

ДИСЛОКАЦИИ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

E. Ю. Кокорин и Н. Н. Шефтель

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с широким внедрением полупроводников в технику большое внимание уделяется выращиванию полупроводниковых монокристаллов, обладающих близкой к совершенной, т. е. почти бездефектной кристаллической структурой.

Одним из важных дефектов кристаллической решетки являются дислокации. Начиная с 1930 г., дислокации в кристаллах были предметом теоретического обсуждения. Позднее их существование было подтверждено экспериментально¹⁻⁴.

Теория дислокаций подробно рассмотрена в работах Рида⁵, Котттрела⁶ и И. Одинга⁷. В работе В. Инденбома⁸ рассмотрены наиболее важные исследования по дислокациям, проведенные советскими и зарубежными авторами до 1958 г. В обзоре⁹ рассмотрены дислокации в монокристаллах германия. В работе В. Регеля, А. Урусовской и В. Коломийчука¹⁰ обсужден вопрос о выявлении дислокаций в кристаллах способом травления.

В настоящем обзоре рассматриваются дислокации в полупроводниковых кристаллах. Основное внимание уделено влиянию дислокаций на электрические свойства полупроводниковых кристаллов, способам выявления в них дислокаций, возникновению дислокаций в процессе роста и их влиянию на свойства полупроводниковых приборов.

В настоящее время дислокации достаточно хорошо изучены в кристаллах германия и кремния. В других полупроводниковых материалах они изучены слабее. Изучив причины возникновения дислокаций в монокристаллах кремния, Дэш¹¹ нашел способ выращивания бездислокационных монокристаллов кремния и германия.

ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В окрестности дислокации кристаллическая решетка искажается: в одном месте она сжата, в другом — растянута. Степень искажения решетки зависит от типа дислокации. Обычно рассматриваются только краевые и винтовые дислокации. Но, как показал Хорнстра¹², в алмазной решетке, которой обладают кремний и германий, возможны и другие типы дислокаций, в частности простые 60°-ные дислокации.

Растяжение и сжатие решетки изменяют положение верхнего края $E_{\text{в}}$ валентной зоны и нижнего края $E_{\text{п}}$ зоны проводимости. Как показали Шокли и Бардин¹³, изменение положения зон можно выразить следующим

образом:

$$E_{\text{п}} = E_{\text{п}0} + \varepsilon_{\text{п}} \frac{\Delta V}{V}, \quad (1)$$

$$E_{\text{в}} = E_{\text{в}0} + \varepsilon_{\text{в}} \frac{\Delta V}{V}, \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\text{п}} = \frac{\partial E_{\text{п}}}{\partial V}$, $\varepsilon_{\text{в}} = \frac{\partial E_{\text{в}}}{\partial V}$, $E_{\text{п}0}$ — положение края зоны проводимости в совершенном полупроводнике, $E_{\text{в}0}$ — положение края валентной зоны в совершенном полупроводнике, ΔV — изменение объема кристалла.

Изменение ширины запрещенной зоны можно выразить так:

$$\Delta E = (\varepsilon_{\text{п}} + \varepsilon_{\text{в}0}) \frac{\Delta V}{V}. \quad (3)$$

На рис. 1 показано изменение ширины запрещенной зоны вокруг положительной краевой дислокации¹⁴. В области растяжения решетки ширина запрещенной зоны уменьшается, а в области сжатия — увеличивается. Так как электроны обычно имеют тенденцию находиться на уровнях с минимальной энергией, т. е. в нижних состояниях зоны проводимости, а дырки — в верхних состояниях валентной зоны, то наибольшая вероятность их обычной рекомбинации будет в области растяжения решетки.

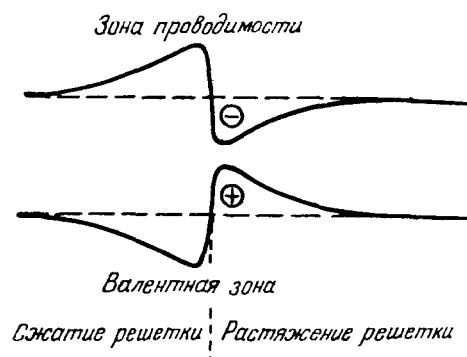


Рис. 1. Изменение ширины запрещенной зоны вокруг положительной краевой дислокации.

тетраэдрических связей с одним или двумя неспаренными связями Шокли¹⁵ назвал «dangling». Теория неспаренной связи с одним электроном как акцепторного центра линии дислокации развита Ридом в работах¹⁶⁻¹⁸.

Для краткости 60°-ные и краевые дислокации мы будем просто называть дислокациями. Винтовые дислокации обычно не создают неспаренных связей; поэтому они оказывают незначительное влияние на электрические свойства кристаллов, в связи с чем в дальнейшем рассмотрено влияние только краевых и 60°-ных дислокаций.

Согласно теории Рида, расположенные вдоль линии дислокации атомы с неспаренными связями способны захватывать свободные электроны из зоны проводимости для завершения тетраэдрической связи. После захвата такого электрона акцепторным уровнем дислокации его энергия больше, чем у электрона в валентной зоне, но меньше, чем у электрона в зоне проводимости. Предположим, что в германии *n*-типа внезапно возникли дислокации, например в результате деформации, тогда акцепторные центры вдоль линии дислокации будут заполняться электронами из зоны проводимости. В результате дислокация станет отрицательно заряженной линией. Для нейтрализации этого заряда в окрестности дислокации образуется положительный пространственный заряд. Так как акцепторные центры расположены на дислокации вдоль одной линии, то по мере их заполнения электронами они отталкивают другие электроны и поэтому часть центров остается незаполненной. Степень за-

Б в работе Хорнстра¹² показано, что в решетке алмазного типа у атомов германия или кремния на 60°-ных и краевых дислокациях образуется ряд незавершенных тетраэдрических связей с одним или двумя неспаренными электронами. Такие неспаренные связи Шокли¹⁵ назвал «dangling». Теория неспаренной связи с одним электроном как акцепторного центра линии дислокации развита Ридом в работах¹⁶⁻¹⁸.

полнения акцепторных уровней дислокации можно выразить функцией

$$f = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_d - E_F}{kT}}}, \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, E_F — положение уровня Ферми, E_d — положение акцепторного уровня дислокации.

Образование в полупроводнике вокруг дислокации пространственных зарядов вызывает уменьшение подвижности носителей зарядов и увеличивает их рассеивание.

Исследования Галлахера¹⁹ и Пирсона²⁰ показали, что дислокации, возникшие в результате пластической деформации германия, создают акцепторные уровни в запрещенной зоне на 0,2 эв ниже зоны проводимости. Установлено, что при пластической деформации в ряде случаев происходит резкое изменение удельного сопротивления и даже превращение германия с электронной проводимостью в германий с дырочной проводимостью²¹⁻²⁵.

