

УДК 621.315.592:548.4

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ Ge В СЛИТКЕ СПЛАВА $\text{Si}_{0,9}\text{Ge}_{0,1}$ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ КРИСТАЛЛА ИЗ ТОНКОГО СЛОЯ РАСПЛАВА

© 2014 г. М. А. Гоник<sup>1</sup>, А. Cröll<sup>2</sup>, А. Wagner<sup>3</sup><sup>1</sup>Центр материаловедения «Фотон»,  
ул. Ческа Липа, д. 10, Александров, Владимирская область, 601655, Россия<sup>2</sup>Institute für Geosciences of University of Freiburg,  
Hermann–Herder–Straße 5, 79104 Freiburg, Germany<sup>3</sup>Institute für Inorganic and Analytical Chemistry,  
Albertstraße 21, D–79104 Freiburg, Germany

## Введение

Экспериментально и теоретически изучена возможность получения однородного по длине и сечению монокристаллического сплава SiGe, обогащенного со стороны кремния. Содержание второй компоненты в кристалле диаметром 15 мм и длиной 40 мм, выращенном модифицированным методом плавающей зоны из шихты составом 79,8 % (ат.) Si и 20 % (ат.) Ge и с добавками 0,2 % (ат.) бора, исследовано с помощью метода рентгеновского микроанализа как в отдельных точках образца, так и в режиме линейного сканирования вдоль оси кристалла и поперек. Установлено, что продольное изменение концентрации германия хорошо описывается аналитически уравнением, выведенным ранее для условий роста из тонкого слоя расплава монокристалла Ge, легированного примесью Sb или Ga, в присутствии погруженного в расплав нагревателя. Для более точного описания экспериментальных данных был проведен учет изменения толщины слоя расплава между растущим кристаллом и дном погруженного нагревателя по мере кристаллизации. Показано, что поперечное распределение второй компоненты, которое не превышало 5 % по диаметру, может быть существенно улучшено за счет уменьшения кривизны фазовой границы в процессе роста.

**Ключевые слова:** установка и выращивание кристаллов модифицированным методом вертикальной зонной плавки, погруженный в расплав нагреватель, кремний, сплав с германием, рентгеновский микроанализ, однородность кристалла.

Кристаллы твердых растворов  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , находят широкое применение, например, в качестве высокотемпературного термоэлектрического материала, в фотодетекторах или солнечных элементах. Однородные по составу кристаллы SiGe могут быть также использованы как эталонный материал для характеристики, скажем, контактной разности потенциалов Зеебека или теплопроводности. Возможно даже их применение как образцов для сравнения при проведении рентгеновского микроанализа (EDX).

Выращивание монокристаллов SiGe приемлемого качества является далеко не простой задачей. Твердые растворы  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  такого качества уже получают методами Чохральского, Бриджмена и плавающей зоны [1–7]. Однако выращенные кристаллы имеют значительные области неоднородности с дефектами кристаллической структуры. Многообещающие результаты представлены авторами работ [8, 9] по выращиванию в условиях микрогравитации однородных кристаллов SiGe методом движущейся расплавленной зоны. Однако маловероятно ожидать таких же результатов для крупно-

габаритных кристаллов, тем более на Земле.

Авторами в последнее время разрабатывается новый подход для выращивания кристаллов SiGe, сочетающий преимущества использования погруженного в расплав нагревателя [10, 11] и техники вертикальной зонной плавки. Такой метод [12], названный модифицированным методом плавающей зоны, особенно интересен в плане его применения для получения обогащенного со стороны кремния сплава SiGe, так как в этом случае применение тигля не представляется возможным.

Размещение в методе осевого теплового потока вблизи фронта кристаллизации (ОТФ) дополнительного нагревателя перед растущим кристаллом кардинальным образом меняет характер конвекции. В тонком слое расплава между нагревателем и фазовой границей естественная конвекция практически полностью подавлена, и имеет место лишь слабая ламинарная конвекция, обусловленная вытягиванием кристалла в холодную зону ростовой камеры. С другой стороны, присутствие нагревателя оказывает влияние на форму фронта кристаллизации, делая его более плоским благода-

ря существенно меньшему радиальному градиенту температуры по сравнению с осевым. Сказанное позволяет создать благоприятные условия для роста двойных и тройных соединений [13, 14], кристаллическая структура которых чувствительна к уровню термонапряжений. Характерным для кристаллизации из тонкого слоя расплава является относительно небольшое время завершения переходных процессов [15]. Благодаря этому можно достаточно быстро добиться равного единице эффективного коэффициента сегрегации и, при определенном соотношении концентраций питающего материала и находящегося в слое перед растущим кристаллом, постоянной продольной концентрации примеси [16]. Опираясь на результаты проведенного моделирования процесса выращивания  $\text{Si}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}$  [17], в работе [18] были сформулированы предпосылки реализации ОТФ–метода и найдены тепловые условия, обеспечивающие постоянную концентрацию второй компоненты вдоль фазовой границы и, следовательно, однородное ее распределение в объеме растущего кристалла. Позднее в работе [19] были исследованы условия капиллярной устойчивости при росте кремния, германия и их сплава  $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$  бестигельным ОТФ–методом, определены соотношения, связывающие основные параметры кристаллизации: скорость роста, диаметр кристалла, толщина слоя расплава из которого он растет, и скорость подачи питающего материала.

