

УДК 539.25

©1994

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСТИГЕЛЬНОГО КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ БОЛЬШОЙ СКОРОСТИ РОСТА, МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*Л.М.Сорокин, Н.Б.Пономарева, Н.Б.Гусева, М.П.Шеглов,
Дж.Хатчисон¹*

Методом электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской топографии, рентгеновской дифракции и оптической дифракции исследована структура монокристаллов кремния бестигельной зонной плавки (БЗП), полученного при скоростях роста 9–10 мм/мин. Обнаружены кристаллические наноразмерные частицы, идентифицированные как фаза γ -Cu₅Si со структурой β -Mn. Показано, что микродефекты, возникающие в кремнии БЗП, могут быть как кристаллическими, так и аморфными. Выявлены дискообразные неоднородности микроструктуры, являющиеся результатом особенностей кристаллизации (захват фронтом микрокапель расплава) при высоких скоростях роста. Эти неоднородности являются источником локальных разориентаций типа кручения.

В работах, посвященных изучению дефектов структуры бестигельного кремния, было показано, что для кристаллов, полученных при скорости роста 5–8 мм/мин, основным типом дефектов являются микродефекты *D*-типа преимущественно междуузельной природы (если характеризовать их по знаку деформации в матрице около микродефектов). На основании ранее проведенных исследований было высказано предположение о том, что микродефекты *D*-типа могут иметь как кристаллическую, так и аморфную структуру [1,2]. Представляло интерес дальнейшее изучение структурного совершенства монокристаллов кремния, полученных при максимально достижимых на практике (на сегодняшний день) скоростях роста с целью получения новых данных о структуре микродефектов и механизме их возникновения.

1. Эксперимент

Исследовались кристаллы бестигельной зонной плавки (БЗП) кремния *p*-типа ($\rho \sim 1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$) диаметром 30 мм, полученные с переменной скоростью роста (5–10 мм/мин) в вакууме. Для получения максимальной скорости охлаждения на завершающей стадии роста расплавленная зона выдувалась струей сжатого воздуха. Полная длина кристалла с указанным интервалом скоростей роста составляла 120 мм. Для

¹ Оксфордский университет, Великобритания.

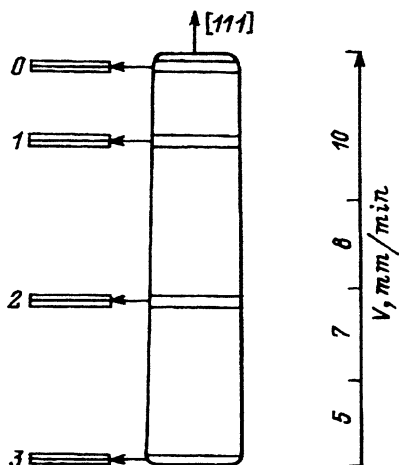


Рис. 1. Схема резки кристалла.
0, 1, 2, 3 — образцы, выбранные для исследования.

исследования были вырезаны пластины, перпендикулярные оси роста $[111]$ и параллельные ей по плоскости (110) . Схема резки исходного слитка представлена на рис. 1.

Оценка общего структурного совершенства образцов проводилась методами двукристалльной рентгеновской дифрактометрии и топографии. Для рентгенотопографических исследований были выбраны образцы 0, 1, 2, 3 (рис. 1). Рентгеновские топограммы были получены методом Ланга ($\mu t < 1$) по схеме на прохождение для MoK_α -излучения в отражении (422) и по схеме отражения для CuK_α -излучения в отражениях (111) , (220) и (422) . Образцы для этих исследований готовились стандартным методом.

Методом электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) исследовался образец 1а, отвечающий области кристалла, полученной с максимальной скоростью роста. Электронно-микроскопические исследования проводились на электронном микроскопе JEM 4000 EX при ускоряющем напряжении 400 kV. Были получены изображения для ориентации кристалла (111) и (112) . В силу особенностей передаточной функции использование JEM 4000 EX дает возможность неоднозначно интерпретировать полученные изображения на основе приближения проекции потенциала для ориентаций кристалла (100) , (110) , (111) , (112) [3]. Избражения (112) были получены при наклоне образцов с ориентацией (111) в вертикальной плоскости на 19° вокруг оси $[110]$. Все изображения были получены при оптимальной (Scherzer фокусе) дефокусировке ($\Delta f = -48$ nm). В случае ориентации (111) в формировании изображения участвовали 6 отражений типа $\{220\}$ и недифрагированный пучок, а в случае ориентации (112) — 2 отражения типа $\{1\bar{1}1\}$, 2 отражения типа $\{220\}$ и 4 отражения типа $\{113\}$ и недифрагированный пучок. Для интерпретации ЭМВР изображений использовалось оптическая дифрактометрия. Этот метод обладает большей локальностью, чем микродифракция, так как исследуемым объектом является не собственно кристалл, а его электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения. При этом аппаратура позволяет варьировать размер исследуемой области. В нашем случае минимальный возможный размер исследуемой области составлял 5 nm в диаметре.