Введение дислокаций в полупроводниковый кристалл увеличивает рекомбинацию носителей зарядов. Механизм рекомбинации на дислокациях в полупроводниках с электронным или дырочным типом проводимости различен. В работе Вертгейма и Пирсона²⁶ механизм рекомбинации носителей заряда в пластически деформированном германии объясняется следующим образом. В случае дырочной проводимости рекомбинация носителей зарядов включает непосредственный захват избыточного электрона из зоны проводимости нейтральным центром дислокации и последующую рекомбинацию с дыркой в валентной зоне.

При низких температурах все акцепторные центры дислокаций находятся в нейтральном состоянии и температурная зависимость времени жизни представляет изменение радиуса захвата r по следующей эмпирической формуле:

$$r = 3,4 \cdot 10^{-8} (300/T)^3. \quad (5)$$

Время жизни при комнатной температуре в деформированном германии p -типа выражается так:

$$\tau = 0,7 \cdot N_d^{-1}, \quad (6)$$

где N_d — плотность дислокаций.

В германии с электронным типом проводимости процесс рекомбинации включает захват избыточной дырки отрицательно заряженным центром дислокации, переходящим в нейтральное состояние с последующим захватом электрона из зоны проводимости. Время жизни неосновных носителей заряда выражается при комнатной температуре соотношением

$$\tau = 2,5 N_d^{-1}. \quad (7)$$

Кельви²⁷ исследовал рекомбинацию носителей зарядов в германии и нашел, что поперечное сечение центров рекомбинации на дислокациях имеет вид цилиндрической области с диаметром $1,15 \cdot 10^{-8}$ см для дырок в электронном германии и $2,8 \cdot 10^{-8}$ см для электронов в дырочном германии.

В электронном германии при низких температурах наблюдается затягивание затухания фотопроводимости. Это явление Морисон²⁸ объясняет наличием пространственного заряда на дислокациях.

Результаты экспериментальных исследований рекомбинации носителей зарядов на дислокациях можно разделить на две группы. К одной

группе следует отнести результаты, связанные с изучением влияния на рекомбинацию в полупроводниковых кристаллах таких дислокаций, которые возникли в процессе роста кристалла. В дальнейшем мы будем их называть «ростовыми» дислокациями. По своему поведению они до некоторой степени отличаются от дислокаций, которые возникают в процессе пластической деформации. Ко второй группе следует отнести все остальные результаты.

Изучению рекомбинационных свойств ростовых дислокаций в германии посвящены работы²⁹⁻³³.

На рис. 2 приведены данные по рекомбинации носителей зарядов в германии, полученные различными авторами. Как видно из рисунка, ростовые дислокации меньше влияют на скорость рекомбинации, чем дислокации, возникшие в процессе пластической деформации.

Если предположить, что каждая дислокация действует как центр рекомбинации, скорость рекомбинации в электронном полупроводнике выражается формулой

$$\frac{\Delta p}{\tau} = \sigma_3 N_d \Delta p, \quad (8)$$

где τ — время жизни дырок, σ_3 — сечение захвата, N_d — плотность дислокаций, Δp — избыточная концентрация дырок и

$$\sigma_3 = 1/\tau N_d. \quad (9)$$

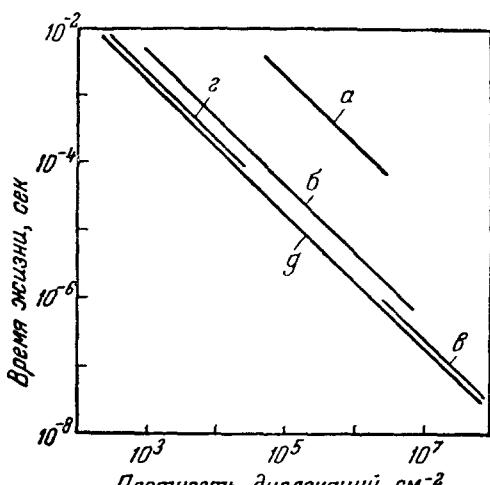


Рис. 2. Зависимость времени жизни неосновных носителей зарядов в германии от плотности дислокаций при комнатной температуре:

по данным: а — Кулина с сотрудниками³¹, б — Кельви²⁷, в — Вертгейма и Пирсона²⁸, г — Окада³³, д — Хасигути и Матсурас³².

разовавшихся при деформации, можно объяснить следующим. Предполагается, что дислокации, возникшие в процессе роста кристалла, имеют примесную атмосферу, в то время как у дислокаций, возникших при пластической

Таблица I

σ_3	Удельное сопротивление	Тип проводимости	Вид дислокации	Литература
$5,5 \cdot 10^{-4}$	30	<i>n</i>	ростовая	31
$3,5 \cdot 10^{-3}$	3,5	<i>n</i>	»	31
$5,8 \cdot 10^{-1}$	2,5	<i>n</i>	»	33
$6,0 \cdot 10^{-1}$	3—7	<i>n</i>	»	32
$3,6 \cdot 10^{-1}$	8	<i>n</i>	деформационная	26
1,43	2,2	<i>p</i>	»	26

деформации, примесная атмосфера отсутствует³⁴. Не наблюдается строгой корреляции между плотностью ростовых дислокаций и временем жизни неосновных носителей заряда. Нет также однозначных результатов по

определению сечений захвата дислокаций. Это говорит, по-видимому, о том, что примесная атмосфера на дислокациях в одних случаях более сгущена, в других — менее. Кроме того, на скорость рекомбинации оказывает влияние также тип примесей, образующих эту атмосферу.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ С ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ

Поле напряжений вокруг дислокации может взаимодействовать с другими источниками внутренних напряжений решетки. Оно может втягивать в себя примесные атомы, уменьшая общее напряжение в кристалле.