Состав выращенного модифицированным методом плавающей зоны кристалла  $\text{SiGe}$  [12] и совершенство его структуры детально исследованы в работе [20].

Ниже приведен анализ характера распределения германия в продольном и поперечном направлениях.

### Выращивание и характеристика кристалла

Кристаллы  $\text{SiGe}$  выращивали в установке бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом (рис. 1, а, см. третью стр. обложки). Излучение от лампы фокусируется на графитовом корпусе ОТФ–нагревателя (рис. 1, б, см. третью стр. обложки), а также частично попадает на питающий стержень и на вытягиваемый кристалл, прилегающие к ОТФ–нагревателю сверху и снизу от него. Расплавляясь, эти стержни формируют питающую зону расплава и слой расплава, из которого растет кристалл, удерживаемые вокруг ОТФ–нагревателя силами поверхностного натяжения. Кристалл выращивали из шихты составом 79,8 % (ат.) Si и 20 % (ат.) Ge, с добавками 0,2 % (ат.) В при скорости вытягивания в диапазоне от 1,2 до 2,4 мм/ч и без вращения как самого, так и затравочного кристалла. В качестве затравки использовали стержень, изготовленный из монокристаллического кристалла кремния, ориентированного в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Более детально метод, установка и ростовой эксперимент описаны в работах [12, 20].

Стадии ростового эксперимента можно проследить на рис. 2 (см. третью стр. обложки). После расплавления питающего стержня и затекания образовавшегося расплава в зазор между ОТФ–нагревателем и затравочным кристаллом (см. рис. 2, а) систему выдерживали, чтобы расплавить затравку (см. рис. 2, б). Расплавленную зону под нагревателем увеличили, после чего был начат рост (см. рис. 2, в и г), в процессе которого высоту слоя расплава  $h$  старались поддерживать постоянной. Чтобы завершить кристаллизацию, что требует отрыва кристалла от поверхности ОТФ–нагревателя, диаметр кристалла и одновременно высоту слоя расплава уменьшали (см. рис. 2, д). Вместе с тем скорость вытягивания кристалла и, следовательно, скорость роста потребовалось существенно увеличить. Характер изменения  $h$  во время эксперимента приведен в табл. 1.

Таблица 1

**Изменение толщины слоя расплава  $h$  по мере роста кристалла**  
[Melt Layer Thickness  $h$  during Crystal Growth]

Параметр	Стадия роста согласно рис. 2			
	б	в	г	д
Длина выросшего кристалла, мм	1,5	3,0	7,0	14,0
$h$ , мм	5,5	7,0	7,5	4,0

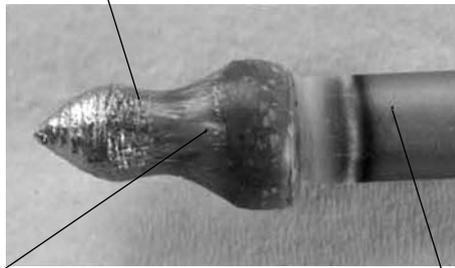
Внешне полученный слиток  $\text{SiGe}$  выглядит, как поликристалл (рис. 3, а). Однако на рис. 3, б и в, представляющем собой оптическую микрофотографию (ИС) разрезанного вдоль направления роста кристалла, хорошо видно, что вся его внутренняя часть на самом деле является монокристаллической. В начальной части выращенного монокристалла видно достаточно большое скопление ямок травления. Однако только снаружи слитка наблюдаются поликристаллические зоны, которые сформировались при застывании расплава на боковой части цилиндрической кремниевой затравки (см. рис. 2, а), не успевшей расплавиться. Расплав просто не смог растворить поверхность затравочного кристалла (см. рис. 3, в), так как температура на ней была гораздо меньше, чем в центральной области. Ближе к концу роста (см. рис. 3, в) в слитке образовалась полностью поликристаллическая область после того, как имело место нарушение морфологической устойчивости роста при увеличении скорости вытягивания кристалла в несколько раз.

Состав полученного сплава и совершенство кристаллической структуры изучали методами рамановской спектроскопии (Raman spectra) и фотолюминесценции (ФЛ), методика измерений которой и полученные результаты детально проанализированы в работе [20]. Содержание германия по образцу измеряли с помощью рентгеновского микроанализатора (EDX) как в определенных точках кристалла, так и в режиме линейного сканирования.

