

Zur Bildung von versetzungsfreien Siliciumeinkristallen

VON G. ZIEGLER

Forschungslaboratorium der Siemens und Halske AG,
München

(Z. Naturforsch. 16 a, 219 [1961]; eingegangen am 16. Dezember 1960)

Verschiedene Autoren berichten neuerdings über die Herstellung von völlig versetzungsfreien Einkristallen der Valenzhalbleiter Germanium und Silicium¹⁻⁴. Um einen genaueren Einblick in den Mechanismus der Verarmung an Versetzungen zu gewinnen, wurde die Versetzungskonfiguration in dünnen Siliciumstäben untersucht und hieraus eine Modellvorstellung entwickelt.

Zur Herstellung der Einkristalle wurde ein der DASHschen Podestmethode^{2,3} ähnliches Verfahren angewandt, indem aus einem hängenden Tropfen ein Dünnstab herausgezogen und dieser dann verdickt wurde (siehe Abb. 1*). Die dabei gebildete, sich nach unten verjüngende Schmelzzone ist, wie sich auch rechnerisch zeigen läßt^{5,6}, stabil.

Um den Verarmungsmechanismus deutlich zu demonstrieren, wurden als Keime verhältnismäßig dicke Einkristalle mit einer Versetzungsdichte von 10^4 cm^{-2} verwendet. Es war also nicht erforderlich, versetzungsarme oder extrem dünne Keime zu verwenden.

Zum Studium der Versetzungskonfiguration wurden einige Kristalle mit Kupfer dekoriert² und der Längsschliff im Ultrarotlicht untersucht. Einen typischen Längsschliff zeigt Abb. 2. In allen Fällen wurde ein vom Keim ausgehendes dichtes Versetzungsnetzwerk beobachtet. Bei Einsetzen des Dünnhalsteiles löste sich bei genügend hoher Erstarrungsgeschwindigkeit das Versetzungsnetzwerk fast schlagartig auf.

Die hinterbleibenden Versetzungen waren geradlinig und traten dann kaum mehr in Wechselwirkung. Die Richtungen der geradlinigen Versetzungen waren überwiegend [011] und [211], also der Versetzungen, die bei der plastischen Deformation auch vorkommen. Da diese Richtungen um 35° bzw. 19° und 62° gegen die [111]-Richtung, die vorzugsweise als Stabachse gewählt wurde, geneigt sind, wanderten diese Versetzungen bald zur Oberfläche.

In vielen Fällen schälten sich nach Auflösung des Netzwerkes einzelne Versetzungen heraus, die bei [111]-orientierter Stabachse nahezu mit dieser zusammenfielen. Um zu prüfen, ob die Richtung dieser Ver-

setzungen durch die Kristallorientierung oder die Wachstumsrichtung bestimmt war, wurde die Stabachse um einige Grade gegenüber der [111]-Achse geschwenkt (siehe Abb. 2). Dabei bildeten sich einzelne langgestreckte Versetzungen, exakt in [111]-Richtung. Es wurde auch beobachtet, daß eine solche Versetzung plötzlich in [011]- oder [211]-Richtung umknickte. Zudem traten in selteneren Fällen Versetzungen auf, die dennoch nahezu in Stabachse lagen und offenbar die Wachstumsrichtung als Vorzugsachse hatten.

Da die Mehrzahl der beim normalen Zonenschmelzen oder Tiegelziehen gebildeten Versetzungen nach Untersuchungen von BILLIG⁷ und PENNING⁸ durch plastische Deformation infolge von Wärmespannungen entstehen, waren die Wärmeverhältnisse in der Nähe der Erstarrungsfront von Interesse. Der Temperaturgradient wurde in der Nähe der Erstarrungsfront pyrometrisch gemessen, er betrug bei einem 2,5 mm dicken Stab $100^\circ/\text{mm}$, während an einem 7 mm dicken Stab $35^\circ/\text{mm}$ gemessen wurden; diese Werte beziehen sich auf Hochvakuum. Ferner wurde die Erstarrungsfront im Dünnbereich mit Hilfe von p-n-Übergängen sichtbar gemacht. Es zeigte sich, daß die Erstarrungsfront an dieser Stelle fast völlig flach war (Abb. 3). Das rührt davon her, daß die periphere Wirbelstrombeheizung, die in Nähe der Erstarrungsfront gegenüber der oberflächlichen Wärmeableitung normalerweise überwiegt und zu einer konvexen Erstarrungskuppe führt, bei der verwendeten Versuchsanordnung so gering ist, daß sie nicht mehr stört.

Die rasche Auflösung des Netzwerkes im Dünnbereich dürfte sich weitgehend durch den Mechanismus der plastischen Deformation erklären lassen. Aus dem flachen Verlauf der Erstarrungsfront kann geschlossen werden, daß die Wärmespannungen in Nähe der Erstarrungsfront gering sind. Es wäre somit ohne weiteres verständlich, daß die Versetzungsdichte gering ist, jedoch nicht, daß völlige Versetzungsfreiheit eintritt. Nach VAN BUEREN⁹ ist nun die Gleitgeschwindigkeit v der Versetzungen eine Funktion der elastischen Spannung σ , und zwar gilt:

$$v = f_1 \cdot \sin h(f_2 \sigma),$$

wobei f_1 und f_2 Funktionen der Temperatur sind. Die Proportionalitätsfaktoren sind zwar bei Silicium bisher nicht quantitativ bestimmt, es ist jedoch bekannt, daß die Valenzgitter Germanium und Silicium gegenüber den Metallen infolge hoher Gitterreibung kleine Versetzungsgeschwindigkeiten haben. Ist nun die Versetzungsgeschwindigkeit relativ klein gegenüber der Zonengeschwindigkeit, so können weder flache, senkrecht zur Stabachse liegende Versetzungen der Kristallisationsfront folgen noch können steile Versetzungen den Weg bis zur nächsten Gittermasche zurücklegen und verlieren dadurch die Möglichkeit zur Wechselwirkung. Der letztere Effekt wird insbesondere bei steilem Temperaturgradienten wirksam.

Beobachtungen, daß dieser Mechanismus sowohl bei sehr kleinen Zonengeschwindigkeiten als auch bei großen Stabdicken und damit größeren elastischen Spannungen schlechter funktioniert, stehen in Übereinstimmung mit dieser Deutung.

¹ W. C. DASH, Growth and Perfection of Crystals. Herausgegeben von Doremus, Roberts und Turnbull. John Wiley & Sons, New York 1958, S. 361.

² W. C. DASH, J. Appl. Phys. 30, 459 [1959].

³ W. C. DASH, J. Appl. Phys. 31, 736 [1960].

⁴ B. OKKERSE, Philips Techn. Rundschau 21, 335 [1959/60].

* Abb. 1–3 auf Tafel S. 204 b.

⁵ W. HEYWANG u. G. ZIEGLER, Z. Naturforsch. 9 a, 561 [1954].

⁶ W. HEYWANG, Z. Naturforsch. 11 a, 238 [1956].

⁷ E. BILLIG, Proc. Roy. Soc., Lond. A 235, 37 [1956].

⁸ P. PENNING, Philips Res. Rep. 13, 79 [1958].

⁹ H. G. VAN BUEREN, Imperfections in Crystals, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1960.

