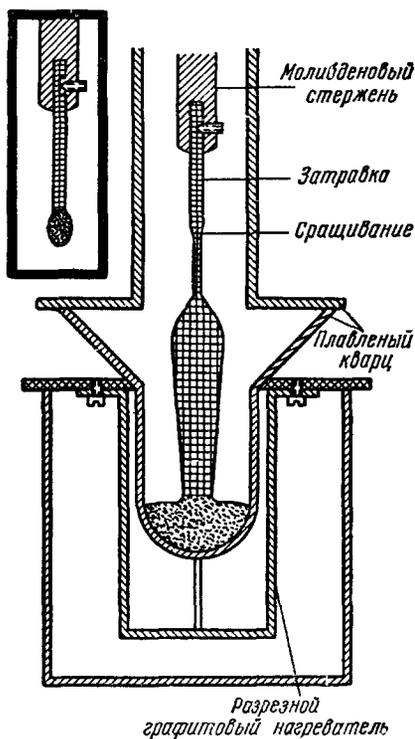


Рис. 1. Схема печи с кварцевым тиглем.

Нижняя камера изолирована кварцевой ватой. Верхняя и нижняя камеры заполнены иргоном. Стрелка на рисунке во вставке указывает обратное оплавление нижнего конца стерженька кремния, опущенного в печь.

токами высокой частоты, удерживается на торце твердой кремниевой подставки поверхностным натяжением и действием электромагнитного поля. В опоре сделаны радиальные разрезы, чтобы уменьшить нагревание ее токами высокой частоты. Затравка опускается в расплавленную каплю и растущий кристалл вытягивается при скорости, которую можно изменять от 3 см/мин в начале роста до 3 или 4 мм/мин при формировании основной части кристалла. При исследованиях поглощения в обла-

На рис. 1 схематически показаны кварцевый тигель и графитовый нагреватель сопротивления. Каждая из двух камер содержит аргон при атмосферном давлении. Затравка опускается в расплав для того, чтобы дать начало росту, а затем вытягивается из него со скоростью приблизительно 2 мм/мин с вращением, приблизительно равным 10 об/мин . Приблизительный температурный градиент в типичных условиях роста определялся путем введения термомпары в отверстие частично выращенного образца. Затем образец опускался в расплав в качестве затравки и температура измерялась по мере его вытягивания. Градиент, определенный таким образом, имел величину приблизительно 125 град/см . Было найдено, что, начиная приблизительно с расстояния 4 см от затравки, где диаметр кристалла становился почти постоянным, градиент изменялся линейно. На рис. 2 показан типичный кристалл весом около 20 г .

Метод «опоры» был разработан для того, чтобы избежать загрязнения кислородом^{7,8} и в то же время достичь высокого совершенства, возможного в способе Чохральского. В методе опоры расплав в виде капли, нагреваемой

сти 9 мк при комнатной температуре, в кристаллах, выращенных на опоре, присутствие кислорода обнаружить не удалось. Хотя в кристаллах, выращенных методом бестигельной зонной плавки, также низкое содержание кислорода, обычно они имеют слишком много дислокаций для того, чтобы их можно было использовать при тщательных исследованиях. Для описываемых исследований кристаллы, выращенные на опоре, интересны тем, что условия их роста значительно отличаются от условий роста кристаллов, вытягиваемых из тигля. Несмотря на это, выращивание бездислокационных кристаллов в обоих методах основано на одних и тех же соображениях.

В некоторых опытах был применен также способ обратного оплавления, показанный на рис. 1 (слева вверху), который состоит в том, что нижний конец кристалла оплачивается излучением от стенок печи. Поверхностное натяжение удерживает каплю расплавленного кремния (обычно весом около 0,5 г), которая кристаллизуется при понижении температуры. Содержание кислорода при обратном оплавлении оказалось ниже предела, который можно обнаружить поглощением в области 9 мк. При этом некоторые остаточные примеси концентрируются на нижнем конце, что позволяет вести исследование в более благоприятных условиях.

Для того чтобы установить количество и распределение дислокаций в кристалле, его подвергали травлению смесью из 50% HF, 70% HNO₃ и ледяной уксусной кислоты при соотношении объемов 1:3:10. Эту смесь в дальнейшем мы будем обозначать как (1:3:10). Остальные две смеси с объемными концентрациями (1:3:0) и (1:3:6) применялись для специальных целей. Чтобы образовались ямки, которые можно было идентифицировать, необходимо было травить в течение одного-двух часов; при травлении на протяжении ночи образовывались ямки глубиной в несколько сотен микрон.

Кристаллы разрезали на параллельные плитки, которые шлифовались и химически полировались в растворе (1:3:0). Каждая плитка кремния покрывалась с одной стороны раствором нитрата меди с количеством меди, эквивалентным приблизительно 10^{-6} — 10^{-5} атомным процентам кремния в пластинке, и высушивалась досуха. Затем плитки помещались в кварцевую трубу, через которую пропускался водород, нагревались приблизительно до 950°С в течение 30 минут и закачивались путем сбрасывания на кварцевую пластинку. Быстрое охлаждение необходимо для того, чтобы предотвратить образование крупных частиц осаждающейся меди, что затрудняет определение дислокационных линий. Контактное охлаждение с кварцевой пластинкой дает возможность охлаждать ниже температуры свечения образцы весом до 10 г в течение нескольких секунд при незначительном изменении плотности и распределения дислокаций. Более быстрое охлаждение, например путем контакта с медной пластинкой, приводило к слишком слабому декорированию, что неудобно для исследования.

После декорирования плоские поверхности пластинок оптически полировались. Пластинки рассматривались в микроскопе с инфракрасным преобразователем изображения¹.

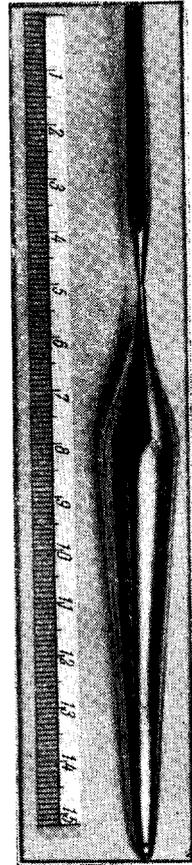


Рис. 2. Типичный монокристалл, полученный вытягиванием из кварцевого тигля.

Свыше ста образцов монокристаллов кремния исследовались либо травлением, либо травлением и декорированием. Мы будем касаться только образцов с плотностью дислокаций не более 10^3 см^{-2} , так как расположение дислокаций в менее совершенных кристаллах очень сложно и с трудом поддается анализу. Два образца содержали соответственно один и два двойника. Эти кристаллы были отобраны для исследований, так как двойники образуют кристаллографический барьер для скольжения; благодаря этому возможно отделить движение и размножение дислокаций от других источников их возникновения.

III. ПОДРОБНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛА С ПЛОТНОСТЬЮ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИБЛИЗИТЕЛЬНО 10^3 см^{-2}

Образец, который был исследован после декорирования, содержал проходящую через большую часть его объема единственную границу двойникования $\{111\}$, находящуюся приблизительно на середине его длины,

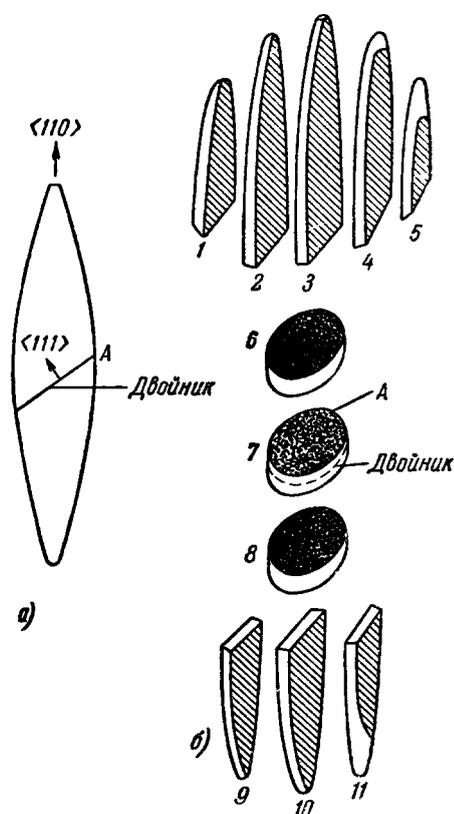


Рис. 3. Схема кристалла, выращенного по $\langle 110 \rangle$ с плоскостью двойникования $\{111\}$, которая изменяет ось роста от $\langle 110 \rangle$ приблизительно на $\langle 11\bar{3} \rangle$.

Образец был разрезан, как показано на рисунке, для декорирования и исследования.

как это показано схематически на рис. 3,а. Двойник зарождался в точке, отмеченной буквой А, возможно, на частичке, плавающей на поверхности расплава, после чего пророс полностью через кристалл. За исключением двойника, этот образец является типичным кристаллом средней степени совершенства, получаемым выращиванием из тигля.

На рис. 3,б показано, каким образом был разрезан кристалл для исследования декорированных дислокаций. В нем прослежены только пластинки 3, 6, 7 и 8, а также часть пластинки 10, так как они содержат все важные особенности этих явлений. При резке и полировке удаляется слой материала между пластинками толщиной приблизительно около 1 мм; это необходимо учитывать при прослеживании линий дислокаций от одной пластинки к другой.

На рис. 4 показаны дислокации в пластинках 3 и 10, которые видны в направлении $[1\bar{1}0]$. (Последующие замечания относятся к пластинке 3; нижняя часть рисунка, соответствующая пластинке 10, обсуждается позднее.) Хотя имеющиеся здесь дислокации слишком многочисленны для того, чтобы провести подробный анализ, удалось сделать некоторые интересные наблюдения. В центре кристалла плотность дислокаций от-

носительно низка: они представлены в основном в виде длинных линий. Многие из них превышают один сантиметр в длину и тянутся параллельно друг другу и оси $[110]$. Это плотно упакованное кристаллографическое

направление в алмазной решетке. Следовательно, это — преимущественное направление как винтовых, так и 60° -ных дислокаций^{1,3} во время пластических деформаций при температурах около 900°C .