Нарушение морфологической устойчивости

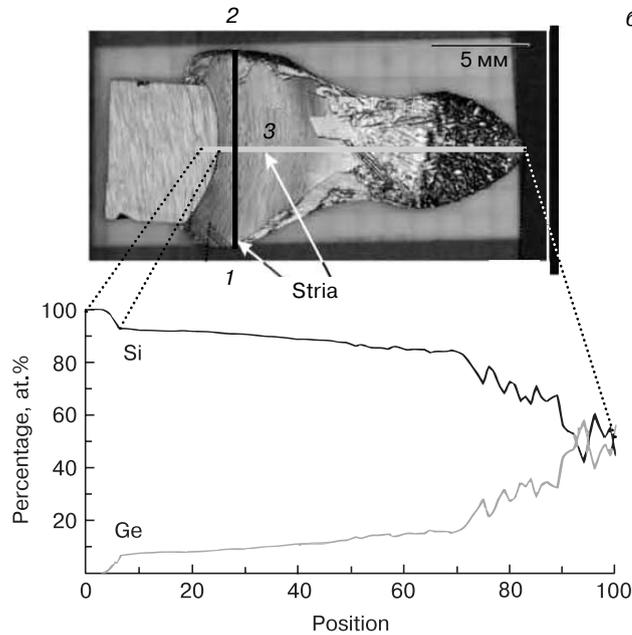
а

Таблица 2

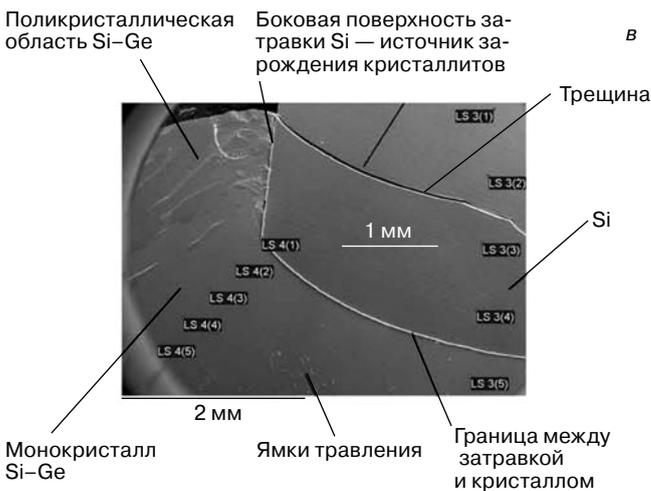


Кристалл Si–Ge

Поликристаллическая затравка Si



б



в

Данные микроанализа содержания германия в сплаве SiGe [Selected Area Analysis Data on Ge Content in SiGe Crystal]

Расстояние от затравки, мм	Номер точки	Концентрация Ge, %
<i>Край образца</i>		
0,1	LS 4(1)	5,28
0,5	LS 4(2)	5,42
0,9	LS 4(3)	5,56
1,3	LS 4(4)	5,73
1,5	LS 4(5)	5,71
<i>Середина образца</i>		
0,5	LS 3(5)	5,44
7,3	LS 7(1)	7,96
7,6	LS 7(2)	8,19
7,9	LS 7(3)	8,26
8,2	LS 7(4)	8,56
8,5	LS 7(5)	8,73
8,8	LS 7(6)	8,63
9,1	LS 7(7)	9,15
9,4	LS 7(8)	9,54
9,7	LS 7(9)	8,81
10,0	LS 7(10)	10,07

Результаты и их обсуждение

Измеренные данные по концентрации Ge в некоторых точках на продольном разрезе образца представлены в табл. 2, а также в графическом виде на рис. 3, б вдоль оси (серая линия) и перпендикулярно ей (черная линия) на расстоянии в 1,5 мм от границы между затравкой и выросшим кристаллом.

**Продольная сегрегация.** Для обеспечения постоянного содержания германия вдоль оси кристалла необходимо, чтобы эффективный коэффициент сегрегации был равен 1. То есть концентрация самого германия  $C_1$  в слое расплава под ОТФ–нагревателем, из которого растет кристалл, была бы связана с его концентрацией  $C_s$  в растущем кристалле соотношением  $C_s = C_1k_0$ . Содержание германия в питающем стержне  $C_2$  составляло 20 % (ат.). Значит, для получения однородного по длине кристалла необходимо в слое расплава под ОТФ–нагревателем обеспечить концентрацию  $C_1 = 47$  % (ат.), например, подготовив и разместив в зазоре между затравкой и ОТФ–нагревателем таблетку с таким содержанием германия. При ее отсутствии зазор целиком заполнил питающий расплав с той же концентрацией  $C_2$  питающего стержня. В результате, если исключить из рассмотрения небольшую переходную зону непосредственно вблизи затравки из чистого крем-