2. Результаты и их обсуждение

Рентгеновская топография показала, что образец *0* имел большую плотность дислокаций ($N_d \sim 10^6 \text{ см}^{-3}$), которые равномерно распределены по объему (рис. 2). В образце присутствуют также неоднородно-распределенные «замороженные» макронапряжения. Это проявляется в неоднородном фоне и нерезком («затуманенном») контрасте дислокаций. В образце *1*, отстоящем от образца *0* на расстоянии 20 мм, дислокации выявлены примерно на 1/4 площади образца и только с одного края. В кристаллах *2* и *3* (5–8 мм/мин) не наблюдалось дефектов структуры, выявляемых рентгеновской топографией.

Двукристалльные брэгговские кривые качания (отражения (333) MoK_α) существенно уширены: в 15–17 раз для образца *0* по сравнению с расчетной величиной полуширины ($1''$) и в 3–4 раза для образцов *1* и *2*. Это уширение может быть связано в основном с разориентацией блоков, обусловленной высокой плотностью хаотически распределенных дислокаций. Вклад диффузного рассеяния в уширение кривых отражения незначителен.

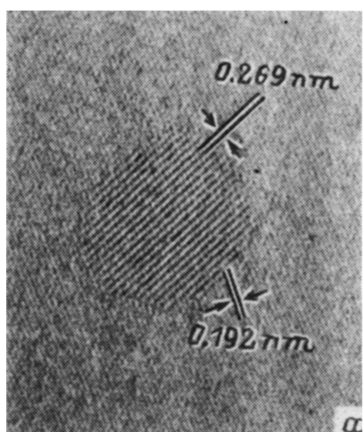
Для электронной микроскопии наибольший интерес представляли области, отвечающие предельной скорости роста. Поэтому для ЭМВР исследований был взят образец *1a*. На изображении этого образца выявляются как аморфные, так и кристаллические микродефекты (рис. 3, 4).

На рис. 3, *a* представлен кристаллический микродефект размером 65 Å. Ориентация образца (111), в области матрицы просматриваются три системы плоскостей {220}. На изображении микродефекта отчетливо видны две системы плоскостей, причем одна из них точно совпадает с одной из систем плоскостей {220} матрицы с межплоскостным расстоянием 1.92 Å. На оптической дифрактограмме (рис. 3, *b*) соответствующая пара отражений имеет большую интенсивность по сравнению с остальными отражениями типа {220} из-за наложения на них отражений от микродефекта. Из схемы оптической дифрактограммы с проиндцированными отражениями (рис. 3, *c*) видно, что указанная пара рефлексов принадлежит одновременно двум системам отражений:



Рис. 2. Рентгеновская топограмма образца *0* (см. рис. 1).

Съемка на прохождении, отражение (220) MoK_α .



(111) Si

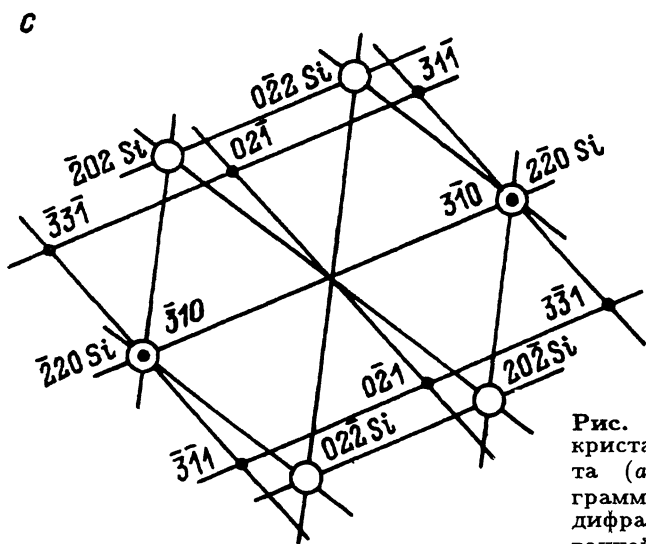


Рис. 3. Изображение (ЭМВР) кристаллического микродефекта (а), оптическая дифрактограмма (б), схема оптической дифрактограммы, проиндцированной на основе фазы $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$ (с).