Кроме этих длинных дислокаций, направленных вдоль $[110]$, наблюдалось много дислокационных петель возле конца затравки и внешних краев пластины. Изолированные петли можно видеть на краях, расположенных в плоскостях (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Другие петли, вероятно, в плоскостях $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ и (111) , из-за большой глубины фокуса кажутся параллельными плоскости образца. Очень вероятно, что такие петли возникают в результате слабой пластической деформации, вызванной термическими напряжениями, так как они имеют сходство с некристаллографическими петлями, найденными в кристаллах, медленно деформированных³ при температурах значительно выше 900°C .

Рис. 5 представляет собой фотографию пластинки 6, вырезанной параллельно плоскости срастания двойника. Дислокации, которые в основном параллельны осям кристалла, появляются в виде линий одинаковой длины, параллельных большой оси эллиптического сечения. Ряд петель можно видеть на плоскости скольжения (111) ; их «оконечности» расположены вне плоскости петли. Плотность дислокаций, подсчитанная по этой фотографии, была порядка 500 см^{-2} .

На рис. 6 показана фотография пластинки 7. На фотографии бросается в глаза большое количество длинных прямых линий, главным образом в направлениях $[011]$ и $[101]$. Насколько можно определить, они расположены в плоскости двойника (плоскость срастания сама по себе не декорируется, за исключением тех случаев, когда дислокации расположены непосредственно в ней или совсем близко к ней). В большинстве случаев оказалось, что линии дислокаций одним концом заканчиваются на краю кристалла, отсутствуют во внутренней части двойника и проходят либо

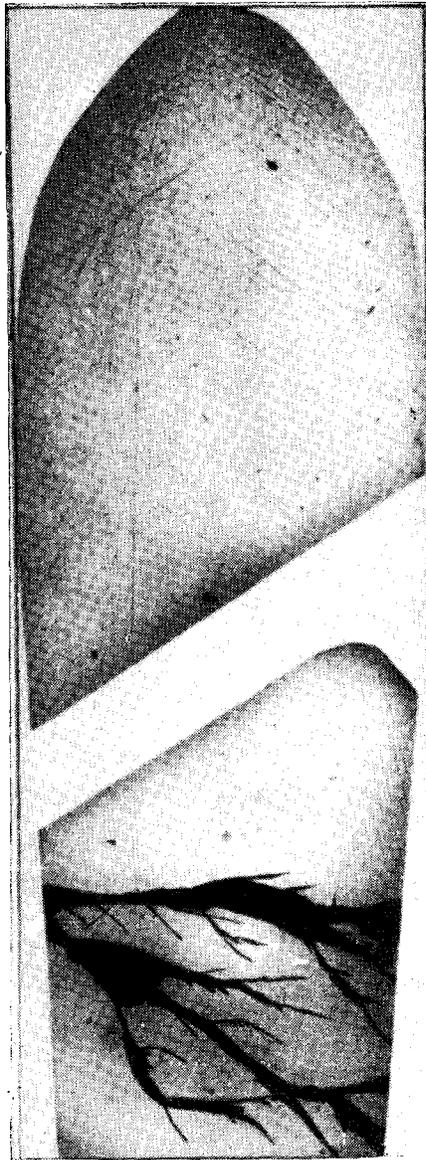


Рис. 4. Декорированные дислокации (верхний рисунок) в пластинке 3 образца, изображенного на рис. 3.

Множество длинных линий проходят точно параллельно осям $\langle 110 \rangle$. Нижняя часть показывает дислокации в пластинке 10, с осью роста приблизительно по $\langle 113 \rangle$. Образец был сломан при обработке после декорирования, куски были сложены вместе и между неровно отложенными частями образовались темные области. Большинство дислокаций в нижнем образце отклоняется от оси и вскоре исчезает. Некоторые из дислокаций, по-видимому, заканчиваются; их концы искривлены и впоследствии отрезаны при изготовлении образцов. Максимальная ширина — $1,3\text{ мк}$. Темные частички на этой и других фотографиях обусловлены волосками и пылью, которые не удавалось полностью удалить.

через верхнюю, либо через нижнюю его поверхность. Найдено несколько дислокаций, расположенных параллельно плоскости двойникования на протяжении всей их длины, с обоими концами, выходящими на край кристалла.

На рис. 7 показана фотография области D_4 при большем увеличении, показывающая пересечение плоскости двойникования некоторыми линиями, проходящими выше двойника. Стрелками показаны две точки пересечения. Вероятно, многие линии $\langle 110 \rangle$ в плоскости двойникования

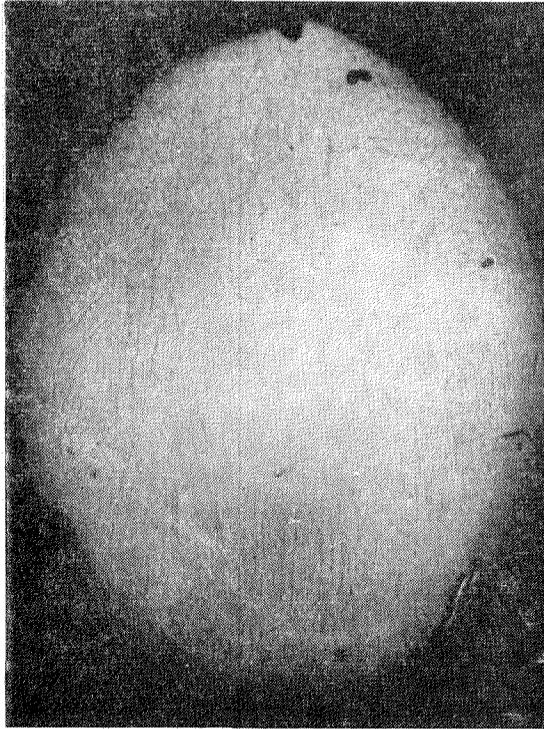


Рис. 5. Дислокации в пластинке b параллельны $\{111\}$.

Концентрация дислокаций составляет приблизительно 500 см^{-2} . Минимальный диаметр $1,3 \text{ см}$.

являются частичными дислокациями. Это могло бы объяснить их кажущуюся неподвижность.

На возможный механизм образования некоторых из этих линий указывает дислокационная петля, расположенная на плоскости $(\bar{1}\bar{1}1)$ в центре сечения, изображенного на рис. 6. Петля, по-видимому, расширяется в плоскости скольжения в результате локальных напряжений. Часть ее, указанная стрелкой, лежит приблизительно в плоскости двойникования (насколько это можно было определить) и вытянута в направлении $[110]$. Дальнейшее движение этой части петли невозможно, так как плоскость скольжения обрывается в пересечении с двойником. Если бы напряжения были приложены достаточно длительное время, то линия двойника распространилась бы к правому краю сечения.

Некоторый «комплект» дислокаций, которые являются сериями линий близкой ориентации на одной и той же плоскости скольжения, удерживается на расстоянии друг от друга взаимным отталкиванием, как это ясно видно на рис. 6 в точке (A3) и стереоскопически на рис. 8. Многие

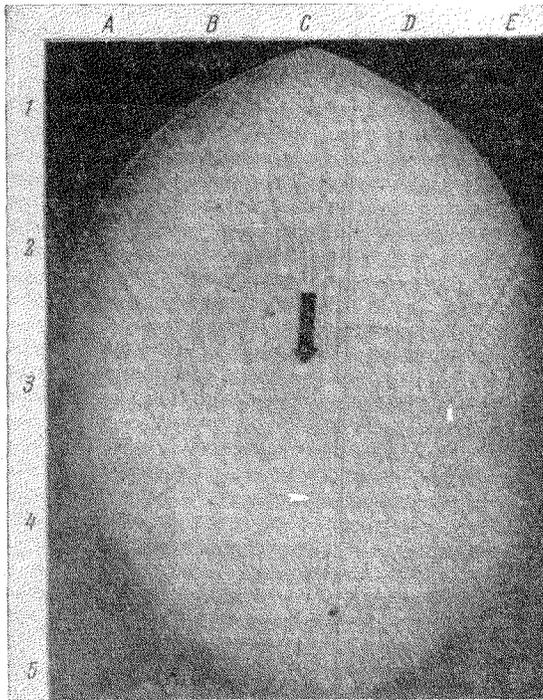


Рис. 6. Дислокации в пластинке 7, содержащей двойник. Длинные ряды параллельных линий лежат в направлениях $\langle 110 \rangle$ в плоскости двойника или очень близко к ней. Стрелка направлена к петле, образующей в пересечении с плоскостью двойника линию $[110]$. Минимальный диаметр петли — 1,25 см.



Рис. 7. Увеличенная область вблизи $D4$ на рис. 6. Стрелки указывают точки, где дислокации сверху входят в плоскость двойнирования и резко изменяют направление на $[0\bar{1}1]$. Длина стрелки составляет около 0,2 мм.

другие такие группы не так легко различить, но их можно обнаружить по ямкам травления на поверхности, как это показано на рис. 9. Каждая группа таких дислокаций, вероятно, образовалась от одного источника на некотором расстоянии выше двойника.