Рис. 3. Кристалл Si–Ge (а), EDX линейное сканирование (серая горизонтальная линия) вдоль выросшего кристалла (б) и IC–микрофотография области вблизи затравки Si (в). Черная вертикальная линия соответствует измерению Ge поперек кристалла для  $z = 1,5$  мм, точки 1 на краю и 3 на оси кристалла принадлежат одной и той же полосе роста; LS — точки в местах замеров

Fig. 3. (a) Si–Ge Crystal, (b) EDX Linear Scanning (gray line) along the As–Grown Crystal and (c) IC Micrograph near the Si Seed:  
Black line: Ge measurements across the crystal for  $z = 1,5$  mm, points 1 at the edge and 3 on the crystal axis correspond to the same growth band; LS are measurement points

ния, начальная концентрация (см. рис. 3, б) германия в выросшем кристалле  $C_s(t_0)$  составила 7 %. Измеренная величина практически точно соответствует расчетной, имея в виду, что для германия в этой области концентраций  $k_0 = 0,35$ .

Для описания продольного распределения второй компоненты при росте из тонкого слоя расплава можно воспользоваться соотношением, которое было выведено авторами работы [21] для расчета распределения примеси Sb и Ga при росте монокристалла Ge с использованием погруженного нагревателя:

$$C_z(z) = C_s(t_0) + [C_2 - k_0 C_1(t_0)] \left\{ \frac{1 - \exp[-k_0(z - z_0)]}{h} \right\}. \quad (1)$$

В соответствии с данным соотношением концентрация  $C_s(z)$  в произвольной точке с координатой  $z$  выросшего кристалла может быть найдена, если известны содержание примеси в кристалле в точке  $z_0$  в начальный момент времени  $t_0$ , а также толщина слоя расплава  $h$  под ОТФ-нагревателем.

Кривая 2 на рис. 4, построенная для постоянного значения  $h = 6$  мм, в целом хорошо описывает характер изменения Ge в образце. Но лучшего совпадения удастся добиться, если в расчетах учесть изменения  $h$  в процессе кристаллизации, т. е. использовать в расчетах фактические данные по толщине слоя расплава (см. табл. 2). Полученный результат отражает тот факт, что величина  $h$  увеличивалась первые 10 мин, после чего поддерживалась постоянной в течение 30 мин. Как результат — небольшая стагнация в динамике увеличения концентрации на участке от 3 до 10 мм. Теоретически найденная зависимость в изменении концентрации германия (см. рис. 4, кривая 3) по сравнению с кривой 2 демонстрирует явный рост Ge в слитке по мере быстрого уменьшения толщины слоя расплава, начавшегося ближе к концу цикла кристаллизации. При анализе

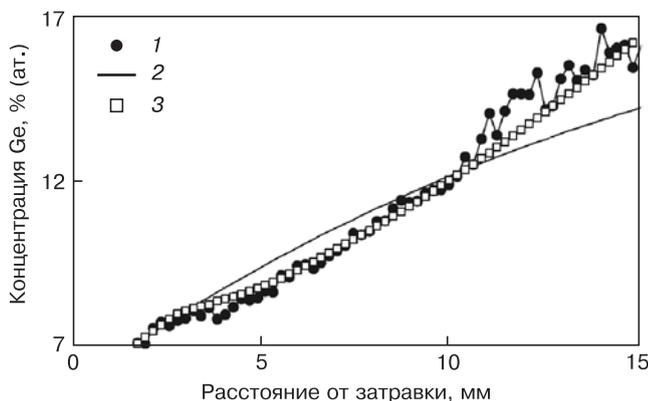


Рис. 4. Продольное распределение Ge в кристалле Si—Ge: 1 — экспериментальные данные; 2 — расчет по соотношению (1); 3 — расчет с учетом изменения толщины слоя расплава  $h$  во время кристаллизации  
 Fig. 4. Longitudinal Ge Distribution in the Si—Ge Crystal: (1) Experimental Data, (2) Calculation Using Eq. (1), (3) Calculation with Allowance for Change in Melt Layer Thickness  $h$  during Crystallization

ограничились рассмотрением изменения концентрации Ge областью первых 15 мм выросшего кристалла. В последующем скорость кристаллизации выросла (при завершении ростового цикла на несколько порядков), поэтому применение соотношения (1) в этих условиях становится невозможным.

Кривая 2 на рис. 4, построенная за пределами указанной области, показывает, что переходной процесс заканчивается при  $z \sim 35$  мм. Таким образом, при выбранной технике эксперимента, чтобы получить пластину из сплава SiGe, однородную по длине, первые 30—40 мм придется отрезать. Или необходимо в самом начале ростового эксперимента обеспечивать концентрацию Ge в расплаве под ОТФ-нагревателем, в зависимости от желаемого состава твердого раствора, в соответствии с соотношением  $C_1 = C_2/k_0$ .