системе отражений от матрицы, образующей правильный шестиугольник, и системе дополнительных рефлексов, образующих правильную сетку в виде параллелограмма. Значения межплоскостных расстояний, полученные на основе измерений по дифрактограмме, приведены в табл. 1. Чтобы идентифицировать эту кристаллическую фазу, было необходимо рассмотреть спектр фаз, присутствие которых в кристаллах кремния представляется возможным. В ряде работ последних лет значительное внимание уделяется исследованиям фаз кремния с некубической решеткой [4-8]. Это фазы высокого давления, возникающие, как правило, под действием всестороннего сжатия [4-7]. В поликристаллических пленках кремния, полученных при $T = 625^\circ\text{C}$ методом LPCVD, наблюдались микрообласти, имеющие гексагональную решетку и возникающие благодаря напряжениям сжатия, обусловленным ростом [8].

Межплоскостные расстояния: результаты эксперимента и соответствующие табличные значения для некоторых фаз

d , Å (эксп.)	γ -Cu ₅ Si	Cu ₁₅ Si ₄	FeSi	α -FeSi ₂	Fe ₅ Si ₃	δ -Ni ₂ Si	Si
	куб.			тетр.	гекс.	орто-ромб.	гекс.
2.69	2.78	2.68	2.59	2.69	2.74	2.68	2.93
1.92	1.97	1.97	2.01	1.90	1.92	1.92	1.92
1.87	1.88	1.89	1.83	1.86	1.83	1.85	1.84
1.38	1.43	1.40	1.35	1.35	1.46	1.40	1.41

Образование новых фаз в кремнии может быть вызвано также присутствием примесей кислорода и углерода. В кремнии БЗП содержание этих примесей составляет 10^{16} см⁻³. Известно, что в кристаллах встречаются области примесных скоплений, в которых концентрация примесей может значительно превышать среднюю по объему концентрацию, достигая локального пересыщения [9]: Поэтому образование фаз SiO₂, SiC весьма вероятно даже в ходе быстрого охлаждения в силу высокой температуры и высоких коэффициентов диффузии кислорода и углерода в кремнии.

Образованию новых фаз может способствовать и присутствие в материале быстродиффундирующих металлических примесей Cu, Fe, Ni [10-19]. В ходе исследований примеси могут быть привнесены в образец в результате контакта с металлическими частями аппаратуры. Однако частицы фаз, возникающих благодаря случайно внесенным примесям, имеют, как правило, малые размеры, что существенно осложняет их интерпретацию. Для более надежной идентификации частиц, а также с целью моделирования возможных механизмов загрязнения кристаллов в ряде экспериментов примесь вводилась намеренно [11-18]. Содержание кремния в возникающих фазах в основном не меньше 25% (CuSi, α -FeSi₂, δ -Ni₂Si, Fe₃Si), однако встречаются также обедненные кремнием фазы, например Cu₆Si [13]. При сравнении межплоскостных расстояний d неизвестной фазы, полученных экспериментально, с межплоскостными расстояниями рассмотренных фаз выявилось несколько соединений с d , близкими к d неизвестной фазы: Cu₁₅Si₄, γ -Cu₅Si, FeSi, α -FeSi₂, Fe₃Si, Fe₅Si₃, δ -Ni₂Si (табл. 1). Данные эксперимента оказались далеки от наборов d фаз SiC, SiO₂, β -FeSi₂ и фазы CuSi с типом решетки B₃ и параметром ячейки 5.72 Å; данные по этим фазам в таблицу не включены. Наилучшее совпадение межплоскостных расстояний (с точностью до 4%) наблюдалось для фаз γ -Cu₅Si, Cu₁₅Si₄, α -FeSi₂, δ -Ni₂Si.