Коттрелль⁶ показал, что энергию взаимодействия краевой дислокации с примесным атомом можно записать приближенно следующим образом:

$$U = \frac{4}{3} \frac{1 + v \mu b r_A \sin \alpha}{1 - v} \frac{r}{R}, \quad (10)$$

где v — отношение Пуассона, μ — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса, $\varepsilon = \frac{r_1 - r}{r}$, r_A — атомный радиус растворителя, r_1 — атомный радиус

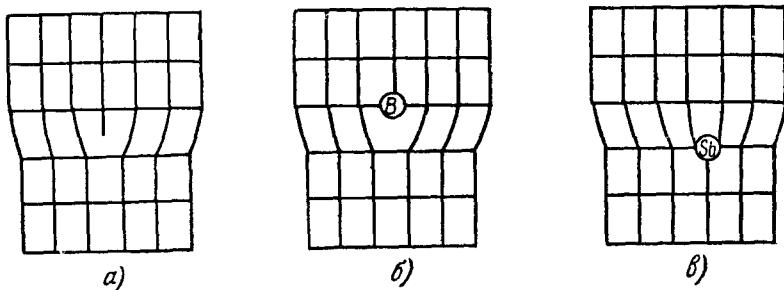


Рис. 3. Возможное расположение примесных атомов около краевой дислокации:

а) дислокация свободна от примесей, б) дислокация имеет примесную атмосферу атомов, радиус которых меньше радиуса атомов растворителя, в) дислокация имеет примесную атмосферу атомов, радиус которых больше радиуса атомов растворителя.

примеси, a и R — полярные координаты примесного атома относительно положения краевой дислокации.

Примесные атомы, радиус которых больше, чем радиус атома растворителя, будут притягиваться нижней частью положительной краевой дислокации, а примеси, у которых атомный радиус меньше — ее верхней частью.

На рис. 3 показано возможное расположение примесных атомов около краевой дислокации. В случае а) дислокация свободна от примесной атмосферы. В случае б) примесную атмосферу вокруг дислокации образуют атомы бора, а в случае в) — атомы сурьмы.

В таблице II приведены значения энергии взаимодействия некоторых примесных атомов с краевыми дислокациями в германии и кремни на расстоянии 4 Å от линии дислокации¹⁴.

Таблица II

Примеси	Атомный радиус	ε	$U, \text{ эв}$
Cu	1,28	0,0492	0,12
As	1,66	0,0492	0,12
Al	1,43	0,1720	0,36
Sb	1,34	0,0983	0,20
Sn	1,45	0,1880	0,48
P	0,93	0,2370	0,54
Si	1,48	0,0328	0,06

Равновесное расстояние примесной атмосферы вокруг дислокации согласно закону действия масс выражается так³⁴:

$$f = \frac{1}{1 + A/N \cdot \exp(-U/kT)}, \quad (11)$$

где f — функция заполнения состояний примесными атомами, N — концентрация примесных атомов, которая предполагается намного большей незавершенных связей у дислокации, U — энергия связи примесных атомов у дислокации.

Уравнение справедливо⁹ в том случае, если U не зависит от f , но это условие не выполняется при умеренно высоких концентрациях примесей.

Для германия, сильно легированного сурьмой или бором, примесная атмосфера будет находиться на дислокациях вплоть до температур, близких к точке плавления³⁴.

Примесная атмосфера на дислокациях уменьшает их эффективность как центров рекомбинации. С увеличением температуры примесные атомы могут преодолевать потенциальный барьер U дислокации и перемещаться по кристаллу. Вероятность отрыва примесного атома от дислокации пропорциональна $\exp(-U/kT)$.

Если $kT \gg U$, то примесные атомы могут беспорядочно распределяться по всему кристаллу. В результате освобождения дислокаций от примесной атмосферы появляются ненасыщенные связи, которые для завершения парной ковалентной связи могут захватывать свободные электроны из зоны проводимости и, таким образом, уменьшать время жизни неосновных носителей заряда. Образование примесной атмосферы вокруг дислокации приводит к уменьшению эффективного сечения захвата носителей заряда.

При достаточно быстром охлаждении от высоких температур до более низких примесные атомы замораживаются в кристаллах с неупорядоченным распределением. Ввиду малой подвижности при низких температурах они не могут снова образовывать примесную атмосферу вокруг дислокаций. Напротив, медленное охлаждение образцов от высоких температур способствует образованию такой примесной атмосферы. Этим можно объяснить до некоторой степени уменьшение и увеличение времен жизни при термообработке образцов германия.

Примесные атомы затрудняют перемещение дислокаций. При движении дислокации очень легко могут образовываться вакансии. Если не все участки дислокации лежат в плоскости скольжения, то каждый нескользящий уступ на линии дислокации при вынужденном перемещении оставляет за собой цепочку вакансий и атомов в междоузлиях. Двигущаяся дислокация в месте пересечения с другой дислокацией при дальнейшем движении оставляет за собой плоское облако точечных дефектов, которые затем постепенно рассасываются по кристаллу³⁵.

ВЫЯВЛЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ

Для выявления дислокаций в кристаллах существует несколько способов. Мы коротко остановимся только на некоторых из них.

Металлографический метод. В последнее время для выявления дислокаций не только в полупроводниковых, но и в других кристаллах широкое применение нашел металлографический способ. В обзоре¹⁰ в сжатой форме рассматриваются результаты выявления дислокаций этим методом. В настоящем разделе мы остановимся на тех вопросах, которые не нашли достаточно подробного освещения в работе¹⁰.

Металлографический метод выявления дислокаций основывается на том, что скорость растворения поверхности кристалла травителем в местах нарушения кристаллической решетки больше, чем в ненарушенных.

Установлено, что места пересечения дислокацией поверхности кристалла наиболее легко поддаются воздействию различных растворителей². Это связано с тем, что вокруг линии дислокации в кристалле атомные связи искажены: в одних местах они растянуты, в других — сжаты или совсем разорваны. Вокруг дислокации область кристалла имеет избыточную энергию. Это и делает его в местах выхода дислокации на поверхность менее устойчивым к воздействию химических травителей. В результате различной скорости травления на поверхности кристалла образуются в местах выхода дислокаций характерные ямки травления. Их форма зависит от кристаллографической ориентации данной поверхности, структуры решетки, состава применяемого травителя и наклона линии дислокации к поверхности кристалла³⁶⁻³⁸. Обычно для того, чтобы выявить более точно общую плотность дислокаций, а также внутреннюю структуру самих ямок травления, используются травители с достаточно медленной скоростью растворения исследуемой поверхности кристалла.

В таблице III приведены составы наиболее широко используемых химических травителей, применяемых для выявления плотности дислокаций на различных полупроводниковых кристаллах.