**Поперечная сегрегация.** Радиальная сегрегация Ge в слитке невелика. Как можно видеть из рис. 5, концентрация германия, измеренная поперек кристалла для двух координат  $z = 1,5$  и 5 мм, лежит в пределах 3—6 %, если при рассмотрении левой части образца не учитывать самую крайнюю точку А на кривой 1, заметно выпадающую из измеренных данных для  $z = 1,5$  мм. Такой подход вполне обоснован, так как эта точка находится за пределами монокристаллической части слитка, и сегрегация в поликристаллической области может существенно отличаться. Более того, если привязывать значения измеренных данных не к радиусу кристалла (для фиксированной координаты  $z$ ), а к кривой, повторяющей форму фазовой границы, то данные по содержанию Ge окажутся близкими. Эти кривые хорошо декорируются полосами роста, появление которых связано с легированием загрузки бором. Их легко увидеть на рис. 3, б. В частности, одна из них начи-

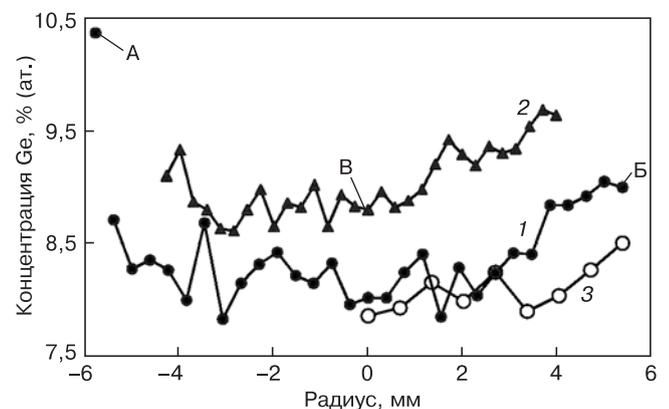


Рис. 5. Поперечное распределение Ge в кристалле Si—Ge: 1 — 1,5 мм от начала роста кристалла; 2 — 5,0 мм; 3 — учет кривизны фронта кристаллизации; А — выпадающая точка на кривой 1; Б, В — точки принадлежащие одной и той же полосе роста на краю и в центре кристалла соответственно (на рис. 3 показаны как точки 1 и 2)  
 Fig. 5. Transverse Ge Distribution in the Si—Ge Crystal: (1) 1.5 mm from Growth Start Point, (2) 5.0 mm from Growth Start Point, (3) Crystallization Front Curvature Allowance, (A) Outlier in Curve 1, (B) and (C) Points Belonging to the Same Growth Band at the Edge and in the Center of the Crystal, Respectively (Shown as Points 1 and 2 in Fig. 3)

нается на краю кристалла, принадлежит поперечной зеленой линии с  $z = 1,5$  мм, проходя через точку 1. Осевую линию кристалла эта полоса пересекает в точку 3, т. е. уже при  $z = 5$  мм. Если теперь сравнить соответствующие значения концентраций в точках Б и В на кривых 1 и 2, принадлежащих  $z = 1,5$  и 5 мм на рис. 5 соответственно, то они окажутся практически на одном уровне, что предсказывалось ранее численными расчетами [17]. Сказанное подтверждается результатами рентгеновского микроанализа (см. табл. 2). Так, например, концентрация в точках LS 3(5) и LS 4(2), показанных на рис. 3, в, которые принадлежат разным радиусам, но лежат на одном и том же расстоянии от границы подплавления затравки, отличается всего на 0,02 %.

Реконструированная кривая 3 на рис. 5 построена так, что данные на периферии начинаются с точки 1 при  $z = 1,5$  мм, затем данные берут вдоль фронта кристаллизации (вдоль полосы роста) и доходят до значения в центре кристалла при  $z = 5$  мм. Таким образом, можно предположить, что если бы форма фазовой границы правой половины образца была бы в достаточной мере плоской (по крайней мере не хуже, чем на левой стороне), то в радиальном направлении кристалл был бы вполне однороден.

### Заключение

Осуществлена первая попытка вырастить однородный монокристалл SiGe модифицированным методом плавающей зоны в печи бестигельной зонной плавки с радиационным нагревом. Опираясь на визуальные и оптические исследования, а также данные измерений физических характеристик образца, можно сделать вывод о том, что метод пригоден для выращивания монокристаллов. Наличие поликристаллических областей в образце связано с их возникновением при начальном формировании кристалла без подплавления боковой части кремниевого стержня, использованного в качестве затравки.

Распределение германия как вдоль оси выросшего кристалла, так и в радиальном направлении соответствует закономерностям тепло- и массопереноса при росте из тонкого слоя расплава в присутствии погруженного нагревателя. Для улучшения качества материала дальнейшая работа будет проводиться в двух направлениях. С целью обеспечения постоянных тепловых условий на фронте кристаллизации в течение всего ростового цикла и, следовательно, поддержания постоянной толщины слоя расплава, из которого растет кристалл, предполагается доработать конструкцию ОТФ-нагревателя. В частности, в донной части корпуса будет размещен нагревательный элемент, чтобы была возможность управлять температурой доньшка погруженного нагревателя, т. е. поддерживать на фазовой границе температуру кристаллизации, соответствующую заданной концентрации второй компоненты в сплаве. Другое на-

правление связано с дополнительной проработкой способа подачи питающего материала сверху над нагревателем (по мере роста кристалла) и снизу перед началом кристаллизации.