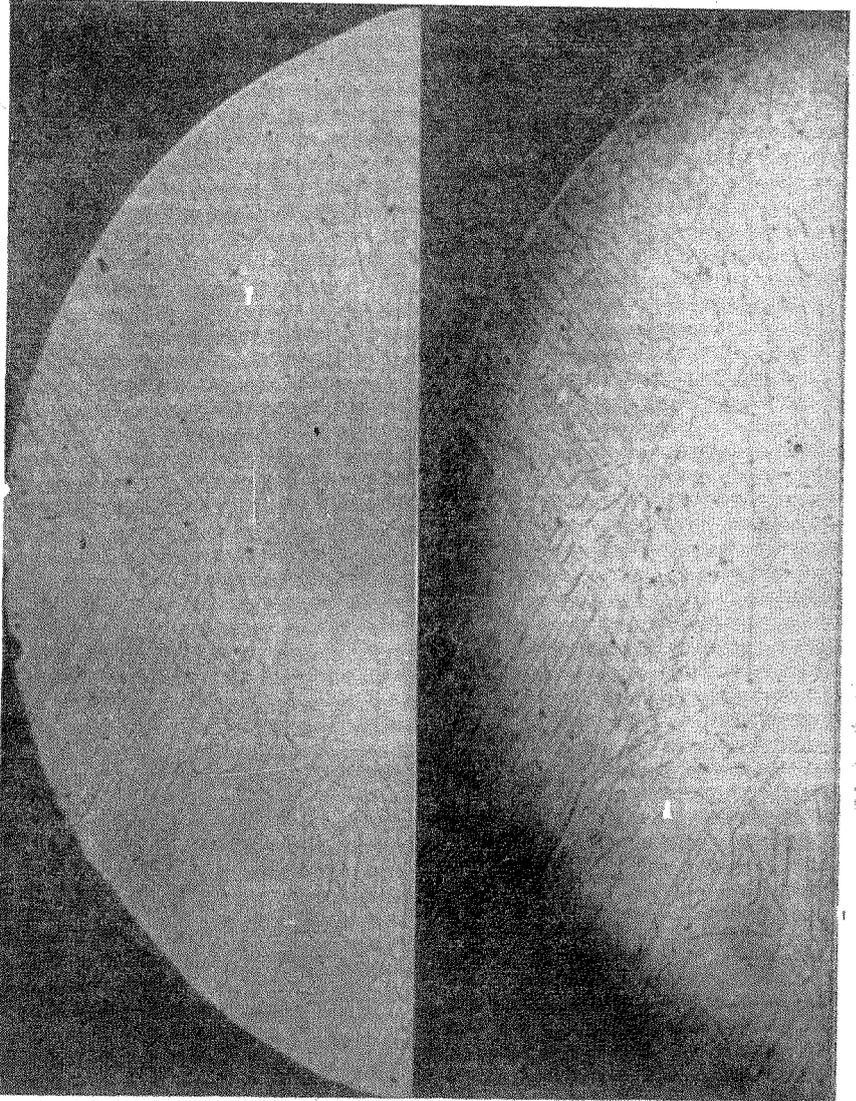


Рис. 8. Стереоскопический снимок части пластинки рис. 7, содержащей двойник.

Ясно видны некоторые группы скоплений.

На участке (C5) на рис. 6 имеются гексагональные сетки на плоскости двойникового. Они видны при большем увеличении на рис. 10. По-видимому, эти сетки образовались при взаимодействии движущихся дислокаций, происходящих от различных источников, в плоскостях, параллельных двойнику. В исследованных кристаллах кремния гексагональные сетки такого характера являются редкостью.

Многие дислокации пересекают плоскость двойника, проходя через нее сверху вниз. Некоторые дислокации весьма резко изменяют направ-

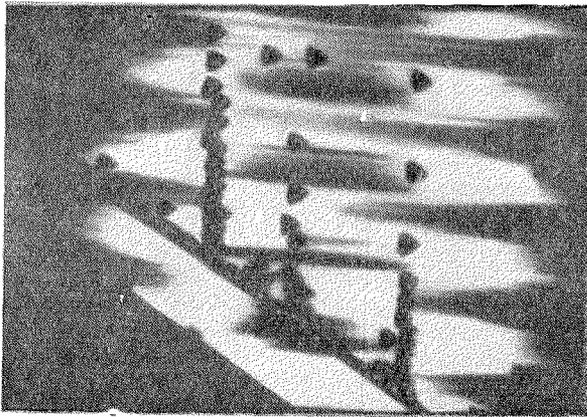


Рис. 9. Вид ямок травления на внешней поверхности пластинки 7.

Вертикальные группы представляют «скопления». Высокая концентрация ямок по диагонали указывает положение плоскости двойникового. Ширина чередующихся горизонтальных черных и белых полос соответствует величине вытягивания кристалла за один оборот. Расстояние между наружными рядами ямок приблизительно 0,5 мм.

ление, как в точке (СЗ) на рис. 6; другие отклоняются незначительно. Резкие изменения, вероятно, происходят потому, что пересечение с двойником является точкой закрепления—части дислокации выше и ниже плоскости двойникового движутся под влиянием локальных напряжений независимо. Те дислокации, которые проходят до пластинки 8, показаны на рис. 11. Их общее количество приблизительно равно половине имеющегося на пластинке 6. Возможно, что такое большое уменьшение обусловлено тем, что двойник служит в качестве барьера для распространения размножающихся при деформации дислокаций.

Очень важные наблюдения можно сделать на пластинках 3 и 10 на рис. 4, представляющих соответственно области выше и ниже двойника. (Пластинка 10 при обработке сломалась, и куски были соединены. Большие темные области соответствуют щелям между кусками.) Заметная в верхней части образца тенденция дислокаций следовать оси роста не проявляется в нижней части. Исследование пластин 9, 10 и 11 показало,

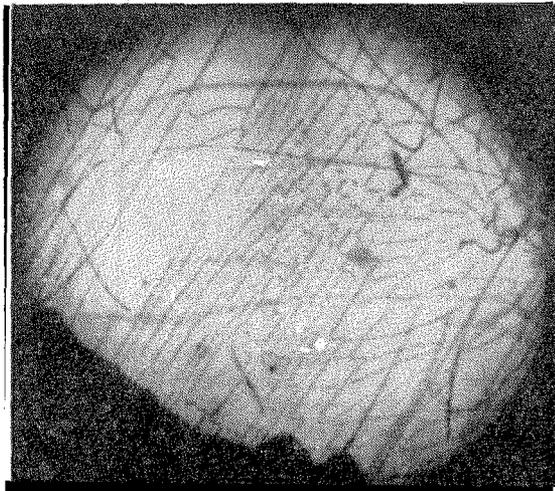


Рис. 10. Гексагональная сетка дислокаций у В5 на рис. 6.

Диаметр поля составляет около 2,5 мм.

что большинство дислокаций растет к поверхности кристалла при непрерывном уменьшении их концентрации, за исключением незначительной части дислокаций пластического происхождения. Это вызывается не изменением условий роста, а скорее представляет собой кристаллографическое явление, так как нижняя часть пластинки 3 и верхняя часть пластинки 11 росли одновременно. Более того, форма границы между твердой и жидкой фазами *), различимая по диффузии меди, слабо заметная на рис. 4, везде выпукла в направлении расплава и не изменяется заметно при про-

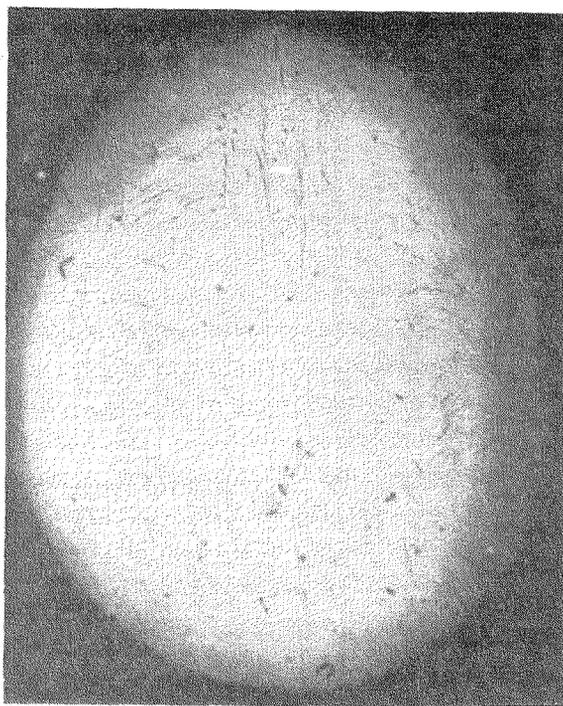


Рис. 11. Дислокации в пластинке 8 ниже двойника. Только около половины дислокаций в пластинке 6 распространилось в эту область. Большинство других были выведены из кристалла у двойника. Минимальный диаметр составляет около 1,2 см.

хождении плоскости двойникового. Это наблюдение указывает путь к устранению дислокаций; более подробно это будет обсуждаться позже.

Упомянутые выше частицы осажденной меди обычно наблюдались в областях, удаленных от дислокаций. Они более заметны на образце, показанном на рис. 16. Частицы обычно группируются с периодичностью, соответствующей величине нарастания кристалла за один его оборот. Зародышем, на котором они образуются, могут быть агрегаты кислорода или других примесей, а также возможные группы вакансий. Размеры частиц очень чувствительны к скорости охлаждения после декорирования: относительно медленное охлаждение ведет к большим частицам, и наоборот. Об этих частицах еще будет идти речь при рассмотрении кристалла, выраженного с опоры.

*) Изотерма кристаллизации. (Прим. перев.)

IV. ИСТОЧНИКИ ДИСЛОКАЦИЙ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛА

а) Возникновение дислокаций в процессе затравливания

По-видимому, имеются следующие, описанные ниже, четыре источника, которые вводят дислокации из затравки в кристалл в начале его роста.

1. Распространение дислокаций, возникающих от затравки на границе раздела твердой и жидкой фаз.

2. Умножение дислокаций в затравке при термическом ударе и распространение при росте тех из них, которые возникли на границе кристалл—расплав.

3. Возникновение от поверхностных повреждений. Исследования деформации^{1,3} показали, что группы дислокационных петель часто исходят из тех участков поверхности, где не было обнаружено ростовых дислокаций, которые могли бы служить для них источником. Характерным для образований такого типа является неравномерность промежутков и частичное перекрывание последовательных петель, как это видно из рис. 3 и 4 статьи³. Этим они заметно отличаются от тех петель, которые происходят, как показало наблюдение, от источников Франка — Рида, и характеризуются согласованностью и правильностью промежутков между ними (рис. 3 и 6 статьи³). Недавно мы обнаружили, что эти образования возникают из следов поверхностных нарушений, возникающих при изготовлении образцов для опытов по деформации.

Влияние нарушений можно продемонстрировать, используя метод обратного оплавления, который позволяет воспроизвести термические условия, которые имеются у затравки. Бездислокационные кристаллы слегка царапались острием карбида вольфрама в точке, отстоящей на несколько миллиметров от конца. Область ниже царапины расплавлялась, (см. вставку на рис. 1), после чего ей предоставлялась возможность охлаждаться. Декорирование показало, что некогерентные дислокационные петли распространяются от области царапания в объем кристалла (рис. 12).