Ямки травления на поверхности германия в местах выхода линии дислокации обычно появляются на плоскостях {111} и {100}. На поверхности

Таблица III

№ пп.	Исследуемый материал	Условное название травителя	Состав травителя	Время и условия травления	Лите- ратура
1	Германий	CP-4	50 см ³ HNO ₃ 68% + + 30 см ³ CH ₃ COOH 99,8% + + 30 см ³ HF 48% + 0,6 мг Br		2
2		Щелоч- ной	12 г KOH + 8 г K ₃ [Fe(CN) ₆] + + 100 см ³ H ₂ O	2—6 мин в ки- пящем растворе	40
3		№ 1	2 см ³ HNO ₃ + 4 см ³ HF + + 40 см ³ H ₂ O + + 20 мг Cu(NO ₃) ₂	6—7 мин в холода- ном травителе	36
4		№ 2	10 см ³ H ₂ O ₂ 30% + + 10 см ³ HF 48% + 40 см ³ H ₂ O	3—6 мин в холода- ном травителе	45
5		Подный	20 см ³ HNO ₃ + 16 см ³ HF + + 8 см ³ CH ₃ COOH + 0,3 мг I	до 15 мин в холода- ном травителе	41
6	Кремний	CP-4	40 ч. HF 48% + + 10 ч. HNO ₃ + конц. + + 20÷50 ч. льда + 1 ч. Br		46
7			1 ч. HF + 3 ч. HNO ₃ + + 10 ч. CH ₃ COOH ледяной		47
8			4 ч. HF 48% + 5 ч. HNO ₃ 75% + + 2 ч. CH ₃ COOH ледяной + + 1 ч. 1/32 мол. раств. KNO ₃	4—24 часа	3
9			1 ч. H + 3 ч. HNO ₃ + + 15 ч. CH ₃ COOH		48
10					44
11	Сплавы германия с кремнием	CP-4	1 ч. HF + 1 ч. HNO ₃		49
12	InSb		10 ч. HNO ₃ + 40 ч. молоч. к-ты C ₂ H ₅ COOH + 5 ч. HF + 15 ч. H ₂ O	2—5 сек	50
13					51

{110} из-за малой разности в скорости травления ямки или вообще не образуются или образуются очень мелкие, весьма трудно различимые под микроскопом.

Широкое применение для выявления дислокаций в германии нашел травитель СР-4 (см. таблицу III, п. 1). Ямки травления, образованные СР-4 на плоскости {111}, часто имеют форму правильного конуса. Угол при его вершине равен обычно 166° .

Пфан и Фогель³ не нашли ощутимого различия в форме и размерах ямок травления на *n*- и *p*-германии, а также на чистом и примесном германии при содержании в последнем 0,01% элементов III и V групп. Они полагают, что примесная атмосфера не оказывает влияния на образование ямок.

Дислокационные ямки травления появляются на поверхности, если поверхность отклоняется не более чем на $8-10^\circ$ от плоскостей {100} или {111}. По мнению авторов, наклон линии дислокации не играет никакой роли. Если наблюдаемая плоскость отклоняется от плоскостей {100} и {111}, то ямки имеют эллиптическую или же U-образную форму. Форма ямок в основном зависит от методики травления.

Биллиг⁴⁰ после предварительных опытов по определению плотности дислокаций металлографическим методом с применением ряда травителей и в том числе СР-4 нашел, что наилучшие результаты дает щелочной травитель. Образованные им на поверхности {111}, ямки травления имеют форму равносторонней треугольной пирамиды. При отклонении исследуемой плоскости от {111}, края ямки образуют вытянутые треугольники, а ее вершина смещается в сторону.

Для исследования дислокаций в монокристаллах германия Эллис³⁶⁻³⁷ использовал травитель № 2, который в отличие от СР-4 выявляет структуру стенок ямки.

Характерным для действия этого травителя является возникновение центрального углубления, окруженного большим числом неровных террас.

Эллис предполагает, что террасы указывают на перегибы или ступеньки в дислокациях, при достижении которых уменьшается скорость действия травителя перпендикулярно к поверхности.

Если разбавить травитель № 2 водой на 50%, то выявляются ямки со спиральными террасами.

Родес⁴¹ применил видоизмененный состав СР-4, в котором вместо брома использовался кристаллический иод. При травлении монокристаллов германия этим травителем образуются ямки больших и малых размеров. Ямки малых размеров имеют спиралеобразные террасы. Плотность этих ямок примерно на один-два порядка выше плотности ямок, выявленных травителем СР-4. Обычно эти ямки возникают и в других местах. Авторы полагают, что они образуются в местах пересечения поверхности кристалла винтовыми дислокациями.

В противоположность германию у кремния ямки травления возникают на любой кристаллографической поверхности⁴²⁻⁴³. Форма ямок травления зависит от кристаллографической ориентации исследуемой плоскости. Джонстон⁴⁴ наблюдал ямки травления со спиральными террасами на поверхностях {110} и {111} после травления в растворе, состоящем из 15 частей уксусной, 3 частей азотной и 1 части плавиковой кислот. Кроме этих ямок он наблюдал также ямки больших размеров, которые, по его мнению, связаны с краевыми дислокациями.

Принципиальный недостаток металлографического способа заключается в том, что он не позволяет получить представления о распределении дислокаций в объеме кристалла. Определение плотности дислокаций этим

методом сильно затруднено, если плотность превышает $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$. В этом случае несколько близко расположенных дислокаций могут быть приняты под микроскопом за одну. Кроме того, не каждую ямку можно считать местом выхода линии дислокации на поверхность. Из-за малой разницы в скоростях травления участков выхода винтовых дислокаций и совершенных участков грани могут выявляться не все винтовые дислокации. Для того чтобы получить достаточно правдоподобную картину их распределения, необходимо подбирать травитель с достаточно малой скоростью растворения. Кроме того, линии дислокации, выходящие на поверхность с наклоном к ее нормали, большим 30° , вовсе не дают ямок.

Несмотря на вышеуказанные недостатки, металлографический способ нашел широкое применение, так как он очень прост, не требует сложной аппаратуры и дает возможность охарактеризовать свойства различных поверхностей. Он может быть успешно применен при выявлении дислокаций в исследованиях по выращиванию совершенных полупроводниковых кристаллов.

Рентгеновский метод. Этот метод отличается от металлографического тем, что при определении плотности дислокаций сам образец не разрушается.

Для идеального кристалла ширина пучка отраженного от него рентгеновского луча узка. Присутствие дислокаций создает локальные разориентированные области, которые вызывают расширение дифракционной кривой. Кулин, Курц и Авербах³¹ использовали метод двойного кристалла для определения плотности дислокаций в германии. Чтобы исключить влияние пластического расширения, в нем использованы два кристалла. В одном положении находится совершенный монокристалл, в другом — исследуемый образец. При предположении, что дислокации распределяются по кристаллу равномерно, плотность дислокаций N_d в зависимости от углового расширения диффузационной кривой выражается формулой

$$N_d = k^2 / 9b, \quad (12)$$

где $k = (\beta^2 - \Phi^2)^{1/2}$, k — половина действительной ширины кривой в секундах, Φ — половина ширины кривой, даваемой контрольным кристаллом, β — половина измеренной ширины кривой, b — вектор Бюргерса.