### Библиографический список

1. **Abrosimov, N. V.** Growth and properties of  $Ge_{1-x}Si_x$  mosaic single crystals for  $\gamma$ -ray lens application / N. V. Abrosimov, A. Lüdge, H. Riemann, V. N. Kurlov, D. Borissova, V. Klemm, P. Bastie, B. Hamelein, R. K. Smithe // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 275 – P. 495–500.
2. **Abrosimov, N. V.** Automated control of Czochralski and shaped crystal growth processes using weighing techniques / N. V. Abrosimov, V. N. Kurlov, S. N. Rossolenko // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* – 2003. – P. 1–57.
3. **Cröll, A.** Detached Bridgman growth of germanium–silicon crystals under microgravity / A. Cröll, A. Mitric, A. Senchenkov // *Abs. in ICASP-2.* – Seggau (Austria), 2008.
4. **Campbell, T. A.** Float–zone growth of  $Ge_{1-x}Si_x$  ( $x < 10$  at.%) single crystals: Influence of thermocapillary and solutocapillary convection / T. A. Campbell, M. Schweizer, P. Dold, A. Cröll, K. W. Benz // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V. 226. – P. 231–239.
5. **Usami, N.** Floating zone growth of Si–rich SiGe bulk crystal using pre–synthesized SiGe feed rod with uniform composition / N. Usami, M. Kitamura, K. Obara, Y. Nose, T. Shishido, K. Nakajima // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 284. – P. 57–64.
6. **Kyazimova, V. K.** Distribution of aluminum and indium impurities in crystals of Ge–Si solid solutions grown from the melt / V. K. Kyazimova, Z. M. Zeynalov, Z. M. Zakhrebekova, G. Kh. Azhdarov // *Crystallography Reports.* – 2006. – V. 51. – P. S192–S195.
7. **Nakajima, K.** Growth of InGaAs and SiGe homogeneous bulk crystals which have complete miscibility in the phase diagrams / K. Nakajima, Y. Azuma, N. Usami, G. Sazaki, T. Ujihara, K. Fujiwara, T. Shishido // *Int. J. Mater. and Product Technol.* – 2005. – V. 22, N 1/2/3. – P. 185–212.
8. **Kinoshita, K.** Homogeneous SiGe crystal growth in microgravity by the travelling liquidus–zone method / K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, H. Miyata, R. Tanaka, T. Sone, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Shibayama, Y. Kubota, T. Shimaoka, Y. Warashina, K. Sakata, M. Takayanagi, S. Yoda // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2011. – V. 327. – P. 012017. DOI: 10.1088/1742–6596/327/1/012017.
9. **Kinoshita, K.** Growth of a  $Si_{0.50}Ge_{0.50}$  crystal by the traveling liquidus–zone (TLZ) method in microgravity / K. Kinoshita, Y. Arai, Y. Inatomi, H. Miyata, R. Tanaka, J. Yoshikawa, T. Kihara, H. Tomioka, H. Shibayama, Y. Kubota, Y. Warashina, Y. Sasaki, Y. Ishizuka, Y. Harada, S. Wada, C. Harada, T. Ito, M. Takayanagi, S. Yoda // *J. Cryst. Growth.* – 2014. – V. 388. – P. 12–16.
10. **Ostrogorsky, A. G.** Single–crystal growth by the submerged heater method / A. G. Ostrogorsky // *Meas. Sci. Technol.* – 1990. – V. 1. – P. 463–464.
11. **Golyshev, V. D.** A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determination thermal conditions / V. D. Golyshev, M. A. Gonik // *Cryst. Prop. and Preparation.* – 1991. – V. 36–38. – P. 623.
12. **Gonik, M. A.** Silicon crystal growth by the modified FZ technique / M. A. Gonik, A. Cröll // *CrystEngComm.* – 2013. – V. 15(12). – P. 2287–2293. DOI: 10.1039/c2ce26480c
13. **Marin, C.** Growth of Ga–doped  $Ge_{0.98}Si_{0.02}$  by vertical Bridgman with a baffle / C. Marin, A. G. Ostrogorsky // *J. Cryst. Growth.* – 2000. – V. 211. – P. 378.
14. **Гоник, М.А.** Влияние условий кристаллизации на однородность состава монокристаллов CdZnTe / М. А. Гоник, М. М. Гоник, А. С. Томсон // *Неорган. материалы.* – 2009. – Т. 45, № 10. – С. 1182–1191.
15. **Dutta, P. S.** Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb / P. S. Dutta, A. G. Ostrogorsky // *J. Cryst. Growth.* – 1998. – V. 191. – P. 904–908.
16. **Ostrogorsky, A. G.** Diffusion–controlled distribution of solute in Sn–1% Bi specimens solidified by the submerged heater method / A. G. Ostrogorsky, F. Mosel, M. T. Schmidt // *J. Cryst. Growth.* – 1991. – V. 109, iss. 4. – P. 950–954.
17. **Гоник, М.А.** Управление формой фронта кристаллизации по модели / М. А. Гоник, М. М. Гоник, Д. Циуляну // *Тез. докл. XIV Нац. конф. по росту кристаллов.* – М., 2010. – С. 98.
18. **Гоник, М. А.** К возможности выращивания объемных кристаллов Si–Ge методом ОТФ / М. А. Гоник, А. Cröll // *Изв. вузов. Материалы электрон. техники.* – 2013. – № 3. – С. 12–19.