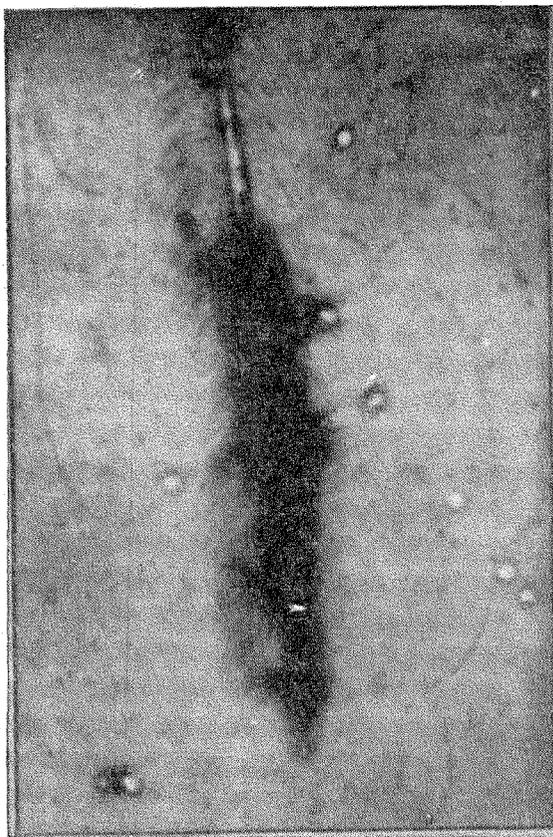


Рис. 12. Образование дислокационных петель от поверхностных нарушений.

Бездислокационный кристалл был царапан (темная область в центре) и нагрет в установке для обратного оплавления. Петли распространились в окружающую область. Если область вблизи царапины перед нагреванием была протравлена, то петли не возникали. Ширина поля составляет около 0,25 мм.

Возникает вопрос: действительно ли эти петли возникли вследствие царапания и декорирования или причиной их возникновения было нагревание в печи плавления? Если образец после царапания травился в (1:3:6) в течение 15 минут, то нарушенный материал преимущественно удалялся; петли в таком случае при нагревании не возникали.

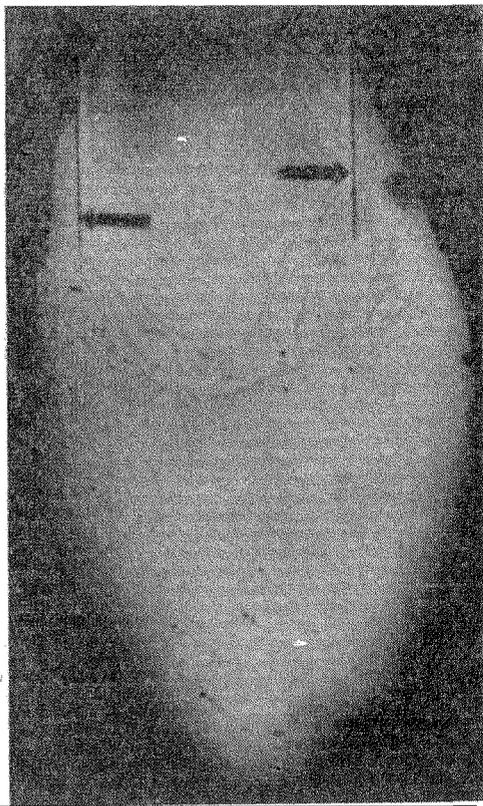


Рис. 13. Декорированный кристалл, полученный обратным оплавлением, обнаруживает явление плохого нарастания.

Стрелки указывают поверхность исходного бруска. Поверхностное натяжение заставило расплавленный кремний подниматься вверх по поверхности бруска, где он затвердевал раньше, чем могло бы произойти смачивание. Большинство дислокаций в нижней области возникло непосредственно или посредством пластической деформации из области плохого нарастания. Максимальный диаметр составляет около 5 м.м.

емых на поверхности, выявляется на рис. 14 в виде серии кристаллографически ориентированных линий. Следы плоскостей двойникования можно было определить после декорирования по дислокациям, которые лежат параллельно им, как и на рис. 6. Кроме того, можно увидеть ряд дислокаций, распространившихся в нижнюю область, где было хорошее нарастание и откуда они распространяются в процессе роста и умножаются при термических напряжениях. Хотя первоначальный кристалл не был совершенно свободен от дислокаций, большинство дислокаций, показанных на рис. 13 и 17, может быть прослежено в область плохого нарастания, где они возникли.

Линии на рис. 12 имеют форму, характерную для деформаций значительно выше температуры декорирования³. Это позволяет считать, что дислокации образуются в областях, очень близких к царапинам, и распространяются в объем при высоких температурах под влиянием термических напряжений. Этот опыт показывает необходимость тщательного травления и обработки затравки.

4. *Нарушения, образующиеся вследствие плохого нарастания.* Дислокации могут образоваться на затравке или в других частях кристалла в процессе роста независимо от тех дислокаций, которые уже имелись. Это случается тогда, когда расплав приходит в соприкосновение с твердой поверхностью, которая загрязнена, или, если температура слишком низка для того, чтобы могло быть осуществлено совершенное нарастание. Этот эффект легко демонстрируется обратным оплавлением. Когда размер капли увеличивается, поверхностное натяжение подымает расплав вверх по кристаллу. Если капле дать затвердеть раньше чем полностью расплавлен торец, то возникает положение, показанное на рис. 13. Первоначальная поверхность слитка показана стрелками.

Область (рис. 13) вблизи левой стрелки показана при большем увеличении на рис. 14. Множество двойников, обнаружива-

Несогласованность структуры при нарастании, вероятно, вызывается такими загрязнениями, как, например, окисная пленка или, возможно, пленка поликристаллического кремния, образованная конденсацией из пара. Возникновение дислокаций таким путем в нормальных условиях

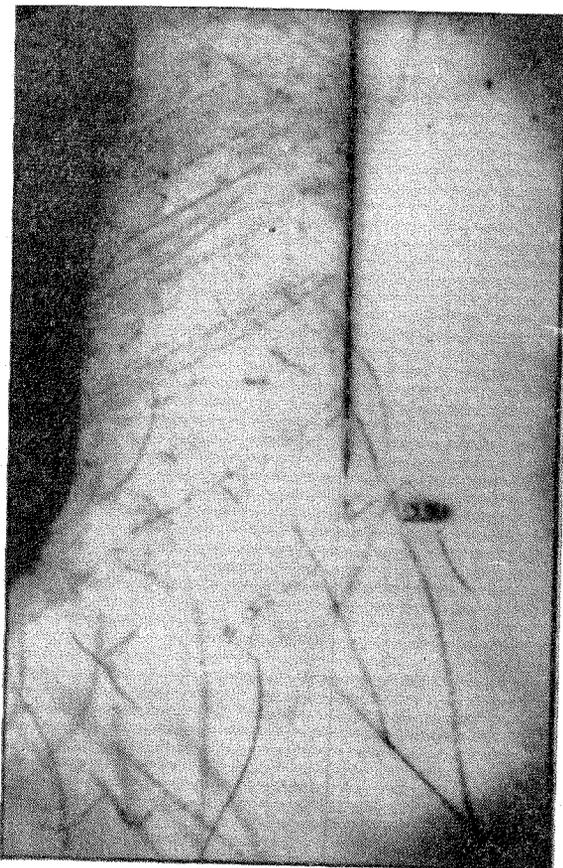


Рис. 14. Более сильное увеличение области вблизи стрелки с левой стороны рис. 13.

Область с плохим нарастанием сильно sdвойникована. Двойники обнаруживаются благодаря параллельным им дислокациям, как это было на рис. 6. Многие дислокации распространяются из этой области в основную часть кристалла, подвергнутому обратному оплавлению. Ширина поля составляет около 0,8 мм.

роста происходит только в период нарастания затравки. Однако частички твердого вещества, плавающие на поверхности либо взвешенные в расплаве, могут вызвать аналогичное явление на любой стадии роста.

б) Возникновение дислокаций в основном объеме кристалла

Исследование другого двойникового кристалла позволило получить сведения о происхождении дислокаций в условиях, когда рост кристалла в данное время является хорошим. В этом образце два близко расположенных двойника лежат параллельно оси роста $[110]$, как это показано на

схеме рис. 15, а, начинаясь на поверхности кристалла на несколько миллиметров ниже монокристалльной части. Так как там имеется четное число двойников, то ориентировка кристалла по обеим сторонам двойников одна и та же. Внешняя форма верхней части кристалла вызвана резким увеличением температуры расплава, которое потребовалось для предотвращения затвердевания под влиянием холодного места на стенке тигля. При травлении этого кристалла в (1 : 3 : 10) было обнаружено, что все дислокационные ямки расположены на одной стороне двойников.

На рис. 15, б показаны декорированные дислокации в продольной плитке, вырезанной перпендикулярно к двойникам. В ее нижней части

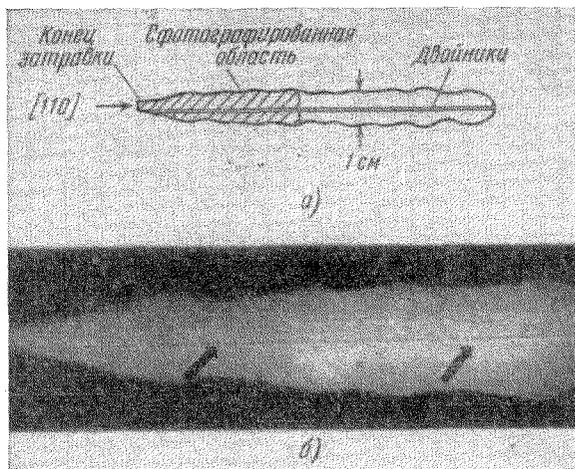


Рис. 15. Дислокации в кристалле, выросшем по [110], с двумя близко расположенными двойниками.