Рентгеновский метод дает наиболее точное представление о плотности дислокаций в кристалле и, позволяет приготовить образцы для исследования, сохранив в них первоначальное расположение дислокаций.

Что касается металлографического метода, то как показали исследования Кулина и др.³¹, если плотность дислокаций меньше $1 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$, то он дает достаточно хорошее совпадение с результатами, полученными рентгеновским методом.

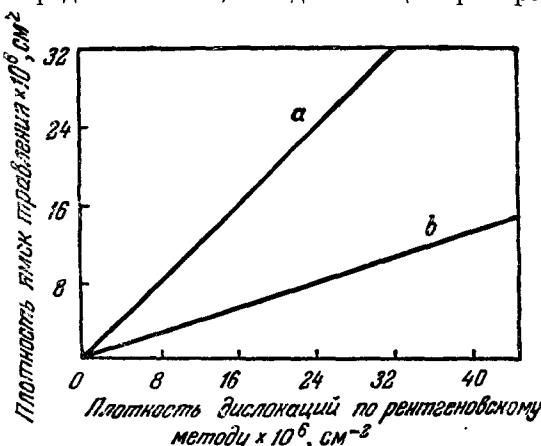


Рис. 4. Сравнительные результаты определения плотности дислокаций, металлографическим и рентгеновским методами:

а — теоретическая кривая, соответствующая равным показаниям обоих методов, б — экспериментальная кривая, соответствующая заниженным показаниям металлографического метода.

На рис. 4 приведено сравнение результатов определения плотности дислокаций металлографическим и рентгеновским методами. При исследовании распределения плотности дислокаций оба метода дополняют друг друга.

В последнее время появились и другие разновидности рентгеновского метода. Ланг⁵² для определения плотности дислокаций пропускал через кристалл кремния плоский пучок рентгеновских лучей таким образом, чтобы отраженный луч был перпендикулярным к поверхности кристалла. Исследуя распределение интенсивности отраженного пучка, фиксируемое на фотоаппарате, он получил достаточно точные данные о распределении дислокаций в объеме кристалла.

Рентгеновским способом исследования дислокаций посвящены также работы⁵³⁻⁵⁴.

Метод декорирования. Для исследования дислокаций в монокристаллах кремния Дэш⁵⁵ предложил остроумный метод, основанный на осаждении меди на дислокациях и наблюдении декорированных таким образом

дислокаций с помощью инфракрасной техники. Сущность этого метода заключается в следующем. Перед нанесением меди пластиинки кремния травятся в растворе, состоящем из 1 части плавиковой кислоты, 3 частей азотной кислоты и 10 частей уксусной кислоты. Затем из раствора Cu (No₃)₂ на протравленную поверхность осаждается медь. Образец, покрытый медью, нагревается в течение часа в атмосфере водорода при 900°С и затем охлаждается несколько минут до комнатной температуры. После полировки образец исследуется в инфракрасном свете. Принципиальная схема устройства для такого наблюдения дислокаций показана на рис. 5. Методом декорирования Дэш установил, что каждая ямка травления на поверхности обра-

Рис. 5. Принципиальная схема устройства для наблюдения дислокаций в инфракрасном свете методом декорирования:

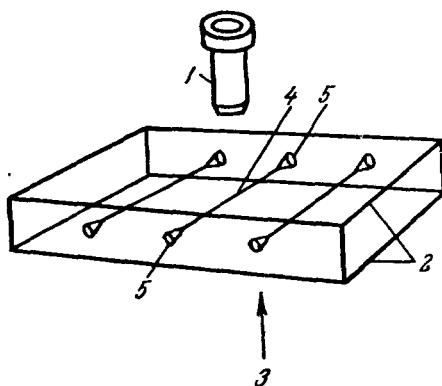
1 — микроскоп, 2 — оптически полированная поверхность, 3 — направление света, 4 — линия осаждения меди, 5 — ямки травления.

зуется в месте пересечения ее линией дислокации. С помощью этого метода можно исследовать взаимодействие дислокаций в кристаллах, а также другие связанные с ними явления.

Меккел и Суэйлин⁵⁶ для выявления винтовых дислокаций в германии использовали травление кристалла путем катодного распыления. Поверхность германия бомбардировалась ионами аргона при потенциале 300 в и давлении 50 мм рт. ст. В результате такой бомбардировки на поверхности германия возникают холмики со спиральными вершинами.

Кроме рассмотренных выше, существуют и другие способы выявления дислокаций. Так, например, Тайлер и Дэш⁵⁷ исследовали ряд дислокаций в деформированном германии, используя диффузию лития и травление.

В заключение следует отметить, что наиболее широкое распространение для выявления и исследования дислокаций, в особенности ростовых, нашли металлографический метод, рентгеновский метод со спектрометрией двух кристаллов и для кремния — метод декорирования. Чтобы получить общее представление о распределении дислокаций, необходимо комбинировать эти методы, так как они дополняют друг друга. Так, напри-



мер, очень интересные результаты получены Дэшем¹¹ при исследовании условий выращивания бездислокационных монокристаллов кремния. В этой работе автор для выявления дислокаций использовал металлографический метод и декорирование.

ВОЗНИКНОВЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ПРОЦЕССЕ РОСТА КРИСТАЛЛА ИЗ РАСПЛАВА

Известно, что плотность дислокаций, возникающих в полупроводниковых монокристаллах при росте зависит от условий их выращивания⁵⁸⁻⁶⁵. Предполагаются следующие механизмы возникновения дислокаций в процессе выращивания монокристаллов:

- 1) в результате пластической деформации, вызванной неравномерным охлаждением и закалкой кристалла⁴⁰;
- 2) в результате образования дискообразных скоплений вакансий в кристалле около фронта кристаллизации и их последующего разрушения с образованием дислокационных петель⁶⁶;
- 3) в результате захвата примесей, превышающих предел растворимости⁶⁷;
- 4) в результате прорастания дислокаций от затравки¹¹;
- 5) в результате флуктуаций скорости роста, когда в кристалле образуются смежные слои с различными параметрами решетки, вследствие чего на границах слоев появляются дислокации⁶⁸.

Возникновение дислокаций при пластической деформации. Германий, а также кремний при температурах ниже 400° С чрезвычайно хрупки. Разрыв путем раскола обычно происходит по плоскостям {111}, если напряжение в кристалле превышает⁶⁹ 20 кГ/мм².

Германий пластически деформируется при температурах выше 500° С путем скольжения¹⁰ по направлениям {110}, лежащим в плоскостях {111}, если составляющая напряжения сдвига в такой системе превышает критическую величину, причем последняя зависит от температуры. Скольжение происходит только в узких областях, параллельных плоскости скольжения, и предполагается, что в них образуются дислокации благодаря механизму Франка—Рида. При повышении температуры пластическая деформация происходит при более низких величинах критических напряжений. В связи с усилением подвижности дислокаций линии скольжения становятся менее резкими.