19. **Gonik, M. A.** Potential for growth of Si–Ge bulk crystals by modified FZ technique / M. A. Gonik // *J. Cryst. Growth.* – 2014. – V. 385. – P. 38–43. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.057

20. **Wagner, A. C.** Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x ≥ 0.2) crystal growth in absence of a crucible / A. C. Wagner, A. Croell, M. Gonik, S. Binetti, H. Hillebrecht // *J. Cryst. Growth.* – 2014. – V. 401. – P. 762–766. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.065>

21. **Марченко, М. П.** Численное и экспериментальное исследование особенностей тепломассопереноса в процессе выращивания германия ОТФ методом / М. П. Марченко, В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, И. В. Фрязинов // Тр. конф. по росту монокристаллов и проблемам прочности, тепло- и массопереноса. – Обнинск, 2000. – С. 125–134.

Статья поступила в редакцию 21 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics.* 2014, vol. 17, no. 4, pp. 246–251.

### Ge Distribution in Si<sub>0.9</sub>Ge<sub>0.1</sub> Alloy Ingot Grown from Thin Melt Layer

**Michael Gonik**<sup>1</sup> — Cand. Sci. (Eng.), Director ( michael.a.gonik@gmail.com); **Arne Cröll**<sup>2</sup> — Prof. Dr. rer. nat., Dipl.–Min., Director of Institute; **Amalia Christina Wagner**<sup>3</sup> — PhD, student.

<sup>1</sup>*Centre for Material Researches «Photon»,  
10 Cheska Lipa Str., Aleksandrov, Vladimir Region, 601655 Russia*

<sup>2</sup>*Institute für Geosciences of University of Freiburg,  
Hermann–Herder–Straße 5, 79104 Freiburg, Germany*

<sup>3</sup>*Institute für Inorganic and Analytical Chemistry,  
Albertstraße 21, D–79104 Freiburg, Germany*

**Abstract.** We studied experimentally and theoretically the possibility to obtain a uniform single crystal of SiGe alloy enriched at the Si side. The content of the second component in a crystal 15 mm in diameter and 40 mm in length grown by the modified floating zone technique from the charge of 79.8 at. % Si and 20 at. % Ge composition with 0.2% B admixture has been investigated using selected area X-ray analysis in different points and in line scanning mode along and across the crystal axis. The longitudinal changes in the germanium concentration of proved to be well described by the analytical equation previously derived for conditions of Sb (Ga) doped Ge growth from a thin melt layer in the presence of a heater submerged into the melt. For a more accurate description of the experimental data we made allowance for the change in the melt layer thickness between the growing crystal and the bottom of the submerged heater. The lateral distribution of the second component, not exceeding 5% over a diameter of the crystal, can be significantly improved by reducing the curvature of the phase interface during the growth.

**Keywords:** setup and modified floating zone technique of crystal growth, submerged into the melt heater, silicon, alloy with germanium, X-ray microanalysis, crystal homogeneity.

### References

1. Abrosimov N. V., Lüdge A., Riemann H., Kurlov V. N., Borisova D., Klemm V., Bastie P., Hamelin B., Smither R. K. Growth and properties of Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> mosaic single crystals for γ-ray lens application. *J. Cryst. Growth.* 2005, vol. 275, pp. 495–500.
2. Abrosimov N. V., Kurlov V. N., Rossolenko S. N. Automated control of Czochralski and shaped crystal growth processes using weighing techniques. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* 2003, pp. 1–57.
3. Croell A., Mitric A., Senchenkov A. Detached Bridgman Growth of Germanium–Silicon crystals under microgravity. *Abstracts in ICASP–2, Seggau (Austria),* 2008.
4. Campbell T. A., Schweizer M., Dold P., Cröll A., Benz K. W. Float–zone growth of Ge<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x < 10 at.%) single crystals: Influence of thermocapillary and solutocapillary convection. *J. Cryst. Growth.* 2001, vol. 226, pp. 231–239.
5. Usami N., Kitamura M., Obara K., Nose Y., Shishido T., Nakajima K. Floating zone growth of Si–rich SiGe bulk crystal using pre–synthesized SiGe feed rod with uniform composition. *J. Cryst. Growth.* 2005, vol. 284, pp. 57–64.
6. Kyazimova V. K., Zeynalov Z. M., Zakhrebekova Z. M., Azhdarov G. Kh. Distribution of aluminum and indium impurities in crystals of Ge–Si solid solutions grown from the melt. *Crystallography Reports.* 2006, vol. 51, pp. S192–S195.
7. Nakajima K., Azuma Y., Usami N., Sasaki G., Ujihara T., Fujiwara K., Shishido T. Growth of InGaAs and SiGe homogeneous