Деформация от термических напряжений возникла неоднократно, но только на той стороне двойника, которая содержала дислокации. Другая сторона имеет только две малые петли (отмеченные стрелками). Возможно, это винтовые дислокации, которые могут двигаться по любой плоскости скольжения и пришли через плоскость двойникования с другой стороны. Другие линии в нижней части образца представляют собой царапины на поверхности. «Спонтанного» возникновения дислокаций в этой части кристалла нет ни внутри, ни на поверхности.

были найдены только две маленькие петли (см. стрелки). Вероятно, они возникли из винтовых дислокаций, которые «просочились» через двойниковый барьер, так как они могут двигаться в любой плоскости {111}. В противоположность этому, в верхней части имеется ряд вытянутых по [110] дислокаций, распространившихся посредством роста, а также большая концентрация спутанных линий. Они, по-видимому, возникли вследствие процессов умножения дислокаций при термических напряжениях, вызываемых резким изменением температуры расплава. Заметно отсутствие «спонтанного» образования дислокаций от поверхности в нижней части образца, показанного на рис. 15. Это объясняется тем, что поверхностные нарушения при выращивании по методу Чохральского мало вероятны, вследствие чего деформации, которые можно было ожидать от этого источника, отсутствуют. Следует также обратить внимание на отсутствие спонтанного внутреннего возникновения дислокационных петель.

Зейтц⁹ указывал, что при достаточном пересыщении вакансиями растущего кристалла из них могут образовываться агрегаты и возможных их распад на диски, ограниченные дислокациями типа Тейлора — Орована.

В результате продолжающейся конденсации на краю такого диска наиболее близко к границе кристалл — расплав образуется пара расположенных перпендикулярно к ней параллельных краевых дислокаций. Призматические дислокации могут образовываться при специальных условиях, описанных в разделе V, в. Если призматические дислокации действительно образуются при скоплении вакансий в процессе роста кремния, то диаметр скопления не может быть больше, чем приблизительно микрон, но это предел разрешения для способа декорирования.

На примере образца, показанного на рис. 15, можно видеть, что термические напряжения, достаточные для того, чтобы вызвать заметную пластическую деформацию, когда в образце присутствуют дислокации, не вызывают ее в идентичных условиях, если дислокации отсутствуют. Подобные наблюдения были сделаны на кристалле, который был полностью вытянут из расплава во время роста, а затем опущен вновь несколькими секундами позже. Декорированная пластинка из этого образца показана на рис. 16. Линия, указанная стрелкой, является границей между материалом, выросшим до полного вытягивания, и материалом, который вырос после него. Кристалл выше этой линии был свободен от дислокаций. При повторном опускании кристалла от термического удара не возникало ни одной дислокации. В кристалле же, содержащем несколько дислокаций, такое же воздействие привело к возникновению большой плотности дислокаций. Отсутствие дислокаций в той части кристалла, которая включает область термического удара (рис. 16), было подтверждено Лэнгом с помощью рентгеновского метода⁴.

Для образцов, показанных на рис. 15 и 16, следует для дальнейшего подчеркнуть одно наблюдение: дислокации возникали только от других дислокаций. Это очень упрощает выращивание кристаллов с высокой степенью совершенства.

в) Дислокации, вызванные выделением примесей

Нижняя часть кристалла, выращенного вытягиванием из тигля или обратным оплавлением, часто обнаруживает плохую структуру. Фотография типичного, слегка протравленного «отростка» показана на рис. 17.

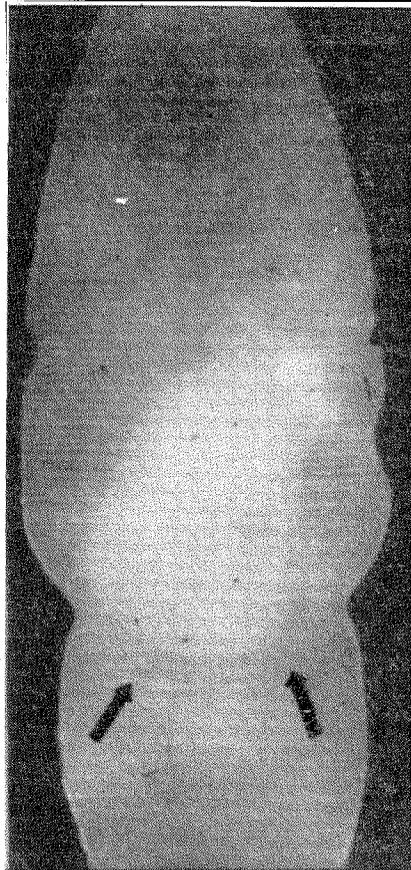


Рис. 16. Декорированная пластинка бездислокационного кристалла, который подвергался резкому термическому удару удалением из тигля на несколько секунд и обратным опусканием.

Ряды мелких частичек, возникших, возможно, на скоплениях кислорода или вакансий, отстоят друг от друга на расстояниях, которые соответствуют вытягиванию кристалла за один оборот, и изображают последовательное положение границы раздела фаз. Максимальный диаметр кристалла 1,7 см. Положение границы, где произошло повторное опускание, показано стрелками. При термическом ударе дислокации не возникли.

Исследование при инфракрасном просвечивании недекорированного отростка выявляет показанное на верхней части рис. 18 нитевидное строение фазы, состоящей из выделившихся примесей. Нижняя часть этого рисунка свидетельствует о двойном лучепреломлении в нитевидной области. На рис. 19 показана электронная микрофотография нити на просвет, сделанная на полированном образце толщиной около 2 мк. Морфологически подобные же нити выделившегося материала были обнаружены по всему объему нескольких последних граммов кристалла, вытянутого из расплава,

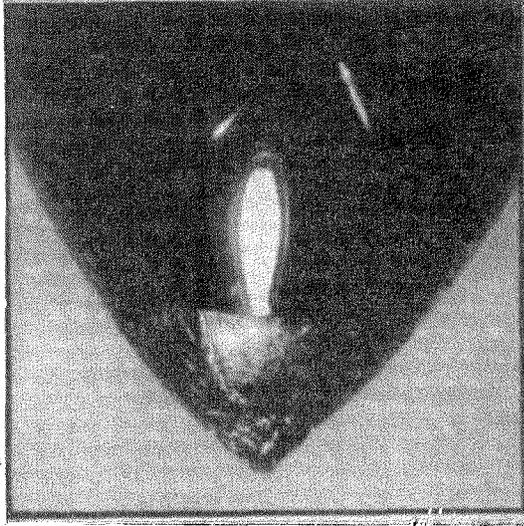


Рис. 17. Слегка протравленный конец «отростка» кристалла кремния.

Совершенство кристалла здесь резко нарушается из-за увеличения концентрации примесей, которые выделяются, образуя вторую фазу. Максимальный диаметр «отростка» около 2 мм.

в который был предварительно помещен маленький кристалл карбида кремния. Потеря в весе карбида кремния показала, что его растворимость составляет от 2 до 5 атомов на 10^5 атомов расплава¹⁰.

Нити, в общем того же вида, были найдены в кристаллах, легированных германием. Другие примеси также могут вызвать подобные явления, и действительно, примеси, находившиеся в использованных кристаллах карбида кремния, могли быть причиной наблюдаемого явления. Однако это предположение мало вероятно, так как общее содержание примеси в растворенном карбиде кремния, вероятно, не превышает $1 \cdot 10^{-8}$ от числа атомов всего кремния.

Объем «отростка» в нелегированных кристаллах менялся в пределах от 1 до 50 мм³ от образца к образцу. В общем это составляет около одного процента от объема, найденного в кристаллах, легированных карбидом кремния. Это позволяет предположить, что нижний предел концентрации выделяющихся примесей в кристалле в среднем 10^{-6} — 10^{-7} атомных долей¹².

Выделение примесей в «отростке» может вызвать дислокации выше него в кристалле из-за различия в термическом сжатии. Большие напряжения, видимые в скрещенных николях (см. рис. 18), могут вызвать пластическую деформацию в области над отростком, если там имеются дислокации. Это, вероятно, объясняет повышенную концентрацию дислокаций в нижнем конце многих кристаллов. В образцах, где удалены все дислока-

ции, новые дислокации в объеме кристалла, как результат выделения примесей в конце кристалла, не возникают. Однако имеются некоторые данные по исследованию ямок травления, указывающие, что все же имеет место образование дислокаций непосредственно вблизи нитей.

Тиллер¹² утверждал, что выделение примеси в микромасштабах в течение всего процесса роста кристалла приводит к образованию линий дислокаций у поверхности выделений. Согласно его расчетам можно ожидать образования этим путем от 10^3 до 10^8 дислокаций на 1 см^2 , в зависимости от содержания примеси и условий роста. Госс и другие¹³ наблюдали

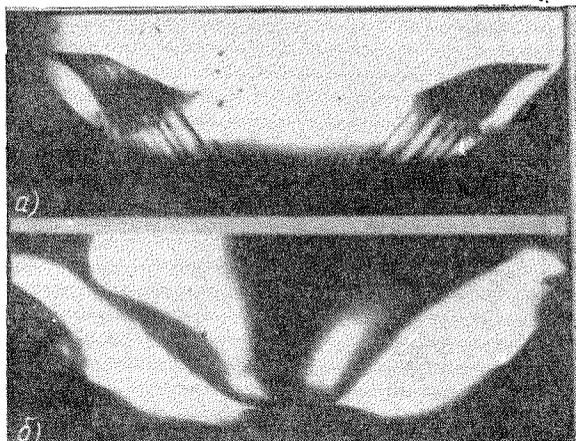


Рис. 18. а) Инфракрасное просвечивание недекорированного «отростка» обнаруживает волокна выделившихся примесей. Расхождение кончиков пучков составляет около 3 мм. б) Фотография образца (а) в скрещенных поляризах.