Пеннинг⁷⁰ произвел расчет распределения напряжения в цилиндрическом изотропном кристалле для случая медленного охлаждения (в водородной среде) с радиальным отводом тепла. Он получил следующие выражения напряжений в полярных координатах:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_z &= \left(4 \frac{r^2}{R^2} - 2 \right) \sigma_0, \\ \sigma_\theta &= \left(3 \frac{r^2}{R^2} - 1 \right) \sigma_0, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\sigma_r = \left(\frac{r^2}{R^2} - 1 \right) \sigma_0, \quad (14)$$

где

$$\sigma_0 = 1/8hR \frac{\alpha ET_0}{1-\nu} \exp \left(-2h \frac{k}{R} t \right), \quad (15)$$

h — постоянная определенная скорость охлаждения, T_0 — начальная температура, R — радиус слитка, k — теплопроводность германия, $\alpha = 6 \cdot 10^{-6}$ ° С см⁻¹, $E = 1,2 \cdot 10^4$ кГ·мм⁻², $\nu = 0,28$. Так как нас интересует

только пластическое течение, то можно вычесть из нормальных напряжений гидростатическую составляющую σ_0 , тогда получим два остаточных напряжения: $\sigma_{rr} = \sigma_r - \sigma_0$ и $\sigma_{zz} = \sigma_z - \sigma_0$ в радиальном и осевом направлениях (показаны на рис. 6). Из рисунка видно, что группа напряжений, вызывающих пластическое течение, дает радиальное сжатие кристалла на поверхности и осевое — в центре. Следует помнить, что пластическая деформация имеет место в случае сжатия, которое происходит либо параллельно, либо перпендикулярно к плоскостям скольжения, т. е. плоскостям {111}. Для проверки теоретических расчетов Пеннинг провел следующие опыты.

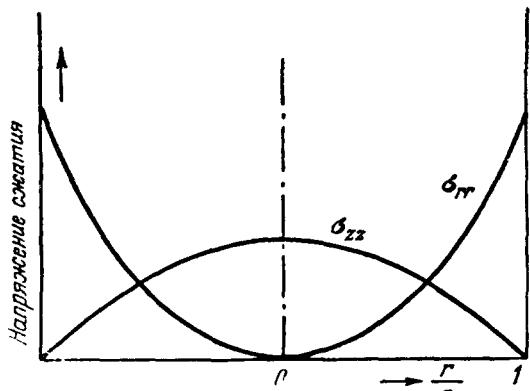


Рис. 6. Эффективные напряжения, определяющие пластическую деформацию цилиндрического стержня в случае радиального отвода тепла:

σ_{rr} — напряжение в радиальном направлении,
 σ_{zz} — напряжение в осевом направлении.

одновременно радиального и осевого охлаждения возникали области с малой плотностью дислокаций, которые принимали форму треугольников с резко выраженным минимумом на вершинах

Биллиг⁴⁰ предполагает, что при радиальном температурном градиенте слиток не может равномерно расширяться и местами испытывает сжатие. Если сжатие превышает предел упругости, то в результате этого возникают дислокации. Плотность последних приблизительно определяется выражением

$$N_d = \frac{a}{b} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (16)$$

где a — коэффициент термического расширения германия, b — вектор Бюргерса.

Биллиг заметил, что в тех слитках, где переход от затравки к максимальному диаметру выражен резко, плотность ямок травления вначале больше, чем в слитках, у которых этот переход происходит более плавно. Биллиг полагает, что полосы скольжения при вытягивании возникают на поверхности слитка, т. е. у края фронта кристаллизации, где термические напряжения наибольшие. Отсюда они проникают в глубину горячего слитка, который находится в области температур пластической деформации. Кроме того, отчетливые полосы скольжения возникают при внезапном изменении распределения температуры. Скорость охлаждения слитка, обеспечивающая допустимую величину радиального температурного градиента в слитке, выражается так:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{2k dT}{3\epsilon R dr}, \quad (17)$$

Цилиндрический слиток германия был нагрет до высокой температуры и затем охлажден в токе водорода. Отвод тепла в средней части слитка происходил в основном в радиальном направлении, а по концам слитка — в осевом и радиальном направлениях. В тех местах слитка, где преобладало радиальное охлаждение, Пеннинг наблюдал в сечении кристалла на плоскости {111} неоднородное распределение ямок травления. Наблюдалась характерная кольцеобразная полоса с разной плотностью ямок травления между центром и периферией кристалла. Форма подобных полос зависела от ориентации образцов. В местах одновременно радиального и осевого охлаждения по сечению слитка возникали области с малой плотностью дислокаций, которые принимали форму треугольников с резко выраженным минимумом на вершинах

где k — теплопроводимость, c — удельная теплоемкость, R — радиус слитка.

Инденбом⁷¹ подверг критике заключение Биллига об основной роли радиального градиента в возникновении дислокаций при росте кристаллов и предположил, что дислокации создаются в результате осевого температурного градиента, а радиальный градиент имеет лишь второстепенное значение. Он считает, что в нарастающем слое межатомные расстояния должны соответствовать температуре кристаллизации, в то время как межатомные расстояния в слое-подложке зависят не только от температуры кристаллизации, но и от распределения температуры в толще кристалла. В результате этого атомарная плотность в нарастающем слое оказывается меньшей, чем в подложке, и некоторое количество атомных плоскостей в ней обрывается, образуя дислокации, плотность которых зависит от осевого градиента. Плотность дислокаций в зависимости от осевого градиента в этом случае выражается следующим образом:

$$N_d = \frac{a}{b} \frac{\partial T}{\partial n}. \quad (18)$$

В работе Рози⁵⁹ исследована зависимость плотности дислокаций от величины осевого градиента. Из его опытов следует, что заметное увеличение плотности дислокаций от величины осевого градиента происходит при значениях последнего, равных 200—220 $град/см$. Плотность дислокаций в кристаллах, выращенных при этом градиенте, составляла $(2 \div 4) 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Рози исследовал также влияние диаметра кристалла на плотность дислокаций. Кристалл диаметром 6 $мм$, выращенный при осевом градиенте $150^\circ C/см$, имел плотность дислокаций 10 см^{-2} . в то время как кристалл диаметром 29 $мм$ при тех же значениях осевого градиента имел плотность дислокаций $7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$. Автор на основании этого сделал вывод, что радиальный градиент оказывает более сильное влияние на плотность дислокаций, чем осевой.