bulk crystals which have complete miscibility in the phase diagrams. *Int. J. Materials and Product Technology.* 2005, vol. 22, no. 1/2/3, pp. 185–212.

8. Kinoshita K., Arai Y., Inatomi Y., Miyata H., Tanaka R., Sone T., Yoshikawa J., Kihara T., Shibayama H., Kubota Y., Shimaoka T., Warashina Y., Sakata K., Takayanagi M., Yoda S. Homogeneous SiGe crystal growth in microgravity by the travelling liquidus–zone method. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011, vol. 327, p. 12017. DOI:10.1088/1742–6596/327/1/012017.

9. Kinoshita K., Arai Y., Inatomi Y., Miyata H., Tanaka R., Yoshikawa J., Kihara T., Tomioka H., Shibayama H., Kubota Y., Warashina Y., Sasaki Y., Ishizuka Y., Harada Y., Wada S., Harada C., Ito T., Takayanagi M., Yoda S. Growth of a Si<sub>0.50</sub>Ge<sub>0.50</sub> crystal by the traveling liquidus–zone (TLZ) method in microgravity. *J. Cryst. Growth.* 2014, vol. 388, pp. 12–16.

10. Ostrogorsky A. G. Single–crystal growth by the submerged heater method. *Meas. Sci. Technol.* 1990, vol. 1, pp. 463–464.

11. Golyshev V. D., Gonik M. A. A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determination thermal conditions. *Cryst. Prop. and Preparation.* 1991, vol. 36–38, p. 623.

12. Gonik M. A., Cröll A. Silicon crystal growth by the modified FZ technique. *CrystEngComm.* 2013, vol. 15(12), pp. 2287–2293. DOI: 10.1039/c2ce26480c

13. Marin C., Ostrogorsky A. G. Growth of Ga–doped Ge<sub>0.98</sub>Si<sub>0.02</sub> by vertical Bridgman with a baffle. *J. Cryst. Growth.* 2000, vol. 211, p. 378.

14. Gonik M. A., Gonik M. M., Tomson A. S. Influence of growth conditions on the composition uniformity of CdZnTe crystals. *Neorganicheskie materialy = Inorganic materials.* 2009, vol. 45, no. 10, pp. 1182–1191. (In Russ.)

15. Dutta P. S., Ostrogorsky A. G. Nearly diffusion controlled segregation of tellurium in GaSb. *J. Cryst. Growth.* 1998, vol. 191, pp. 904–908.

16. Ostrogorsky A. G., Mosel F., Schmidt M. T. Diffusion–controlled distribution of solute in Sn–1% Bi specimens solidified by the submerged heater method. *J. Cryst. Growth.* 1991, vol. 109, pp. 950–954.

17. Gonik M. A., Gonik M. M., Tsiulyanu D. Upravlenie formoi fronta kristallizatsii po modeli [Control of the crystallization front shape on the basis of the model]. *XIV Natsionalnaya konferentsia po rostu kristallov = XIV National Conference on Crystal growth.* Moscow, 2010. P. 98. (In Russ.)

18. Gonik M. A., Cröll A. Si–Ge crystal growth by AHP method. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of electronic technology,* 2013, no. 3, pp. 12–19. (In Russ.)

19. Gonik M. A. Potential for growth of Si–Ge bulk crystals by modified FZ technique. *J. Cryst. Growth.* 2014, vol. 385, pp. 38–43. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.04.057

20. Wagner A. C., Croell A., Gonik M., Binetti S., Hillebrecht H. Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x ≥ 0.2) crystal growth in absence of a crucible. *J. Cryst. Growth.* 2014, vol. 401, pp. 762–766. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.11.065>

21. Marchenko M. P., Golyshev V. D., Gonik M. A., Fryazinov I. V. Chislennoe i eksperimental'noe issledovanie osobennosti teplomassopere-nosa v protsesse vyrashchivaniya germaniya OTF metodom [Numerical and experimental study of features of the heat and mass transfer in Ge crystal growth by AHP method]. *Proc. of Int. Conf. on Single crystal growth and heat & mass transfer.* Obninsk, 2000. Pp. 125–134. (In Russ.)

Received August 21, 2014