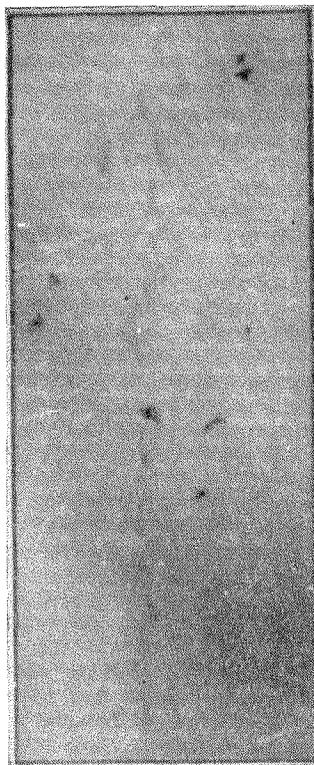


Рис. 19. Электронная микрофотография на просвет отдельной нити выделившегося материала в отростке.

Другие линии являются поверхностными царапинами, образовавшимися при подготовке образца. Длина нити составляет около 30 мк.

подобное макроскопическое явление, вызванное флуктуациями скорости затвердевания сплава германий — кремний.

До сих пор не получено никаких подтверждений действия механизма Тиллера в основной части кремниевого слитка, который либо совсем не был легирован, либо содержал бор в концентрации, меньшей 10^{-4} атомных долей. Влияние сильно разделяющихся примесей до сих пор не исследовалось.

V. РАССМОТРЕНИЕ ВОПРОСА В СВЯЗИ С ЗАДАЧАМИ ПОВЫШЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВА КРИСТАЛЛОВ

а) Приготовление затравки

Первоначальная концентрация дислокаций непосредственно после начала вытягивания кристалла определяется следующими причинами, описанными в разделе IV:

1) распространением путем роста дислокаций, присутствующих в первоначальной затравке;

2) возникновением из-за термических напряжений в затравке новых дислокаций от уже имеющихся и их последующим распространением при росте;

3) остаточными поверхностными нарушениями затравки;

4) плохим нарастанием вновь кристаллизующегося материала.

Эти причины можно свести к минимуму при тщательном отборе и подготовке затравки, используя затравки с малым поперечным сечением в конце и давая достаточно времени для полного оплавления первоначальной поверхности затравки в той области, где она соприкасается с расплавом.

б) Влияние кристаллографической ориентации на возникновение дислокаций в результате пластической деформации

Правильный выбор кристаллографического направления роста уменьшает число дислокаций, которые развиваются в результате пластических деформаций из твердой фазы в направлении фронта кристаллизации. Для кристалла данного диаметра чем больше минимальный угол между осью роста и плоскостями $\{111\}$, тем меньше вероятность того, что дислокации, образованные термическими напряжениями, будут увеличиваться и распространяться, выступая за пределы нормального фронта кристаллизации. Так, ориентации $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ более благоприятны, чем ориентации $\langle 110 \rangle$ или $\langle 112 \rangle$. В табл. I приведены четыре направления с простыми индексами в порядке убывающей пригодности их в качестве направления роста.

Таблица I

Оси кристалла	Наименьший угол между направлением роста и плоскостями скольжения $\{111\}$
$\langle 100 \rangle$	35,26°
$\langle 111 \rangle$	19,48°
$\langle 112 \rangle$	0° (с одним рядом плоскостей $\{111\}$)
$\langle 110 \rangle$	0° (с двумя рядами плоскостей $\{111\}$)

Однако из табл. I не следует вывод, что рост вдоль осей $\langle 100 \rangle$ или $\langle 111 \rangle$ будет сам по себе гарантировать высокое совершенство кристаллов. Дислокации, которые действительно появляются на границе фаз, могут распространяться при подходящих термических условиях независимо от направления роста. На рис. 20, б показан пример этого на кристалле, выращенном в направлении $\langle 100 \rangle$.

Количество дислокаций, образованных пластическим скольжением, зависит от природы термических напряжений, имевшихся в то время, когда кристалл находился в температурном интервале пластичности.

Биллиг¹⁴ рассмотрел этот вопрос для случая выращивания кристаллов германия и кремния.

Однако, как показывают рис. 15 и 16, термические напряжения вызывают пластические течения только тогда, когда имеются дислокации, способные перемещаться. Небольшое количество дислокаций может быть

допустимо в ранней стадии роста при условии, что имеется возможность их удаления. Если дислокаций не осталось, то термические градиенты и форма границы раздела твердой и жидкой фаз больше не оказывают влияния на плотность дислокаций.

в) Влияние
температурного
градиента
и скорости роста

Переползание дислокаций, вызванное пересыщением вакансий, обеспечивает механизм удаления дислокаций, присутствующих в ранней стадии роста. Избыточная концентрация вакансий связана с температурным градиентом и скоростью роста. Нельзя сказать а priori, каким образом один лишь градиент температуры будет оказывать влияние на диффузию вакансий из расплава в твердую фазу при очень малых скоростях роста¹⁵. Однако непрерывное вытягивание кристалла вызывает «замораживание» вакансий в твердой фазе, если вблизи фронта кристаллизации имеется достаточный температурный градиент. Это имеет место в том случае, когда вакансии, присутствующие в равновесной концентрации на фронте кристаллизации, не имеют достаточно времени для того, чтобы диффундировать к передвигающейся поверхности^{9,16}. Получающееся пересыщение вакансий может быть уменьшено переползанием дислокаций или конденсацией вакансий в агрегаты, как это рассмотрено Франком¹⁷. Более высокие скорости роста и

большие температурные градиенты приводят к более высоким пересыщениям. В настоящее время имеется недостаточно количественных данных о концентрации вакансий и их коэффициентах диффузии при фиксированных температурах или термических градиентах, чтобы можно было вычислить количество избыточных вакансий. Однако исследования совершенства кристаллов, выращенных на опоре, качественно подтверждают выводы, сделанные о скорости роста и термическом градиенте. Совершенство решающим образом зависит от условий, в которых протекает начальная стадия роста. Это показано на рис. 20, где видны декорированные дислокации в продольных пластинках двух различных образцов, выращенных почти в идентичных условиях. На рис. 20, а диаметр первой части кристалла

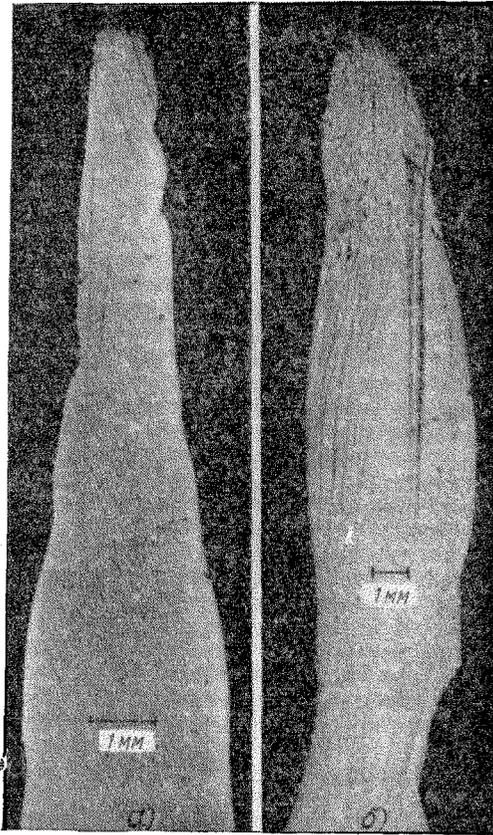


Рис. 20. Дислокации вблизи конца затравки у двух, полученных на опоре, кристаллов показывают влияние различных условий роста.

а) Начальная скорость вытягивания около 3 см/мин выбрана для того, чтобы получить тонкий диаметр при высоком температурном градиенте. На расстоянии около 5 мм все дислокации выведены. Заметно «скопление» медных частичек на нижнем конце. б) Начальная скорость вытягивания около 4 мм/мин. Диаметр быстро увеличивается, дислокации в результате термических напряжений распространяются и умножаются.

поддерживается небольшим, что достигается большой начальной скоростью роста (около 3 см/мин); дислокации полностью удаляются после 5 мм роста. Малый диаметр приводит к большому температурному градиенту в первом случае из-за малой эффективности нагревания вытягиваемого кристалла электромагнитным полем. На рис. 20, б диаметр кристалла быстро увеличивается к нижнему концу пластинки; дислокации остаются

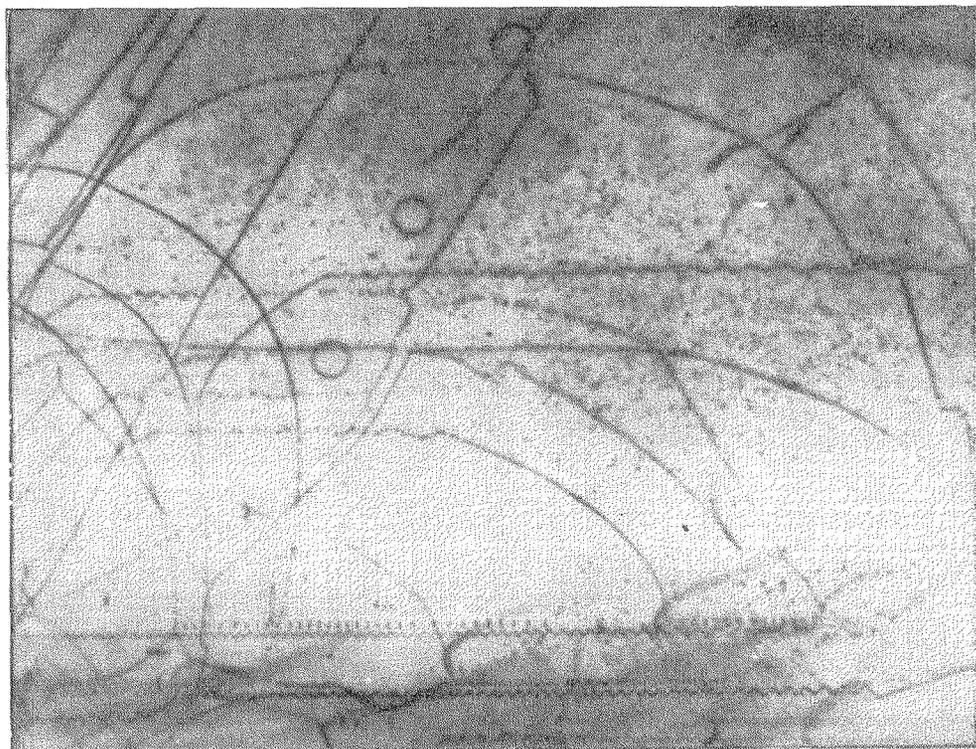


Рис. 21. Переползание дислокаций вслед за одновременной диффузией меди и золота при 1200° С.