Сопоставление значений углов между кристаллографическими плоскостями (табл. 2) показало, что наилучшее согласие (4%) достигается в случае соединения кремния с медью — фазы γ -Cu₅Si с кубической решеткой, имеющей структуру типа β -Mn [20]. Значение углов исследуемой фазы были измерены на дифрактограмме, а значения предполагаемых фаз вычислены по формулам, в соответствии с сингониями рассматриваемых фаз. Кроме того, полностью проиндицировать опти-

Значения углов между плоскостями (в градусах): результаты эксперимента и величины, рассчитанные для некоторых фаз на основании табличных параметров. Подстрочные индексы — номера отражений (рефлексов) на дифрактограмме и в табл. 1

Угол	Эксп. данные	γ -Cu ₅ Si	δ -Ni ₂ Si	α -FeSi ₂	Fe ₅ Si ₃
α_{12}	71.5	73.5	70.0	51.	78.9
α_{23}	41.5	40.3	55.9	—	84.3
α_{34}	70.5	69.8	72.7	—	—
α_{14}	42.5	44.1	46.0	—	—
α_{13}	67.0	66.1	50.0	—	—
α_{24}	29.0	29.5	27.0	—	—

ческую дифрактограмму (т.е. подобрать для всех отражений такие наборы индексов, которые бы согласовывались между собой) удалось лишь на основе этой фазы: во всех остальных случаях проиндцированные отражения не укладывались в сетку (см. схему дифрактограммы на рис. 3,с).

Изображения аморфных микродефектов имеются на рис. 4. Такие микродефекты в проекции на изображение наблюдаются в виде дисков размером 10–40 нм. Обычно у края тонкого кристалла (на границе перфорации), изучаемого ЭМВР, видна узкая область с аморфной структурой, которая может быть обусловлена радиационным повреждением в ходе просмотра образца или тонким природным окислом, который всегда присутствует на поверхности кремния. В нашем случае область аморфного кремния была значительно больше, чем ожидалось, несмотря на то что образцы были подготовлены незадолго до их просмотра в электронном микроскопе. Поэтому объяснить протяженную аморфную область наличием окисного слоя не представляется возможным. Кроме того, такие протяженные области аморфного кремния ранее не

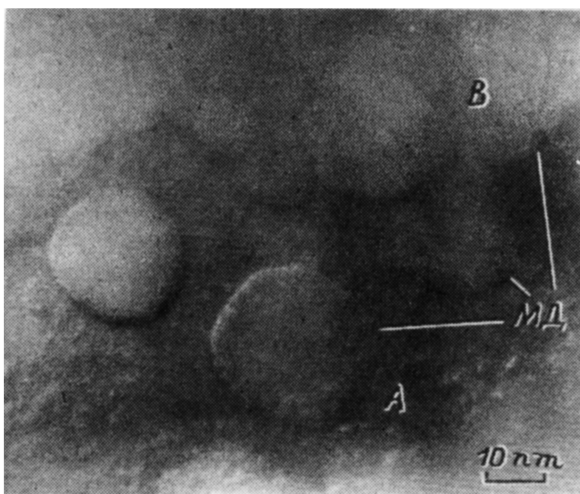


Рис. 4. Изображение высокого разрешения образца 1 (ориентация 112).

Отчетливо видны дискообразные микродефекты (МД). А — область стыка двух микродефектов, В — аморфный микродефект с перфорацией.

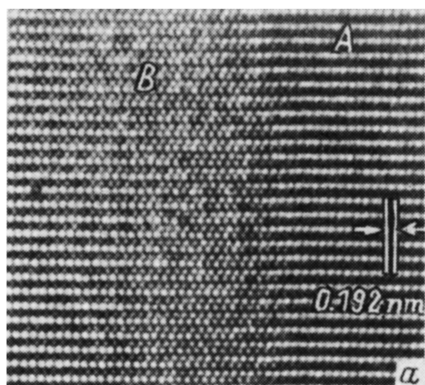
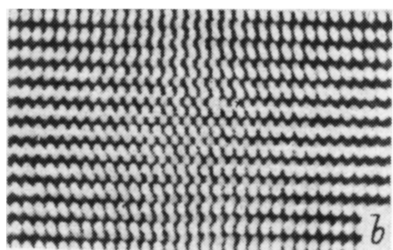


Рис. 5. Изображение (ЭМВР) границы микродефекта и прилежащей к ней области (а); оптическая проекция двух идеальных сеток, развернутых на 2° (b).

А — область матрицы, В — искаженная область (деформация кручения).

наблюдались. Таким образом, с достаточным основанием можно полагать, что рассматриваемые особенности структуры представляют собой аморфные микродефекты, находящиеся в объеме кристалла.