Из работы Вагнера⁷² следует, что дислокации возникают не во время роста, а в результате теплового удара, следующего после выращивания кристалла. Вагнер не придает значения температурному градиенту при возникновении дислокаций в растущем кристалле. Нам кажется, что это утверждение Вагнера необоснованно, так как он измерял, по-видимому, только осевой градиент, не учитывая влияние радиального. Диаметры выращенных монокристаллов у него были равны 15—20 $мм$. Естественно, что получить плоский фронт кристаллизации, при котором радиальный градиент равен нулю, в таких кристаллах очень трудно. Как следует из работы⁷², наименьшая плотность дислокаций в монокристалле была порядка 10^4 см^{-2} . Это говорит о достаточно высоком радиальном градиенте в монокристаллах Вагнера при незначительном осевом (порядка $10^\circ C/см$).

Исследования Дэша⁵⁵ показали, что градиент температуры оказывает значительное влияние на образование дислокаций в монокристаллах кремния, если кристаллы уже имеют дислокации. Если в кристалле нет дислокаций, он может противостоять не только большим градиентам температуры, но и термоударам.

Возникновение дислокаций в результате разрушения дискообразных скоплений вакансий. Этот механизм возникновения дислокаций был предложен Франком⁷⁴. Сущность его состоит в следующем. Если кристалл выращивается при большом осевом градиенте, то на фронте кристаллизации могут замораживаться скопления вакансий. Предположим, что кристалл растет в направлении [111]. Скопления вакансий будут иметь минимальную поверхностную энергию в том случае, когда они ограничены плоско-

стями {111}, на которых имеются незавершенные ковалентные связи со стороны, обращенной к скоплению.

Исследования Эллиса³⁶ и Дэша⁵⁵ не подтверждают образования дислокаций путем разрушения дискообразных скоплений вакансий в германии.

Возникновение дислокаций в результате захвата растущим кристаллом повышенной концентрации примесей. Захват растущим кристаллом местной повышенной концентрации примесей вызывает изменение параметров решетки этой области ввиду отличия атомных радиусов примесей от атомных радиусов растворителя. Чем больше указанное отличие, тем меньшая концентрация примесей нужна для изменения параметров решетки. На границе раздела смежных областей с различными параметрами решетки могут возникать достаточно большие напряжения, которые вызывают образование дислокаций. В работе Алексеевой⁷³ показано, что плотность дислокаций резко увеличивается в германии, если концентрация в нем висмута достигает предела растворимости. Дислокации до некоторой степени уменьшают эти напряжения.

Возникновение дислокаций в результате прорастания их от затравки. Исследования Дэша⁶¹, посвященные получению бездислокационных монокристаллов кремния, показали, что степень совершенства затравки оказывает очень большое влияние на совершенство наращиваемого слитка. На примере монокристалла кремния он показал, как дислокации могут способствовать их образованию в растущем кристалле при термических напряжениях с помощью механизма Франка—Рида. В заключение следует отметить, что процесс образования дислокаций в растущем кристалле очень сложен и нельзя сказать, какой из вышеперечисленных механизмов является главным.

Весьма вероятным является одновременное действие нескольких механизмов. Следовательно, при выращивании бездислокационных монокристаллов — полупроводников нужно стремиться свести к минимуму влияние всех разобранных факторов.

ВЛИЯНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРИБОРОВ

Известно, что многие электрические свойства полупроводниковых приборов зависят от качества используемых в них полупроводниковых кристаллов. В литературе отсутствуют детальные исследования, посвященные исследованию влияния дислокаций на характеристики полупроводниковых приборов. Ясно одно, что для получения некоторых типов высококачественных полупроводниковых приборов необходимо использовать полупроводниковые кристаллы с совершенной кристаллической решеткой. В работе Биллига⁴⁰ упоминается, о том что величина обратного напряжения уменьшается с увеличением плотности дислокаций в германии. Отсюда следует, что для изготовления полупроводниковых приборов с высоким значением обратного напряжения необходимо использовать полупроводниковые кристаллы с минимальной плотностью дислокаций.

В работах Франка⁷⁴⁻⁷⁵ показано, что диффузия меди в объем германия, обладающий совершенной структурой, происходит значительно медленнее, чем вдоль линии дислокации. Исследования механизма диффузии примесей в германии и кремнии⁷⁶⁻⁸⁰ показали, что примесные атомы диффундируют вдоль линии краевых дислокаций значительно быстрее, чем в остальном объеме германия. Это явление очень важно, по-видимому, при изготовлении высоковольтных диффузионных транзисторов, так как из-за различной скорости диффузии вдоль линии дислокаций и в совершенный

объем кристалла фронт диффузии в местах пересечения линий дислокаций имеет иглообразную форму. Соответственно этому такую же форму имеет и $p-n$ -переход.

Наличие на границе $p-n$ -перехода острых выступов может создавать высокие напряженности электрического поля, которые могут способствовать электрическому пробою $p-n$ -перехода. Наличие дислокаций в исходном материале приводит к генерации новых дислокаций в процессе проведения диффузии или в процессе охлаждения кристалла после диффузии от высоких температур до температур ниже пластической деформации. Возникновение новых дислокаций также, по-видимому, может привести к ухудшению характеристик изготавляемых приборов.