Дислокации с винтовой ориентацией образуют плотно свитые спирали, параллельные $\langle 110 \rangle$. Слева видны серии призматических петель, возможно, образованные дислокациями скольжения. Большие петли, параллельные плоскости $\{111\}$, возможно, имеют разное происхождение: они могут быть вызваны дефектами упаковки, связанными с частичными дислокациями. Диаметр больших петель составляет около 50 мк.

и множатся по мере продолжения роста. Там, где диаметры образцов сравнимы, скорость вытягивания в обоих случаях составляет приблизительно 4 мм/мин. Первый образец, для которого начальная скорость роста и термический градиент были большими по сравнению со вторым, быстро освободился от дислокаций, в то время как во втором число дислокаций было велико. Этот факт всегда подтверждался в кристаллах, вращенных указанным способом.

Сравнение образцов, показанных на рис. 20, подтверждает мнение, что большой термический градиент и высокая скорость роста ведут к пересыщению вакансиями. Последнее в свою очередь благоприятствует переползанию дислокаций с краевой компонентой; чисто краевые дислокации могут быть полностью удалены из кристалла. Важно заметить, однако, что при таких же условиях винтовые дислокации не будут перемещаться в направлении, перпендикулярном к своей оси. Если избыток вакансий

составит больше, чем один процент равновесной концентрации, то винтовая дислокация будет переходить в геликоидальную дислокацию^{18,19}. Рост вдоль направления $\langle 110 \rangle$ невыгоден, так как винтовая дислокация, которая случайно оказывается ориентированной параллельно оси роста, не может быть выведена переползанием.

Следующие наблюдения иллюстрируют эти выводы:

а) Слабо отклоняющиеся дислокации, почти параллельные направлению роста, очень обычны в кристаллах, выращенных в направлении $[110]$, как это можно видеть на рис. 4 и 15, б. Декорирование деформированных кристаллов медью показывает, что многие такие дислокации в типичном кристалле, выросшем по $[110]$, имели винтовую составляющую.

б) Твит¹⁶ обнаружил геликоидальные дислокации с осями, параллельными направлению роста $[110]$ в кристаллах германия, выращенных при большом температурном градиенте, а затем охлажденных до комнатной температуры в течение 10—15 минут.

в) Были получены качественные данные²⁰ о влиянии избытка точечных дефектов на конфигурацию дислокаций в кремнии при одновременной диффузии золота и меди в образец при 1200°C . Механизм влияния еще не выяснен. Возможно, что ионы золота изменяют нормальную концентрацию вакансий²¹. Для решения этого вопроса необходимы дальнейшие детальные эксперименты.

Дальнейший материал для настоящего исследования дают некоторые наблюдения над образцом, показанные на рис. 21. Образуются геликоиды, точно ориентированные по $\langle 110 \rangle$. Как показали Амелинкс и др.¹⁸, а также Уиртман¹⁹, геликоиды возникают из почти чисто винтовых дислокаций. Ряд призматических петель, наблюдаемых на нижнем краю фотографии, очевидно, образовался из скользящих дислокаций, так как их вектор Бюргерса — $\langle 110 \rangle$. Большие петли лежат в плоскостях $\{111\}$. Они, по-видимому, имеют различное происхождение. Возможно, они являются областями дефектов упаковки, окруженных частичными дислокациями.

Призматические петли можно видеть в процессе возникновения их из скользящих дислокаций (рис. 22). Ряды петель были отсечены от геликоидов в результате их взаимно поворачивающего отталкивания и растягивания геликоидов по отношению к остатку дислокации. По мере того как петли рассекаются, расстояние между ними увеличивается из-за взаимного отталкивания. Такой процесс мог бы объяснить очень правильное размещение призматических петель на рис. 21.



Рис. 22. Образование призматических петель от скользящих дислокаций вслед за одновременной диффузией меди и золота при 1200°C .

Расстояние между самыми удаленными петлями составляет 150 мк.

В итоге этого, избыточные точечные дефекты стремятся тормозить винтовые дислокации, параллельные вектору Бюргера, вследствие чего они могут распространяться, не отклоняясь, на большом расстоянии.

Даже в случае слабо геликоидальной формы движение путем скольжения становится для них затруднительным. Если ось роста не параллельна вектору Бюргера, то винтовая дислокация в конце концов прорастет на поверхность.

В образце с осью роста по $[100]$ была обнаружена единственная прямая дислокация, направленная по $[100]$, длиной более 10 см. В нескольких других кристаллах, выращенных по $[100]$, сохранилось несколько дислокаций в условиях, благоприятствующих переползанию. Для того чтобы это согласовалось с высказанными здесь представлениями, вектор Бюргера этих дислокаций должен был бы иметь направление $[100]$. Однако нужны дополнительные данные для того, чтобы быть уверенным, что вектор Бюргера этих дислокаций действительно направлен по $[100]$. Не было обнаружено никакой предпочтительной группировки дислокаций параллельно оси роста в кристаллах, выращенных в направлениях $[111]$ или $[112]$ в условиях, которые благоприятствуют образованию избытка вакансий.

В кристаллах, выращенных в направлении, отличном от $[110]$, концентрация дислокаций обычно в процессе роста непрерывно уменьшается, если удается избежать возникновения дислокаций вследствие избыточных пластических деформаций. Об этом уже упоминалось в связи с двойникованным образцом, описанным в разделе III. Ниже плоскости двойниования многие дислокации в этом образце проросли на поверхность на короткое расстояние, как это видно в нижней части рис. 4.

Другой пример постепенного удаления дислокаций в процессе роста показан на рис. 23. Длинные, плавно изогнутые линии в центре и на правой стороне ограничены преимущественно плоскостями $\{111\}$. Эти линии, вероятно, возникли благодаря скольжению при температурах на несколько сотен градусов ниже температуры плавления. В противоположность этому, на левой стороне рисунка показано с большей очевидностью переползание дислокаций. Зигзагообразные

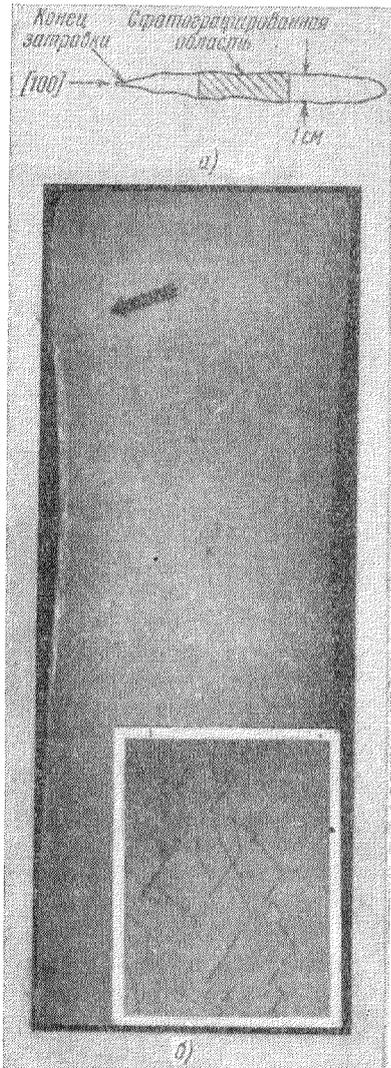


Рис. 23. Дислокации в образце, выращенном по $[100]$, рассматриваемые в направлении $[011]$.

По мере роста происходит постепенное повышение совершенства кристалла. Длинные, плавно искривленные линии, вероятно, образовались при пластическом течении на несколько сотен градусов ниже температуры плавления. Зигзагообразные линии около стрелки, показанные во вставке, при более высоком увеличении представляют собой сложный профиль, составленный из перемежающихся краевых и винтовых частей. Предполагается, что это указывает на переползание и скольжение на границе кристалл-расплав. Ширина области, показанной во вставке, составляет около 0,4 м.м.

линии вблизи стрелки показаны на вставке (б) рис. 23 при большем увеличении. Они являются неправильными спиралями, состоящими из частей; одни из них являются главным образом, краевыми, а другие — винтовыми. Эти части чередуются друг с другом. Обстоятельства, которые ведут к образованию этих фигур, в деталях неизвестны. Кривизна краевых участков указывает на пересыщение вакансий порядка 10^{-4} , как это подсчитано по формуле Бардина—Херринга²² для переползания краевых дислокаций с радиусом в 1 м. Однако количественная оценка этой кривизны на основе пересыщения сомнительна, поскольку стационарные условия отсутствовали.

VI. МЕТОДИКА ВЫРАЩИВАНИЯ БЕЗДИСЛОКАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Результаты, обсуждавшиеся в предыдущем разделе, дают основание считать, что при правильном выборе и приготовлении затравки и при стабильных условиях роста, которые благоприятствуют удалению остаточных дислокаций посредством переползания, можно выращивать кристаллы в значительной степени свободными от дислокаций. Методика выращивания таких кристаллов в тигле или на подставке в общих чертах описывается ниже.

Желательно, чтобы затравка имела как можно меньше дислокаций; в остальном совершенство кристалла не существенно. Механические операции при комнатной температуре, которые необходимы для изготовления затравки, не должны влиять² на ее совершенство в объеме. Поверхностные нарушения, включая относительно резкие трещины от распиловки, легко удаляются тщательным травлением в (1:3:6), за которым следует химическая полировка в (1:3:0). Желательно, чтобы или вся затравка имела малый диаметр, или она заканчивалась бы длинным суженным концом. Это уменьшает термические напряжения при сращивании и общее число дислокаций на поверхности раздела. Наиболее благоприятна ориентация затравки по $\langle 111 \rangle$, хотя в большинстве случаев удовлетворительна также ориентировка по $\langle 100 \rangle$.

После того как затравка погружена в расплав, требуется достаточное время и достаточно высокая температура расплава для того, чтобы гарантировать полное оплавление смачиваемой поверхности и, следовательно, удаление возможных загрязнений, которые могут приводить к появлению дислокаций.