Кроме аморфных областей, выявляются кристаллические области со специфической структурой. Пример такого изображения представлен на рис. 5 (область В); область А — изображение, характерное для идеального кристалла с ориентацией (112). Оно интерпретируется на основе приближения проекции потенциала.

На изображении неидеальной области отчетливо видны дополнительные следы плоскостей типа (111), которые располагаются между следами плоскостей (111) матрицы. Если рассматривать эти экстраплоскости от места их появления и дальше, видно, что контраст экстраплоскостей сначала сравнивается с контрастом плоскостей матрицы, а затем становится сильнее его, т.е. наблюдается постепенное обращение контраста. Полное обращение контраста происходит на расстоянии 10–15 нм в плоскости изображения. Эту особенность контраста можно было бы объяснить влиянием толщины, когда контраст проекции колонок и каналов атомов взаимно обращается [21]. Однако для такого изменения контраста толщина образца должна была бы измениться на 30 нм на расстоянии в 10–15 нм, что соответствует клину порядка 60° , наличие которого весьма маловероятно при используемой методике приготовления образцов.

Другая особенность связана с изображением проекций колонок атомов. На электронно-микроскопических снимках они проявляются в виде пятен, из которых составлены линии — следы атомных плоскостей. На изображениях идеальной области эти пятна слегка вытянуты в направлении [110]. Однако встречаются области, где светлые пятна вытянуты в направлении, близком к [113] (рис. 6).

Обе особенности изображений (как обращение контраста, так и вытягивание пятен) могут быть объяснены небольшим разворотом частей кристалла, расположенных друг над другом параллельно плоскости изображения. Для проверки этого предположения на два листа прозрачной пленки были нанесены изображения идеальной структуры с ориентацией (112), моделирующие участки кристалла. При наложении

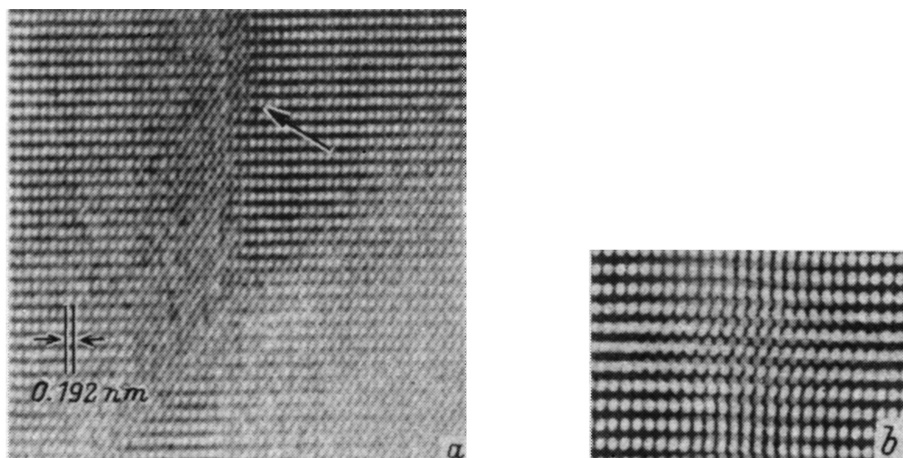


Рис. 6. Изображение области стыка двух дискообразных микродефектов (область А на рис. 4) (а); оптическая проекция двух идеальных сеток, развернутых на 4° (b).

этих изображений, сдвигая или разворачивая один лист относительно другого, можно проследить изменение общей картины. Особенности изображений, выявившиеся на электронограммах, наблюдаются при развороте листов пленки на 2 и 4° (рис. 5, b и 6, b). Таким образом, можно полагать, что эти особенности изображения вызваны разворотом частей кристалла. Однако, поскольку рассматривается проекция, а истинная ориентация этих частей в кристалле неизвестна, фактическая величина угла разворота в этом случае оценке не поддается.