В работе Оберлии⁸¹ показано, что при электрическом травлении места выхода дислокаций на поверхности протравливаются быстрее. Отсюда следует, что очень трудно изготовить достаточно хорошие поверхностно-барьерные транзисторы из материала, имеющего высокую плотность дислокаций.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Verma, Philos. Mag. 49, 1005 (1951).
2. F. L. Voge1, W. G. Pfann, H. E. Cogey and E. E. Thomas, Phys. Rev. 90, 489 (1953).
3. W. C. Dash, J. Appl. Phys. 28, 1193 (1956).
4. А. Д. Фортти, Непосредственное наблюдение дислокаций в кристаллах, М., Металлургиздат, 1958, стр. 26.
5. В. Т. Рид, Дислокация в кристаллах, М., Металлургиздат, 1957, стр. 279.
6. А. Х. Коттрея, Дислокации и пластическое течение в кристаллах, М., Металлургиздат, 1958, стр. 267.
7. И. А. Оддинг, Теория дислокации в металлах и ее применение, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 84.
8. В. Л. Инденбом, Кристаллография 3, 113 (1958).
9. Е. Ю. Кокорин, сб. «Рост кристаллов», т. II, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 221.
10. В. Регель, А. А. Урусовская и В. Н. Коломийчик, Кристаллография 4, 937 (1959).
11. W. C. Dash, Growth and Perfection of Crystals, N. Y., 1958, стр. 361.
12. J. Hornstra, J. Phys. Chem. Solids 5, 129 (1958).
13. W. Shockley and J. Bardeen, Phys. Rev. 80, 72 (1950).
14. A. D. Kurtz and S. A. Kulkin, Acta Metallurg. 2, 352 (1945).
15. W. Shockley, Phys. Rev. 91, 228 (1954).
16. W. T. Read, Philos. Mag. 45, 775 (1954).
17. W. T. Read, Philos. Mag. 45, 1119 (1954).
18. W. T. Read, Philos. Mag. 46, 111 (1955).
19. G. Gallagher, Phys. Rev. 88, 721 (1952).
20. G. Pearson, W. Read and F. Morrison, Phys. Rev. 93, 666 (1954).
21. W. E. Ellis and E. Greiner, Phys. Rev. 92, 1061 (1953).
22. G. Gallagher and A. Tweed, Phys. Rev. 96, 834 (1954).
23. E. Greiner, P. Breidt, I. Hobstetter and W. Ellis, J. Metals 7, pt. 2, 813 (1957).
24. F. L. Voge1, J. Metals 8, part 2, 946 (1956).
25. A. Tweed, Phys. Rev. 99, № 4 (1955).
26. G. K. Wertheim and G. L. Pearson, Phys. Rev. 107, 694 (1957).
27. J. P. Kalvey, Phys. Rev. 106, 910 (1957).
28. S. Morrison, Phys. Rev. 104, 619 (1956).
29. B. Guillaume, J. Phys. Chem. Solids, 8, 150 (1959).
30. A. Kobus, Elektronika 4, 141 (1958).
31. A. Kurtz, S. Kulkin and B. Averbach, Phys. Rev. 101, 1285 (1956).
32. R. Hasiguti and E. Matsuzaga, J. Phys. Soc. Japan 12, 1347 (1957).
33. J. Okada, J. Phys. Soc. Japan 10, 1110 (1955).
34. J. W. Allen, J. Electr. 1, 580 (1956).
35. Л. С. Милевский, Кристаллография 4, 785 (1959).
36. S. G. Ellis, J. Appl. Phys. 26, 1140 (1955).
37. S. G. Ellis, Transistors-I, RCA Laboratories 1956, стр. 97.
38. W. Bardeley, R. L. Bell and B. W. Straughan, J. Electr. Control 5, N-1, 1958.

- 39a. W. G. Pfann and R. L. Vogel, *Acta Metallurg.* 5, 377 (1957).
 40. E. Billig, *Proc. Royal. Soc. A* 235, 37 (1956).
 41. R. G. Rhodes, K. O. Batsford and D. I. Done-Thomases, *J. Electr. Control.*, Sec. I, 3, 403 (1957).
 42. W. C. Dash, *J. Appl. Phys.* 27, 1193 (1956).
 43. H. H. Сирота и А. В. Щибаева, *Инж.-физ. ж.* 2, 57 (1959).
 44. T. L. Johnston, C. H. Li and C. I. K nudson, *J. Appl. Phys.* 28, 746 (1957).
 45. O. Rösner, *Z. Metallkunde* 46, 225 (1956).
 46. I. I. Oberly, *J. Metals* 6, 1025 (1954).
 47. W. Bardeley and B. W. Strangham, *J. Electr.* 1, 561 (1956).
 48. Y. Matsukura and T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Japan* 12, 976 (1957).
 49. A. J. Goss, K. E. Benson and W. G. Pfann, *Acta Metallurg.* 4, 332 (1958).
 50. W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.* 29, 611 (1958).
 51. R. E. Maringer, *J. Appl. Phys.* 29, 1261 (1958).
 52. A. R. Lang, *J. Appl. Phys.* 29, 597 (1958).
 53. U. Bonse, E. Koppeler, *Z. Naturforsch.* 13a, 348 (1958).
 54. J. B. Newkirk, *Phys. Rev.* 110, 1465 (1958).
 55. W. C. Dash, сб. «Dislocations and Mechanical Properties of Crystals», N.Y., 1957, стр. 57.
 56. B. B. Meckel and R. A. Swallow, *J. Appl. Phys.* 30, 89 (1959).
 57. W. Tyler and W. C. Dash, *J. Appl. Phys.* 28, 1121 (1957).
 58. H. Dorendorf, *Z. angew. Phys. einschl. in Nucleonik* 9, 513 (1957).
 59. F. D. Rossi, *RCA Review* 19, 349 (1958).
 60. Е. Ю. Кокориш, сб. «Рост кристаллов», т. II, М., Изд. АН СССР, 1959, стр. 120.
 61. W. C. Dash, *J. Appl. Phys.* 30, 459 (1959).
 62. F. C. Frank, *Verformung und Fließen des Festkörpers*, Berl., Springer Verlag, 1956, стр. 73—78.
 63. P. Penning, *Philips Res. Rep.* 13, 79 (1958).
 64. A. J. Bennett and B. Sawyer, *Bell. Syst. Techn. J.* 35, 637 (1956).
 65. J. Cressell and J. Powell, *Progress in Semiconductors*, v. 2., Lnd., 1957, стр. 137.
 66. E. Teghtsoonian and B. Chalmers, *Canad. J. Phys.* 30, 388 (1952).
 67. R. Newmann and W. W. Tyler, *Phys. Rev.* 96, 882 (1954).
 68. W. Tiller, *J. Appl. Phys.* 29, 611 (1958).
 69. H. G. Buerin, J. Hornstra and P. Penning, *Nuovo cimento*, suppl. 7, N-2, 646 (1958).
 70. P. Penning, *Philips Techn. Rev.* 19, 357 (1957/1958).
 71. В. Л. Иденбом, *Кристаллография* 2, 594 (1957).
 72. R. S. Wagner, *J. Appl. Phys.* 29, 1679 (1958).
 73. В. Г. Алексеева и П. Г. Елисеев, *Физ. твердого тела* 1, 1304 (1959).
 74. F. C. Frank, *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, N. Y.—Lnd., 1957, стр. 408.
 75. F. C. Frank and D. Turnbull, *Phys. Rev.* 104, 617 (1956).
 76. C. S. Fuller and J. A. Ditzemberger, *J. Appl. Phys.* 28, 40 (1957).
 77. J. I. Pankove, *J. Appl. Phys.* 28, 1054 (1957).
 78. F. Karstensen, *J. Electr. and Control* 3, 305 (1957).
 79. D. Turnbull and R. E. Hoffmann, *Acta Metallurg.* 2, 419 (1954).
 80. A. G. Chynoweth and G. L. Pearson, *J. Appl. Phys.* 29, 1103 (1958).
 81. J. Oberly, *Acta Metallurg.* 5, 122 (1957).
-