В начале вытягивания следует стремиться к тому, чтобы кристалл был как можно тоньше, для того чтобы обеспечить максимально благоприятные условия для удаления дислокаций. Для этого требуется, чтобы температура расплава вначале поддерживалась относительно высокой. Рост начальной тонкой части кристалла поддерживается на расстоянии, равном нескольким его диаметрам.

Затем температура расплава может быть снижена для того, чтобы увеличить диаметр кристалла. Теоретически нет ограничений для максимальной величины диаметра кристалла, но пока таким способом получены наибольшие кристаллы в 50 г весом и диаметром не более 2,2 см.

Если начальная стадия роста кристалла происходила указанным образом, то при дальнейшем росте совершенство кристалла оказывается не чувствительным к флуктуациям диаметра и другим условиям дальнейшего роста.

Образец, показанный на рис. 2, является типичным примером бездислокационного кристалла, выращенного из тигля. Таким путем из тигля были выращены многочисленные кристаллы по $[100]$ и $[111]$ (а также один

кристалл по [110]), не имеющие дислокаций, по крайней мере на протяжении 90% их длины.

Подобно им многие кристаллы, выращенные на опоре по [110] и [111], были также бездислокационными на протяжении большей части своей длины. В этом случае особенно важна ориентация, так как двойники, вызванные плохим нарастанием на краю затравки, легко удаляются, когда ось роста не параллельна плоскости {111}. С использованием описанной методики было выращено несколько бездислокационных монокристаллов германия. Для выявления дислокаций на плоскостях {111} использовался²³ травитель CP-4. Это менее удовлетворительно, чем декорирование, так как можно исследовать только поверхность. Однако результаты Твита¹⁶, полученные на кристаллах германия, выращенных в подобных же условиях, подтверждают, что этим путем можно точно определить плотность дислокаций. Однако нет уверенности в том, что качественное поведение дислокаций во время роста у германия такое же, как и у кремния.

VII. ОБСУЖДЕНИЕ

Во времени написания статьи было выращено приблизительно 20 довольно крупных бездислокационных кристаллов кремния из кварцевого тигля и примерно столько же на опоре. Как уже упоминалось, использованная методика не позволяет выявить дислокационные петли диаметром меньше двух микрон. Хотя условия роста (скорость роста, температурный градиент, вращение и др.) значительно различаются в обоих методах, результаты показывают в общем одинаковую картину. За исключением внешних воздействий, рассмотренных выше, пластическая деформация является причиной образования всех дислокаций в кристаллах, выращенных описанным образом. Переползание, обусловленное пересыщением вакансиями, видоизменяет распределение и создает механизм для устранения дислокаций. Приготовление затравки и начальный рост должны проводиться таким путем, который обеспечивает уменьшение пластического течения и удаление остаточных дислокаций. Когда это сделано, оставшийся кристалл оказывается свободным от дислокаций, несмотря на значительные изменения условий роста. Вытягивание образца, изображенного на рис. 16, из расплава и повторное опускание его в расплав показывает, что можно вырастить совершенно свободный от дислокаций кристалл из хорошо образованной бездислокационной затравки.

Скопления вакансий могут встречаться в местах, достаточно удаленных от дислокаций и от поверхности. Беспорядочно распределенные частички меди, обнаруживаемые в центральной части образцов, выращенных на опоре (рис. 20, *a*), могут зарождаться на группах вакансий, которые находятся слишком далеко от поверхности, чтобы их можно было бы удалить. Геометрическое распределение фигур травления на кристаллах германия, выращенных Твитом¹⁶, было подобно распределению медных частичек, показанному на рис. 20, *a*.

Когда все дислокации удалены, тогда больше нет никакой необходимости поддерживать условия, которые благоприятствуют переползанию. Действительно, может быть уже невыгодно слишком большое скопление вакансий. По этой причине может оказаться необходимым в этой стадии использовать последующий нагрев и медленное охлаждение до комнатных температур. Это привело бы к удалению значительной доли избыточных вакансий, которые могли бы скапливаться вокруг кристалла.

Ввиду распространенного признания роли механизма винтовых дислокаций Франка²⁴ при росте кристаллов, мы можем рассмотреть коротко его применимость к данному случаю. Механизм Франка удовлетво-

рительно объясняет рост из газовой фазы и раствора при квазиравновесных условиях, когда пересыщение 1% или меньше является достаточным для того, чтобы обеспечить обычный рост кристаллов. Ступенька, образованная на поверхности в месте выхода винтовой дислокации, обеспечивает постоянно сохраняющийся край, где атомы могут все время присоединяться без того, чтобы была необходимость образования двумерных зародышей каждый раз после завершения слоя. При росте из расплава методы, использованные в настоящих исследованиях, не поддерживают условия, близкие к равновесным; в твердой фазе существует значительный температурный градиент. Поэтому у границы может иметь место такое переохлаждение, которое требуется для возникновения двумерных зародышей. Было бы интересно сравнить температуру границы кристалл—расплав при росте бездислокационных кристаллов и кристаллов с разной концентрацией дислокаций. Следовало бы изучить также влияние ориентации на температуру границы.

Результаты настоящих опытов могут быть полезны, по крайней мере, как руководство для повышения совершенства других кристаллов. Показано, что поверхностные нарушения являются существенными источниками дислокаций. Это может быть значительно более вредным в кристаллах, которые легко деформируются при комнатной температуре. Необходима большая тщательность в обработке затравки и при выращивании кристалла. Условия роста, необходимые для успешного действия механизма переползания, устраняющего дислокации, меняются от одного материала к другому. Может оказаться необходимым выращивать кристаллы некоторых веществ при малых скоростях роста с малым температурным градиентом и малого диаметра. Это предотвратило бы слишком большое пересыщение вакансиями и последующее образование призматических дислокаций, если бы оказалось, что такой процесс существует. В кристаллах, у которых найдены частичные дислокации, механизм переползания может быть не эффективным из-за большой поверхностной энергии нарушений, которые будут создаваться, если дислокации будут выведены из их плоскостей скольжения²². Однако для выращивания бездислокационных кристаллов многих веществ возможно использовать методику, описанную для кремния, модифицированную только в такой степени, которую требует геометрия дислокаций. Германий является примером кристалла, для которого не нужно никаких модификаций методики.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами травления и декорирования медью исследованы источники дислокаций на всех стадиях роста кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского. Плохое нарастание и поверхностные нарушения в затравке являются важным источником дислокаций в начале роста. В объеме кристалла только пластическая деформация создает распространяющиеся при росте дислокации. Никаких призматических петель (заметного размера), связанных со скоплением вакансий, обнаружено не было. В нижней части большинства выращенных кристаллов было обнаружено выделение некоторых примесей, возможно карбида кремния, в форме дендритов. Если рост происходит без дислокаций, то дендриты не оказывают никакого влияния на объемное совершенство.

Если тщательно проводить отбор, изготовление затравки и начальную стадию роста, то растущий кристалл будет содержать только те дислокации, которые распространились от затравки. Можно добиться устранения этих дислокаций, если на первой стадии выращивать тонкий кристалл, в котором имеются благоприятные условия для переползания. При этих

условиях легко удаляются краевые и смешанные дислокации. Винтовые дислокации будут параллельны осям и могут образоваться геликоиды при достаточном пересыщении вакансиями. Для удаления винтовых дислокаций важно, чтобы ориентация у всех у них составляла наименьший угол с осью роста. С этой точки зрения предпочтительными направлениями роста являются $\langle 100 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. Если удалены все дислокации, то в дальнейшем они не возникают, несмотря на значительные колебания условий роста.

Были выращены бездислокационные кристаллы германия при непосредственном использовании методики, описанной для кремния. Предполагается, что указанная методика может быть полезной также и для улучшения совершенства других кристаллов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. C. Dash, J. Appl. Phys. 27, 1193 (1956).
2. W. C. Dash, J. Appl. Phys. 29, 228 (1958).
3. W. C. Dash, Dislocations and Mechanical Properties of Crystals, New York, 1957, стр. 57.
4. A. R. Lang, J. Appl. Phys. 29, 597 (1958); J. B. Newkirk, Phys. Rev. 110, 1465 (1958); Bormann, Hartmann und Irmeler, Z. Naturforsch. 13a, 423 (1958).
5. W. C. Dash, J. Appl. Phys. 29, 736 (1958).
6. E. A. Taft and F. H. Horn, J. Electrochem. Soc. 105, 81 (1958).
7. Kaiser, Keck and Lange, Phys. Rev. 101, 1264 (1956).
8. R. A. Logan and A. J. Peters, J. Appl. Phys. 28, 1419 (1957).
9. Seitz F., Phys. Rev. 79, 890 (1950).
10. R. N. Hall, J. Appl. Phys. 29, 914 (1958).
11. H. A. Papazian and S. P. Wolsky, J. Appl. Phys. 27, 1561 (1956).
12. W. A. Tiller, J. Appl. Phys. 29, 611 (1958).
13. Goss, Benson and Pfann, Acta Met. 4, 332 (1956).
14. E. Billig, Proc. Roy. Soc. (London) A235, 37 (1956).
15. A. D. Le Claire, Phys. Rev. 93, 344 (1954).
16. A. G. Tweet, J. Appl. Phys. 29, 1520 (1958).
17. F. C. Frank, Deformation and Flow of Solids, Berlin, 1956, стр. 73.
18. Amelinckx, Bontinck, De Keyser and Seitz, Phys. Mag. 2, 355 (1957).
19. J. Weertman, Phys. Rev. 107, 1259 (1957).
20. W. C. Dash, Phys. Rev. Lett. 1, 400 (1958); W. C. Dash, Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II, 3, 106 (1958).
21. F. A. Kröger and H. J. Vink, J. Phys. Chem. Solids 5, 208 (1958).
22. J. Bardeen and C. Herring, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, edited by W. Shockley a. o., New York, 1952, стр. 261.
23. Vogel, Pfann, Corey, and Thomas, Phys. Rev. 90, 489 (1953).
24. Burton, Cabrera and Frank, Philos. Trans. Roy. Soc. (London) A243, 299 (1951).