Рассмотренные детали структуры, по-видимому, связаны с особенностями кристаллизации изучаемого кристалла. В соответствии с теорией роста из расплава с увеличением скорости выращивания уменьшается градиент температуры в остывающей части кристалла. Это приводит к увеличению протяженности расплавленной зоны, что в свою очередь вызывает изменение условий конвекции в расплаве. Это изменение характеризуется увеличением числа Рэлея (это число представляет собой относительный вклад выталкивающих сил по сравнению с действием диссипативных сил, действующих на элемент объема жидкости). Показано [22], с увеличением числа Рэлея возрастает частота флуктуаций температуры в расплаве. Результатом подобных флуктуаций вблизи фронта кристаллизации может оказаться захват фронтом микрокапель расплава, которые в дальнейшем затвердевают, образуя как аморфные, так и кристаллические микродефекты, проявляющиеся на изображениях высокого разрешения в виде дискообразных неоднородностей структуры. За счет ростовых термических напряжений вблизи этих капель возможны возникновение изгибов кристаллографических плоскостей, а также разворот частей кристалла относительно друг друга.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

1. В кремнии БЗП, полученном при высоких скоростях роста, методом ЭМВР выявлены кристаллические наноразмерные микрочастицы, которые на основе данных оптической дифракции были идентифицированы как фаза $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$. Частицы столь малого размера недоступны

для анализа с помощью электронной микродифракции и энергодисперсионной спектроскопии.

2. Выявлена ранее не наблюдавшаяся специфическая микроструктура кремния, полученного при скорости роста 9–10 nm/min в виде дисков с аморфным и кристаллическим строением, которая, возможно, связана с особенностями кристаллизации при высоких скоростях роста (захват фронтом кристаллизации капель расплава). В области этих дисков и на стыках между ними на изображении обнаружена структура, которая не может быть интерпретирована на основе приближения проекции потенциала для ориентации (112) идеального кристалла. Указанные особенности изображений ЭМВР могут быть обусловлены разворотом частей кристалла, вызванным ростовыми термическими напряжениями.

Список литературы

- [1] Ситникова А.А., Сорокин Л.М., Шейхет Э.Г. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2623–2628.
- [2] Ситникова А.А., Сорокин Л.М., Таланин И.Е., Малышев К.Л., Шейхет Э.Г., Фалькевич Е.С. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 6. С. 1829–1833.
- [3] Ourmazd A., Ahlborn K., Jbeh K., Honda T. // Appl. Phys. Lett. 1985. V. 47. P. 685–688.
- [4] Pirouz P., Chaim R., Dahmen U., Westmacott K.H. // Acta Metall. 1990. V. 38. P. 313–322, 323–328, 329–336.
- [5] Olijnyk H., Sikka S.K., Holzapfel W.B. // Phys. Lett. A. 1984. V. 103. P. 137–140.
- [6] Hu J.Z., Merkle L.D., Menoni C.S., Spain I.L. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. P. 4679–4684.
- [7] Duclos S.J., Vohra Y.K., Ruoff A.L. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 12021–12028.
- [8] Cerva H., Oppolzer H. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1980. V. 183. P. 67–78.
- [9] Гусева Н.Б., Ситникова А.А., Сорокин Л.М., Трапезникова И.Н., Тучкевич В.М., Шульпина И.Л. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. № 6. С. 1385–1388.
- [10] Ueda O., Nauka K., Lagowski J., Gatos H.C. // Defects in Semiconductors, Materials Science Forum. 1986. V. 10–12. P. 145–150.
- [11] Seibt M., Graff K. // J. Appl. Phys. 1988. V. 63. P. 4444–4450.
- [12] Sadamitsu S., Sasaki A., Hourai M., Sumita S., Fujino H. // J. Appl. Phys. 1991. V. 30. N 8. P. 1591–1596.
- [13] Sadamitsu S., Sumita S., Fujino N., Shiraiwa T. // J. Appl. Phys. 1988. V. 27. P. L1819–L1821.
- [14] Sadamitsu S., Sano M., Hourai M., Sumita S., Fujino N., Shiraiwa T. // J. Appl. Phys. 1989. V. 28. P. L333–L336.
- [15] Honda K., Nakanishi T., Ohsawa A., Toyokura N. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 1960–1963.
- [16] Menniger H., Raidt H., Gleichmann R. // Phys. Stat. Sol. 1980. V. A58. P. 173–180.
- [17] Solberg J. K. // Acta Cryst. 1978. V. A34. P. 684–698.
- [18] Das G. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 4459–4467.
- [19] Nes E. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 1835–1836.
- [20] Gottfried C., Schossberger F. Struktur Bericht, 1933–1935, 1937. V. 3. P. 332.
- [21] Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пешли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов / Под ред. Л.М.Утевского. М.: Мир, 1968. 574 с.
- [22] Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция неоднородности / Под ред. В.И.Полежаева. М.: Мир, 1991. 143 с.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
24 марта 1994 г.